



# TRAVERSINE FERROVIARIE DISMESSE TRATTATE CON CREOSOTO

RELAZIONE

## **AUTORI**

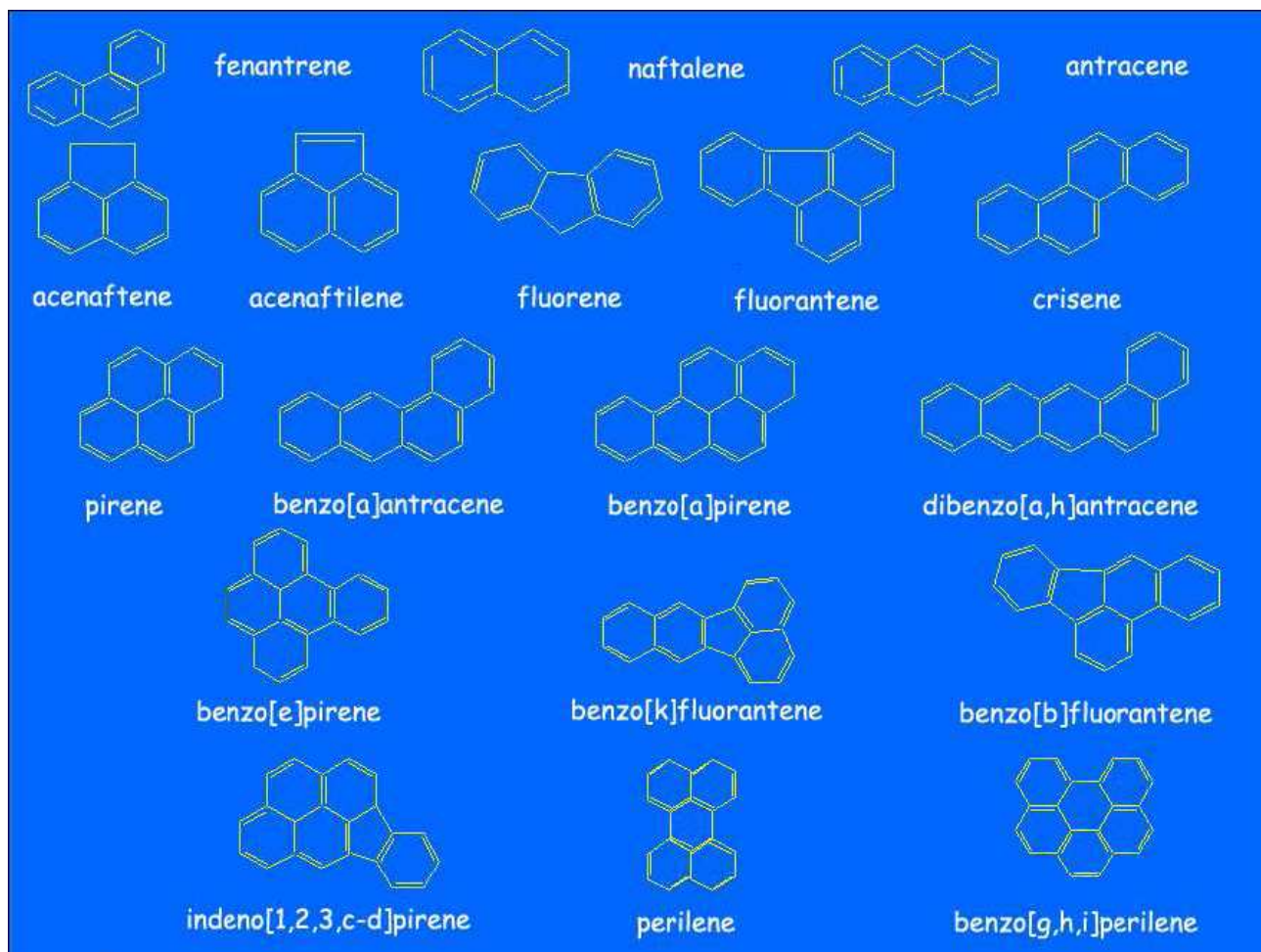
**Dott. Domenico Gramegna**  
**Responsabile U.O.C. Acqua e Suolo**  
**CHIMICO**  
**ARPA PUGLIA**

**Dott. ssa Francesca Di Gioia**  
**BIOLOGA**  
**ARPA PUGLIA**

## SOMMARIO

|  |    |
|--|----|
| Caratteristiche chimico fisiche degli Idrocarburi policiclici aromatici (IPA)..... | 4  |
| Reattività chimica e valutazioni di genotossicità e cancerogenicità.....           | 7  |
| Principali fonti e vie di contaminazione.....                                      | 9  |
| Principali fonti degli IPA.....  | 9  |
| Gli IPA come inquinanti atmosferici.....   | 9  |
| Gli IPA come inquinanti acquatici.....   | 9  |
| Gli IPA negli alimenti.....  | 10 |
| Analisi di rischio sanitario-ambientale.....                                       | 12 |
| Cenni storico-normativi.....   | 12 |
| Concetti di Rischio.....   | 12 |
| Concetti di Analisi di Rischio sanitario.....                                      | 13 |
| Specifiche per l'analisi di rischio sanitario sito-specifica (AdR).....            | 13 |
| Percorso dell'analisi di rischio.....  | 14 |
| La sorgente di contaminazione.....   | 16 |
| I percorsi di migrazione degli inquinanti attraverso le matrici ambientali.....    | 18 |
| I bersagli o recettori della contaminazione nel sito o nel suo intorno.....        | 20 |
| Esempio di Applicazione dell'analisi di rischio al caso specifico.....             | 21 |
| Procedura per la valutazione del rischio per inalazione di aria contaminata.....   | 21 |
| Raccolta e selezione dati con successiva elaborazione statistica.....              | 21 |
| Stima dell'Intake medio giornaliero (ADD/LADD).....                                | 23 |
| Criteri di tollerabilità del rischio – Valutazioni finali.....                     | 26 |
| Valutazioni del bioaccumulo di IPA nei vegetali.....                               | 28 |
| Gli IPA.....   | 28 |
| Relazioni tra IPA e vegetali.....  | 28 |
| Bioaccumulo e Biomonitoraggio.....   | 30 |
| Assunzione degli IPA nell'uomo.....  | 31 |
| Il meccanismo di cancerogenesi degli IPA.....                                      | 32 |
| Evidenze ratificate dalla Commissione Europea.....                                 | 33 |
| Valutazione critica di esiti analitici.....  | 36 |
| Bibliografia.....  | 38 |

## Caratteristiche chimico fisiche degli Idrocarburi policiclici aromatici (IPA)



Gli *idrocarburi policiclici aromatici* sono idrocarburi costituiti da due o più anelli benzenici uniti fra loro, in un'unica struttura piana, attraverso coppie di atomi di carbonio condivisi fra anelli adiacenti.

Il *naftalene*, il più semplice degli idrocarburi policiclici aromatici è costituito da due anelli benzenici condensati e può essere preso ad esempio per comprendere il comportamento chimico degli IPA. Strutturalmente il naftalene si può considerare derivante dalla fusione di due molecole di benzene.

La struttura molecolare del naftalene è planare, ciclica, formata da una sequenza di atomi di C ibridati  $sp^2$ , ciascuno con un orbitale pz semioccupato. Il naftalene possiede un totale di 10 elettroni p, rispettando la regola di Hückel che definisce i composti aromatici in base al numero di elettroni del sistema coniugato. Queste caratteristiche definiscono il composto come aromatico.

Le caratteristiche chimico-fisiche del naftalene sono quelle tipiche dei composti aromatici.

Nonostante l'elevato grado di insaturazione, il sistema dà reazioni di sostituzione elettrofila aromatica e molto difficilmente reazioni di addizione. Il sistema presenta una elevata stabilità termodinamica (61 kcal/mole), dovuta appunto alle sue caratteristiche di aromaticità. Questo valore è però inferiore al

doppio della energia di risonanza del benzene ( $36 \times 2 = 72$  Kcal/mole). Le caratteristiche di aromaticità del naftalene sono, pertanto, meno “ideali” di quelle del benzene.

Fra gli idrocarburi policiclici con tre anelli aromatici l’antracene ha energia di risonanza 84 Kcal/mol e il fenantrene ha energia di risonanza 92 Kcal/mol

Esistono due modi per fondere un terzo anello benzenico ai due atomi di carbonio del naftalene: uno comporta una disposizione lineare degli anelli (antracene), mentre l’altro determina una disposizione ramificata (fenantrene). All’aumentare del numero di anelli benzenici impiegati aumenta il numero dei possibili composti:

| n.ro anelli benzenici | n.ro di idrocarburi possibili |
|-----------------------|-------------------------------|
| 5                     | 22                            |
| 6                     | 88                            |
| 7                     | 333                           |
| 8                     | 1448                          |

Ovviamente non tutti questi composti sono presenti nell’ambiente in quantità rilevanti, o comunque tali da poter essere considerati degli inquinanti.

L’EPA (Environmental Protection Agency) ha inserito nella lista dei “*priority pollutants*” 16 idrocarburi policiclici aromatici, più il Benzo[*e*]pirene. La lista completa delle specie su cui è posta l’attenzione per gli studi epidemiologici ed ambientali è dunque la seguente:

|                                |
|--------------------------------|
| Naftalene                      |
| Antracene                      |
| Fenantrene                     |
| Acenaftene                     |
| Acenaftilene                   |
| Fluorene                       |
| Fluorantene                    |
| Pirene                         |
| Crisene                        |
| Benzo[ <i>a</i> ]antracene     |
| Benzo[ <i>a</i> ]pirene        |
| Dibenzo[ <i>a,h</i> ]antracene |
| Benzo[ <i>e</i> ]pirene        |
| Benzo[ <i>k</i> ]fluorantene   |
| Benzo[ <i>b</i> ]fluorantene   |
| Indeno[ <i>1,2,3cd</i> ]pirene |
| Benzo[ <i>g,h,i</i> ]perilene  |

Gli IPA sono solidi a temperatura ambiente ed hanno punti di ebollizione e di fusione elevati. La tensione di vapore di tali composti è generalmente bassa, ed inversamente proporzionale al numero di anelli contenuti. Gli IPA sono poco solubili o del tutto insolubili in acqua, quindi altamente lipofili. La solubilità diminuisce all’aumentare del peso molecolare.

Una misura della lipofilità delle molecole è data dal *coefficiente di ripartizione acqua/n-ottanolo* (*Kow*), che esprime la capacità di accumulo dei composti in “fasi” apolari, quali ad esempio i tessuti lipidici degli organismi:

$$Kow = [S]_{\text{ottanolo}} / [S]_{\text{acqua}}$$

con  $[S]$  = concentrazione della sostanza, S espressa in molarità o ppm. Più spesso si usa il *log Kow*.

L'EPA afferma che i composti per i quali log Kow è maggiore di 3.5 devono essere considerati potenzialmente pericolosi per l'ambiente

Gli IPA con più di quattro anelli si trovano nell'ambiente generalmente legati a sostanze particolari. La struttura molecolare ne determina la stabilità, in genere la struttura lineare è la meno stabile.

Il fattore di bioconcentrazione è il parametro che determina l'accumulo di una sostanza nella "fase" biotica ed è espresso dal *fattore di bioconcentrazione (BCF biological concentration factor)* dato dal seguente rapporto:

$$BCF = C_f/C_w$$

dove  $C_f$  e  $C_w$  rappresentano le concentrazioni di una determinata sostanza nel tessuto dell'organismo e nell'acqua in cui vive.

Nella tabella seguente si riassumono alcune caratteristiche chimico fisiche degli IPA.

|                          | Solub. in Acqua(mmol/l)                | Press. di Vap.(Pa, 25°C)               | Log Kow (a 25°C) |
|--------------------------|--|--|------------------|
| 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             |
| <b>Benzo[a]antracene</b> | <b><math>1.3 \times 10^{-5}</math></b> | <b><math>7.3 \times 10^{-6}</math></b> | <b>5.91</b>      |
| 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[e]pirene           | -                                      | -                                      | -                |
| Benzo[k]fluorantene      | -                                      | -                                      | -                |
| Indeno[1,2,3cd]pirene    | -                                      | -                                      | 6.584            |
| Benzo[g,h,I]perilene     | $2 \times 10^{-5}$                     | $6 \times 10^{-8}$                     | -                |

Il Benzo[a]antracene pur essendo considerato potenzialmente pericoloso per l'ambiente avendo log Kow di 5,91 (>3,5) ha scarsissima solubilità in acqua e bassa tensione di vapore quindi, in generale una tendenza quasi nulla a disperdersi nell'ambiente.

## Reattività chimica e valutazioni di genotossicità e cancerogenicità

Contrariamente a ciò che accade per il benzene, in cui tutti i sei atomi di carbonio hanno identica reattività, negli idrocarburi policiclici aromatici le posizioni hanno differente reattività sia nella reazione di sostituzione elettrofila aromatica, sia nelle reazioni di ossidazione e di riduzione. La differenza di reattività delle varie posizioni aumenta all'aumentare del numero di anelli. In particolare, si rileva che le posizioni relative degli anelli condensati degli IPA svolgono un ruolo importante nel determinarne il livello di potenzialità cancerogena negli animali da esperimento.

Nella tabella di seguito vengono riassunte le valutazioni di genotossicità e di cancerogenicità degli IPA.

| Specie di IPA          | Numero CAS   | Genotossicità<br>SCS 2002 | Cancerogenesi   |      |        |
|------------------------|--------------|---------------------------|-----------------|------|--------|
|                        |              |                           | IPCS1998        | IARC | CE     |
| Acenaftene             | (83-32-9)    | dati inadeguati           | evid. equivoca  |      |        |
| Acenaftilene           | (208-96-8)   | dati inadeguati           | dati inadeguati |      |        |
| Antantrene             | (191-26-4)   | evidenza limitata         | positivo        |      |        |
| Antracene              | (120-12-7)   | non genotossico           | negativo        |      |        |
| Benzo[a]antracene      | (56-55-3)    | genotossico               | positivo        | 2A   | cat. 2 |
| Benzo[c]fenantrene     | (195-19-7)   | evidenza limitata         | positivo?       | 3    |        |
| Benzo[b]fluorantene    | (205-99-2)   | genotossico               | positivo        | 2B   | cat. 2 |
| Benzo[j]fluorantene    | (205-82-3)   | genotossico               | positivo        | 2B   | cat. 2 |
| Benzo[k]fluorantene    | (207-08-9)   | genotossico               | positivo        | 2B   | cat. 2 |
| Benzo[ghi]fluorantene  | (203-12-3)   | evidenza limitata         | negativo?       |      |        |
| Benzo[a]fluorene       | (238-84-6)   | prob. no genotossico      | evid. equivoca  |      |        |
| Benzo[b]fluorene       | (243-17-4)   | dati inadeguati           | evid. equivoca  |      |        |
| Benzo[ghi]perilene     | (191-24-2)   | genotossico               | negativo?       | 3    |        |
| Benzo[a]pirene         | (50-32-8)    | genotossico               | positivo        | 2A   | cat. 2 |
| Benzo[e]pirene         | (192-97-2)   | evidenza equivoca         | evid. equivoca  |      | cat 2  |
| Ciclopenta[cd]pirene   | (27208-37-3) | genotossico               | positivo        | 3    |        |
| Coronene               | (191-07-1)   | dati inadeguati           | evid. equivoca  |      |        |
| Crisene                | (218-01-9)   | genotossico               | positivo        | 3    | cat. 2 |
| Dibenz[a,h]antracene   | (53-70-3)    | genotossico               | positivo        | 2A   | cat. 2 |
| Dibenzo[a,e]pirene     | (192-65-4)   | genotossico               | positivo        | 2B   |        |
| Dibenzo[a,h]pirene     | (189-64-0)   | genotossico               | positivo        | 2B   |        |
| Dibenzo[a,i]pirene     | (189-55-9)   | genotossico               | positivo        | 2B   |        |
| Dibenzo[a,l]pirene     | (191-30-0)   | genotossico               | positivo        | 2B   |        |
| Fenantrene             | (85-01-8)    | evidenza equivoca         | evid. equivoca  | 3    |        |
| Fluorantene            | (206-44-0)   | evidenza equivoca         | positivo?       |      |        |
| Fluorene               | (86-73-7)    | dati inadeguati           | negativo        |      |        |
| Indeno[1,2,3-cd]pirene | (193-39-5)   | genotossico               | positivo        | 2B   |        |
| 5-Metilcrisene         | (3697-24-3)  | genotossico               | positivo        | 2B   |        |
| 1-Metilfenantrene      | (832-69-9)   | evidenza limitata         | negativo?       |      |        |
| Naftaline              | (91-20-3)    | prob. no genotossico      | evid. equivoca  |      |        |
| Perilene               | (198-55-0)   | evidenza limitata         | negativo ?      | 3    |        |
| Pirene                 | (129-00-0)   | non genotossico           | evid. equivoca  | 3    |        |
| Trifenilene            | (217-59-4)   | evidenza limitata         | negativo ?      | 3    |        |

Riassumendo le caratteristiche di cancerogenicità degli IPA otteniamo la seguente tabella:

| Agente                          | Classificazione IARC                              |
|---------------------------------|---|
| benzo[ <i>a</i> ]antracene      | 2 A: Probabile cancerogeno per l'uomo             |
| benzo[ <i>a</i> ]pirene         |   |
| dibenzo[ <i>a,h</i> ]antracene  |   |
| benzo[ <i>b</i> ]fluorantene    | 2 B: Possibile cancerogeno per l'uomo             |
| benzo[ <i>k</i> ]fluorantene    |   |
| indeno[ <i>1,2,3-cd</i> ]pirene |   |
| Antracene                       | 3: Non classificabile come cancerogeno per l'uomo |
| benzo[ <i>e</i> ]pirene         |   |
| benzo[ <i>ghi</i> ]perilene     |   |
| crisene                         |   |
| coronene                        |   |
| fenantrene                      |   |
| fluorantene; fluorene; perilene |   |
| naftalene                       |   |
| pirene                          |   |
| trifenilene                     |   |

Il benzo[*a*]pirene (BaP) è la specie più ampiamente studiata fra quelle appartenenti a questa categoria di composti dal punto di vista tossicologico e, di conseguenza è quella più frequentemente determinata nelle matrici ambientali ed alimentari. Esso viene frequentemente usato come indicatore della classe degli IPA, sia per quanto riguarda i livelli di contaminazione, sia per il rischio cancerogeno che è il rischio sanitario di gran lunga più importante associato a questa classe di sostanze. Tale scelta si basa su alcune osservazioni: la sostanziale somiglianza, almeno in termini di ordini di grandezza, tra i "profili" degli IPA rispetto al BaP vale a dire i rapporti tra le concentrazioni degli IPA e la concentrazione del BaP, osservata in campioni anche di diversa origine; la potenza cancerogena del BaP relativamente elevata rispetto agli altri.

In considerazione di quanto espresso, si giudica la soglia limite stabilita dal regolamento CE n°1881/2006 per il solo *Benzo[*a*]pirene* e pari ad 1 µg/kg negli alimenti per lattanti sufficientemente cautelativa da escludere la necessità di allarme nel caso di rilevamento di altri IPA aventi caratteristiche di tossicità inferiori al *Benzo[*a*]pirene*.



## Principali fonti e vie di contaminazione

### Principali fonti degli IPA

Le *fonti* degli IPA sono sia antropiche che naturali. Tuttavia, si può affermare che la maggior parte degli IPA presenti nell'ambiente provengano da fonti antropiche. Le sorgenti naturali sono rappresentate dalla biosintesi effettuata dalle piante e dai batteri, dagli incendi dei boschi e dalle emissioni gassose durante le eruzioni vulcaniche.

Le sorgenti antropiche sono principalmente rappresentate dalle attività industriali legate alla combustione di combustibili fossili, dagli impianti di produzione dell'energia, dall'impiego di asfalti, dagli sversamenti accidentali e non in mare, dagli effluenti domestici, dalle deposizioni atmosferiche di aerosol da combustione.

### Gli IPA come inquinanti atmosferici

Gli IPA sono comuni inquinanti dell'atmosfera e sono spesso la causa di disturbi della salute della popolazione. La concentrazione degli IPA nell'aria esterna urbana ammonta ad alcuni nanogrammi per metro cubo. Tale concentrazione può raggiungere livelli dieci volte superiori negli ambienti molto inquinati.

La concentrazione di IPA negli ambienti chiusi è dovuta al fumo del tabacco ed alla combustione del legno e del carbone.

Gli IPA contenenti quattro anelli, o un numero inferiore, in genere rimangono in forma gassosa quando vengono immessi nell'atmosfera. Dopo aver stazionato meno di 24 ore nell'aria esterna, di solito vengono degradati attraverso una sequenza di reazioni radicaliche che hanno inizio con la addizione di un radicale OH.

Al contrario dei loro analoghi inferiori, gli IPA con più di 4 anelli non permangono a lungo nell'atmosfera, ma tendono a venire adsorbiti su particelle di fuliggine o di cenere. Poiché molte particelle di fuliggine hanno dimensioni tali da essere respirate, gli IPA possono penetrare nei polmoni mediante la respirazione.

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, che 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>, sono ancora più cancerogeni degli IPA corrispondenti. Gli IPA si possono combinare con l'acido nitrico dello smog fotochimico.

### Gli IPA come inquinanti acquatici

Gli IPA rappresentano anche importanti inquinanti delle acque generati, in quantità notevole dalla produzione di distillati del catrame di carbone, come il cresoto, usato come conservante del legno.

Gli IPA derivano anche dalla fuoriuscita del petrolio dalle petroliere, dalle raffinerie, e dai punti di trivellazione del petrolio in mare aperto.

Nell'acqua potabile, il livello rappresentativo degli IPA ammonta a pochi ng/l, tanto da essere considerato una fonte trascurabile di tali composti.

A seconda della loro pressione di vapore, i composti si trovano allo stato gassoso o condensato sulla superficie di particelle. Composti a peso molecolare più basso come il naftalene, il fluorene ed il fenantrene (pressione di vapore > 10<sup>-2</sup> torr) si trovano in fase gassosa, mentre quelli a peso molecolare più alto come il benzo[*b*]perilene (pressione di vapore < 10<sup>-6</sup> torr) si trovano in fase condensata sulla superficie delle particelle.

Una volta immessi nell'atmosfera, il destino degli IPA adsorbiti sulle particelle dipende dalle reazioni che possono subire (ad es. fotodegradazioni) e dalle dimensioni delle particelle stesse.

Il meccanismo di precipitazione al suolo o in mare delle particelle, ovviamente, dipende dalle dimensioni delle stesse e dal contributo dato al fenomeno della precipitazione dai diversi agenti atmosferici. Si può avere così una "dry deposition" (precipitazione gravitazionale, diffusione) o una "wet deposition" (neve, nebbia, pioggia).

Gli IPA adsorbiti sulle particelle, tosto o tardi raggiungono la superficie terrestre, cadendo sul suolo o su un bacino acquifero, mentre gli IPA presenti in atmosfera in fase gassosa, nella zona di interfaccia aria-acqua si ripartiscono tra le due fasi secondo il coefficiente di trasferimento aria/acqua.

Il fattore responsabile della incorporazione degli IPA nei sedimenti, è la sedimentazione del materiale sospeso.

In generale, la dispersione in ambiente dipende da fattori quali la *solubilità in acqua*, la *velocità di degradazione* ed i *fenomeni di risospensione di sedimenti inquinati*.

Come visto, la solubilità in acqua decresce con il peso molecolare: composti più solubili hanno maggiore capacità di dispersione, al contrario, composti meno solubili hanno maggiore tendenza ad associarsi alle particelle sospese nell'acqua, quindi ad essere inglobati nei sedimenti.

Per determinare l'origine della presenza di IPA è utile stimare i rapporti fra le concentrazioni delle specie principali.

Così, si osserva che gli idrocarburi provenienti dal catrame sono caratterizzati da un elevato rapporto fenantrene/antracene, cosa che non si rileva nel particolato atmosferico.

L'alta concentrazione di indeno[1,2,3,cd]pirene e benzo[ghi]perilene rispetto al benzo[a]pirene, è indicativa di inquinamento da emissioni urbane per combustione.

Dalla presenza predominante di alcune specie piuttosto che di altre nelle matrici ambientali si possono dedurre informazioni importanti. Per esempio il fenantrene essendo 20 volte più solubile dell'antracene tenderà meno ad essere adsorbito sulle particelle e quindi a sedimentare. Il benzo[a]pirene è più fotoreattivo del benzo[e]pirene, perciò potrà subire con maggiore facilità un processo di fotodegradazione negli strati superficiali dell'acqua maggiormente esposti alla radiazione solare.

### **Gli IPA negli alimenti**

Negli alimenti non sottoposti a trasformazione la presenza degli IPA è essenzialmente dovuta a contaminazione ambientale causata dalla deposizione di particolato atmosferico, dall'assorbimento da suolo contaminato (riscontrato per le patate), dall'assorbimento da acque di fiume e di mare contaminate.

Sorgenti comuni negli alimenti trasformati o lavorati sono i trattamenti termici ed in particolare: la cottura alla griglia, al forno e la frittura nonché i processi di lavorazione che riguardano specialmente i processi di essiccazione, come nel caso degli oli vegetali, e i processi di affumicatura con i metodi tradizionali.

L'eventuale presenza di IPA nell'acqua potabile è generalmente dovuta alla cessione dai rivestimenti, in catrame o bitume, delle condutture di distribuzione dell'acqua stessa (WHO,1998).

Gli IPA sono, dunque, presenti in quantità ampiamente variabili pressoché in tutti gli alimenti.

Le concentrazioni dei singoli IPA variano generalmente da meno di 1 µg/kg ad alcuni µg/kg, occasionalmente fino a valori dell'ordine delle decine, e talvolta delle centinaia, di µg/kg. I livelli più alti vengono riscontrati negli alimenti grigliati, nel pesce affumicato con tecniche tradizionali, nei vegetali a foglia larga coltivati in aree esposte ad elevato inquinamento atmosferico di origine industriale o autoveicolare, nei mitili provenienti da acque inquinate in quanto crostacei e molluschi bivalvi accumulano elevate quantità di IPA per la loro incapacità a metabolizzare questa classe di sostanze. Elevate concentrazioni di IPA possono essere inoltre presenti negli oli di semi.

Si è provato a confrontare l'assunzione stimata di IPA attraverso la dieta con l'assunzione attraverso le altre due principali vie di esposizione cioè l'inalazione di aria e l'ingestione di acqua. L'assunzione globale di IPA risulta stimabile in un intervallo approssimativamente compreso tra 50 e 300 ng/persona, valore corrispondente circa al 90% dell'assunzione globale media.

Per i fumatori di sigarette, i contributi provenienti dall'ingestione di alimenti e dal fumo possono essere su ordini di grandezza simili. Ciò tuttavia, non implica in alcun modo un rischio cancerogeno confrontabile, per il diverso significato tossicologico della esposizione inalatoria e orale agli IPA, e per la presenza nel fumo di sigarette di molteplici sostanze cancerogene oltre agli stessi IPA.

A puro titolo di confronto e non per minimizzare un problema comunque esistente, si rimarca che le stime disponibili suggeriscono che l'ingestione di IPA con gli alimenti possa essere associata ad un rischio aggiuntivo di circa 10-100 casi di tumore per milione di persone, neppure lontanamente confrontabile al rischio di tumore polmonare nei fumatori, stimato in circa 1 caso su 10 fumatori (Amos *et al.*, 1999).

## Analisi di rischio sanitario-ambientale

### Cenni storico-normativi

L'analisi di rischio sanitario-ambientale è diventato lo strumento più avanzato di supporto alle decisioni nella gestione dei siti contaminati cioè interessati dall'abbandono di rifiuti o dalla presenza di oggetti che possono determinare il rilascio continuo di sostanze chimiche che contaminano il suolo.

L'analisi di rischio sanitario-ambientale viene introdotta dal DECRETO MINISTERIALE 25 ottobre 1999, n.471 "Regolamento recante criteri, procedure e modalità per la messa in sicurezza, la bonifica e il ripristino ambientale dei siti inquinati, ai sensi dell'articolo 17 del decreto legislativo 5 febbraio 1997, n. 22, e successive modificazioni e integrazioni".

L'art.5 del citato decreto recitava che qualora il progetto preliminare di bonifica dimostrasse che i valori di concentrazione limite accettabili per i terreni non potessero essere raggiunti nonostante l'applicazione, secondo i principi della normativa comunitaria, delle migliori tecnologie disponibili a costi sopportabili, il Comune o, se l'intervento riguarda un'area compresa nel territorio di più comuni, la Regione, poteva autorizzare interventi di bonifica e ripristino ambientale con misure di sicurezza, che garantivano, comunque, la tutela ambientale e sanitaria anche se i valori di concentrazione residui previsti nel sito risultavano superiori a quelli normati. Tali valori di concentrazione residui dovevano essere determinati in base ad una metodologia di analisi di rischio riconosciuta a livello internazionale che assicurasse il soddisfacimento dei requisiti indicati in un allegato del decreto.

Con la procedura di analisi di rischio poteva essere stimata la concentrazione di esposizione dei ricettori, si poteva definire il rischio posto per essi dal sito e si poteva valutare l'inaccettabilità dei valori di concentrazione residui proposti per il sito, sulla base dell'individuazione delle migliori tecnologie disponibili applicabili per il disinquinamento del sito stesso.

Con l'entrata in vigore del D. Lgs 152 o Testo Unico Ambientale nel 2006 venivano introdotte le definizioni di CSR e CSC. Le concentrazioni soglia di contaminazione (CSC) sono i livelli di contaminazione delle matrici ambientali che costituiscono valori al di sopra dei quali è necessaria la caratterizzazione del sito e l'analisi di rischio sito specifica. Le concentrazioni soglia di rischio (CSR) sono i livelli di contaminazione delle matrici ambientali, da determinare caso per caso con l'applicazione della procedura di analisi di rischio sito specifica e sulla base dei risultati del piano di caratterizzazione, il cui superamento richiede la messa in sicurezza e la bonifica. I livelli di concentrazione così definiti costituiscono i livelli di accettabilità per il sito. Con l'entrata in vigore del TUA veniva, pertanto, introdotta la procedura cosiddetta backward dell'analisi di rischio che consiste nel fissare a priori il rischio accettabile per i bersagli, nello scenario definito "modello concettuale", e stabilire con l'ausilio di software dedicati la CSR che diventa l'obiettivo di bonifica da raggiungere. Tale procedura diventa automatica nel caso in cui si verifica un superamento della CSC di una qualsiasi sostanza.

### Concetti di Rischio

Il concetto di "rischio" è sempre più spesso utilizzato in campo sanitario-ambientale, sia in contesti scientifici, sia in contesti normativi. In generale, riprendendo la definizione proposta dal rapporto UNESCO Varnes e IAEG del 1984, il **rischio (R)** è dato dal prodotto di tre fattori:

- la **probabilità (P)** che un evento potenzialmente dannoso si verifichi;
- l'**esposizione (Es)** che consente alla sorgente di pericolosità di interagire con il recettore per un certo periodo di tempo e/o con una certa intensità;

- la **vulnerabilità (V)** di un recettore che, entrando in contatto con l'evento dannoso, è in grado di subire effettivamente un danno.

Scritto in formule diventa:

$$R = P \times E_s \times V$$

Da questa definizione discendono alcune conseguenze. In primo luogo, se anche un solo fattore è pari a zero, allora il rischio è nullo; in secondo luogo, il concetto di rischio è legato, oltre che all'evento potenzialmente dannoso, anche al recettore di questo danno, in quanto a diversi recettori possono corrispondere diverse esposizioni e diverse vulnerabilità.

### **Concetti di Analisi di Rischio sanitario**

I concetti espressi sopra possono essere adattati al caso dei siti contaminati ed in particolare all'analisi di rischio sanitario ai sensi della procedura introdotta dall'art. 242 del D.Lgs. 152/06 e al corrispondente allegato 1 alla parte IV del titolo V del medesimo decreto; tali concetti sono brevemente illustrati di seguito:

- *probabilità*: fissato il sito di interesse, l'esecuzione dell'analisi di rischio è conseguente al conclamato supero delle Concentrazioni Soglia di Contaminazione (CSC) previste per la specifica destinazione d'uso del sito stesso. Dunque, essa si effettua, di norma, in corrispondenza di un evento certo (superamento delle CSC), cioè di un evento con probabilità pari a 1;
- *esposizione*: il concetto è legato sia alla capacità di un inquinante di raggiungere il recettore (bersaglio) attraverso possibili percorsi di migrazione, sia alla quantità effettiva di esposizione, cioè per quanto tempo, con che frequenza e con che concentrazione la sostanza considerata viene recepita dal bersaglio, fattori che dipendono a loro volta dalle dimensioni della sorgente di contaminazione, dalla concentrazione rappresentativa della sorgente, dalla sua posizione nello spazio fisico di quest'ultima, dalla mobilità della sostanza, ai fattori ambientali che possono influenzare le modalità e le quantità con cui una sostanza raggiunge il bersaglio, nonché da alcuni parametri specifici del bersaglio;
- *vulnerabilità*: la capacità del bersaglio umano di subire un danno che dipende dal tipo di effetto che l'inquinante può svolgere, che può essere tossico oppure cancerogeno, e dalla capacità di subire il danno da parte dello specifico bersaglio (tipicamente rappresentato da un individuo adulto oppure da un bambino), quindi da questo punto di vista la vulnerabilità è legata ai parametri di esposizione tipici di ogni recettore.

### **Specifiche per l'analisi di rischio sanitario sito-specifica (AdR)**

Il D. Lgs. 152/06 richiede che l'analisi di rischio sanitario sia sito-specifica, cioè effettuata specificatamente per l'area oggetto di studio. Questo implica che vanno considerate le caratteristiche peculiari del sito: le dimensioni geometriche, le reali proprietà fisiche, chimiche, biologiche e stratigrafiche del suolo/sottosuolo, le caratteristiche del mezzo saturo, gli usi del suolo, il clima, i possibili comportamenti dei potenziali bersagli. L'AdR si può dividere in due passi successivi: il primo consiste nella stima del rischio totale che un sito potenzialmente inquinato comporta per i bersagli umani; il secondo (che si concretizza solo qualora il primo passo non comporti rischio accettabile) nella determinazione di quali potrebbero essere le concentrazioni soglia di rischio che invece porterebbero a giudicare accettabile il rischio sanitario. La procedura si basa su standard altamente condivisi, oltre che da enti internazionali (EPA degli Stati Uniti, ecc), da diversi enti pubblici nazionali (Agenzia per la Protezione dell'Ambiente e servizi Tecnici, Istituto Superiore di Sanità,

Istituto Superiore Prevenzione e Sicurezza sul Lavoro, mondo universitario, ecc.), e su database ufficiali che riportano caratteristiche fisico/chimiche delle sostanze, i parametri di esposizione caratteristici dei diversi bersagli, ed i parametri tossicologici. Tutta l'analisi si svolge dietro ipotesi altamente conservative, al fine di garantire la tutela della salute umana.

E' criterio consolidato e accettato svolgere l'AdR considerando due tipi di bersagli (bambino e adulto) nel caso di destinazione d'uso del sito di tipo residenziale/verde, e un tipo di bersaglio (lavoratore) nel caso di destinazione d'uso del sito di tipo commerciale/industriale. Ciascun bersaglio viene individuato tramite proprie e sito specifiche caratteristiche di Esposizione e Vulnerabilità.

Sono inoltre quantificati separatamente, e dunque sottoposti a limiti diversi, il rischio legato alla tossicità ed il rischio legato alle sostanze cancerogene (si veda il D. Lgs. 4/08). Il rischio legato alla tossicità, detto Hazard Quotient, (HQ [adim]) si calcola come:

$$HQ = EHQ / RfD,$$

ed è un "indice di pericolo" che esprime quanto l'esposizione alla sostanza (EHQ [mg/kg d], dose media giornaliera cronica) supera la dose tollerabile di riferimento detta Reference Dose (RfD [mg/kg d]). La Reference Dose rappresenta la stima dell'esposizione media giornaliera che non produce effetti avversi apprezzabili sull'organismo durante il corso della vita.

Dati  $n$  contaminanti, ed associato a ciascuno contaminante  $i$ -esimo il proprio Hazard Quotient  $HQ_i$ , perché il rischio sia accettabile devono essere soddisfatte entrambe le seguenti condizioni:

- 1)  $HQ_i < 1$
- 2)  $\sum HQ_i < 1$

Il rischio legato alla cancerogenicità (R) rappresenta la probabilità di casi incrementali di tumore nel corso della vita, causati dall'esposizione alla sostanza, rispetto alle condizioni di vita usuali:

$$R = ER \times SF,$$

dove lo *slope factor* (SF [mg/kg d]<sup>-1</sup>) quantifica la probabilità di casi incrementali di tumore nella vita per unità di dose, ed ER [mg/kg d] rappresenta la dose giornaliera media nel corso della vita.

Fissate le  $n$  sostanze sottoposte ad analisi di rischio, ed associata a ciascuna  $i$ -esima sostanza il proprio  $R_i$ , devono essere soddisfatte entrambe le seguenti condizioni:

- 1)  $R_i < 10^{-6}$
- 2)  $\sum R_i < 10^{-5}$

### **Percorso dell'analisi di rischio**

Il punto di partenza per l'applicazione dell'analisi di rischio è lo sviluppo del Modello Concettuale del Sito (MCS), basato sull'individuazione e parametrizzazione dei 3 elementi principali:

- la sorgente di contaminazione,
- i percorsi di migrazione degli inquinanti attraverso le matrici ambientali,
- i bersagli o recettori della contaminazione nel sito o nel suo intorno.

Si può determinare un rischio per la salute umana unicamente nel caso in cui in un dato sito i 3 elementi siano presenti e collegati tra loro.

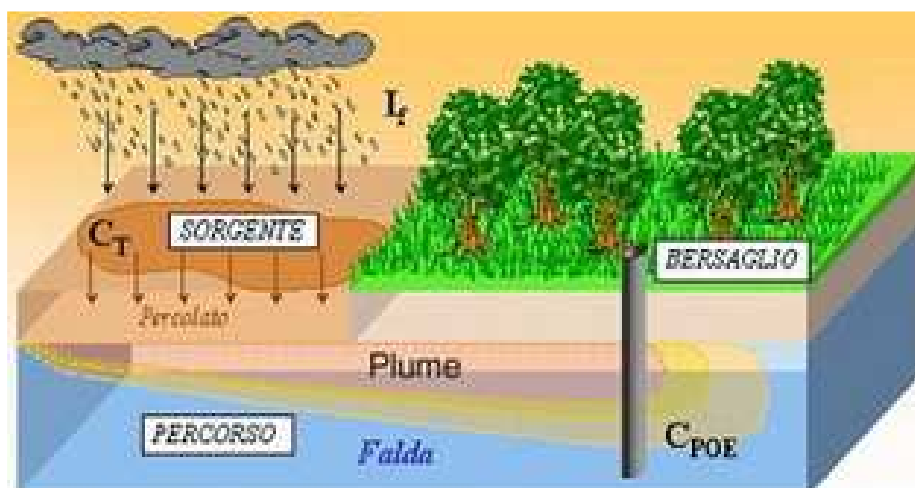
Il calcolo del rischio così come codificato dalla National Academy of Science (NAS, 1983) segue quattro fasi

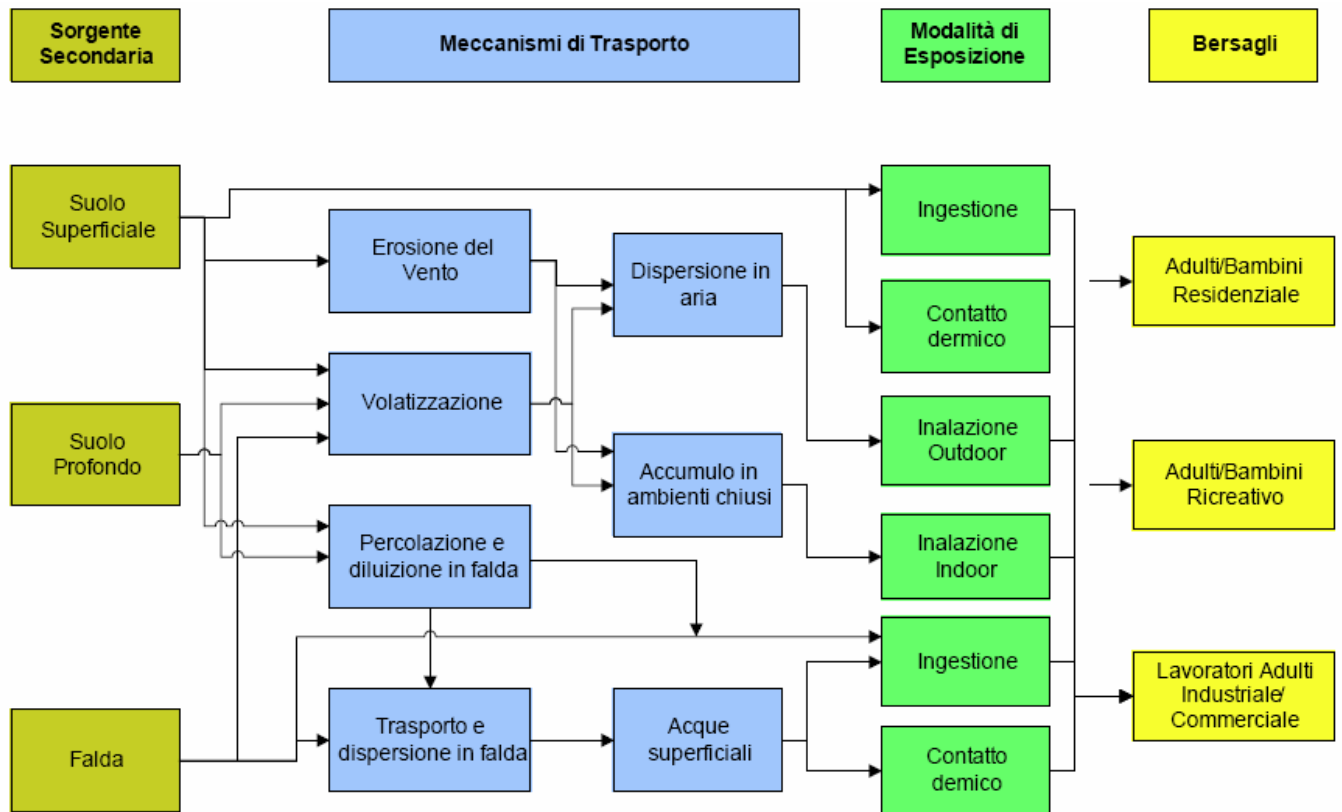


Il rischio stimato viene confrontato con i criteri di accettabilità definiti dalla normativa. L'analisi di rischio può essere applicata come sopra descritto in modo diretto (*forward*) stimando il rischio associato allo stato di contaminazione rilevato nel sito; oppure in modo inverso (*backward*) a partire dai criteri di accettabilità del rischio, per la determinazione dei livelli di contaminazione accettabili e degli obiettivi di bonifica per il sito in esame.

Il gruppo di lavoro ARPA/APPA, ISS, ISPESL, ICRAM istituito e coordinato dall'APAT ha elaborato i documenti "Criteri metodologici per l'applicazione dell'analisi assoluta di rischio ai siti contaminati" e "Criteri metodologici per l'applicazione dell'analisi assoluta di rischio alle discariche". L'obiettivo che il gruppo intendeva raggiungere era l'elaborazione e la revisione di documenti tecnici contenenti le indicazioni teoriche ed applicative per tecnici delle Pubbliche Amministrazioni, ricercatori, professionisti ed operatori del settore che redigono e/o valutano progetti di bonifica dei siti contaminati contenenti elaborazioni di analisi di rischio sanitario-ambientale. L'approccio utilizzato nei manuali fa riferimento allo standard RBCA dell'ASTM (E 1739-95, E 2081-00).

Le appendici ai criteri metodologici descrivono nel dettaglio i criteri adottati e le analisi effettuate per l'individuazione e la selezione delle equazioni.





### La sorgente di contaminazione

Nella comune procedura di applicazione dell'analisi di rischio vengono prese in considerazione sorgenti rappresentative del rilascio di contaminanti da siti non inferiori a 50x50 m. Tuttavia, è possibile estrapolare gli stessi concetti considerando sorgenti puntiformi nel tentativo di stimare comunque un rischio.

Il primo aspetto da considerare è legato alla definizione delle caratteristiche chimico fisiche e tossicologiche delle sostanze ai fini dell'applicazione dell'analisi di rischio ai siti contaminati. Si riportano di seguito le proprietà chimico-fisiche e tossicologiche utili per l'applicazione della procedura di Analisi di Rischio.

Proprietà Chimico-Fisiche:

- Peso molecolare [g/mole]
- Solubilità [mg/litro]
- Pressione di Vapore [mm Hg]
- Costante di Henry [adim.]
- Diffusività in aria [cm<sup>2</sup>/sec]
- Diffusività in acqua [cm<sup>2</sup>/sec]
- Coefficienti di ripartizione [ml/g]

Proprietà Tossicologiche:

- Slope Factor [mg/kg-giorno]<sup>-1</sup>
- Reference Dose [mg/kg-giorno]
- Classi di Cancerogenicità



Coefficienti di Ripartizione:

- Kd Coefficiente ripartizione suolo/ acqua
- Koc Coefficiente di assorbimento carbonio organico
- Kow Coefficiente ripartizione n. ottanolo/acqua

Tali parametri sono influenzati dal pH del terreno, dal potenziale Redox, ecc.

SLOPE FACTOR (SF) REFERENCE DOSE (RfD):

- RfD Ingestione
- RfD Inalatorio
- RfD Dermico (posto uguale a quello per ingestione)
- SF Ingestione
- SF Inalatorio
- SF Dermico (posto uguale a quello per ingestione)

Le banche-dati dei software comunemente utilizzati in Italia contengono spesso valori diversi per le stesse proprietà chimico-fisiche e tossicologiche. Ciò comporta una disomogeneità di OUTPUT dei software per la stessa.

Allo scopo di armonizzare le informazioni, è stato istituito un Gruppo per la predisposizione della “banca-dati” delle proprietà chimico-fisiche e tossicologiche costituito da funzionari dell’Istituto Superiore per la Prevenzione e la Sicurezza del Lavoro (ISPESL), dell’Istituto Superiore di Sanità (ISS) con la collaborazione del Dipartimento di Ingegneria Civile dell’Università degli Studi di Roma “Tor Vergata”

Di seguito si riportano le tabelle contenenti informazioni sulle proprietà chimico fisiche e tossicologiche ricavate dalla banca dati ISS, ISPESL, Università di Roma relativamente agli IPA.

| Aromatici policiclici | Peso Molecolare [g/mole] | Solubilità [mg/litro] | Pressione di vapore [mm Hg] | Costante di Henry [adim.] | Koc/Kd [ml/g] | log Kow [adim.] | Coeff. Diff. Aria [cm <sup>2</sup> /sec] | Coeff. Diff. Acqua [cm <sup>2</sup> /sec] |
|-----------------------|--------------------------|-----------------------|-----------------------------|---------------------------|---------------|-----------------|--|---|
| Benzo(a)antracene     | 228,30                   | 9,40E-03              | 4,55E-06                    | 1,37E-04                  | 3,58E+05      | 5,70E+00        | 5,10E-02                                 | 9,00E-06                                  |
| Benzo(a)pirene        | 252,30                   | 1,62E-03              | 5,68E-04                    | 4,63E-05                  | 9,69E+05      | 6,11E+00        | 4,30E-02                                 | 9,00E-06                                  |
| Benzo(b)fluorantene   | 252,30                   | 1,50E-03              | 6,67E-07                    | 4,55E-03                  | 1,23E+06      | 6,20E+00        | 2,30E-02                                 | 5,56E-06                                  |
| Benzo(g,h,i)perilene  | 276,30                   | 7,00E-04              | 1,69E-07                    | 3,00E-05                  | 1,60E+06      | 6,51E+00        | 1,00E-01                                 | 1,00E-05                                  |
| Benzo(k)fluorantene   | 252,30                   | 8,00E-04              | 3,09E-08                    | 3,45E-05                  | 1,23E+06      | 6,20E+00        | 2,26E-02                                 | 5,56E-06                                  |
| Crisene               | 228,30                   | 1,60E-03              | 8,03E-07                    | 3,88E-03                  | 3,98E+05      | 5,70E+00        | 2,48E-02                                 | 6,21E-06                                  |
| Dibenzo(a,e)pirene    | 278,40                   | 2,49E-03              | 6,87E-10                    | 3,08E-06                  | 1,66E+06      | 6,75E+00        | 2,02E-02                                 | 5,18E-06                                  |
| Dibenzo(a,h)pirene    | 278,40                   | 2,49E-03              | 6,87E-10                    | 3,08E-06                  | 1,66E+06      | 6,75E+00        | 2,02E-02                                 | 5,18E-06                                  |
| Dibenzo(a,l)pirene    | 278,40                   | 2,49E-03              | 6,87E-10                    | 3,08E-06                  | 1,66E+06      | 6,75E+00        | 2,02E-02                                 | 5,18E-06                                  |
| Dibenzopireni         | 278,40                   | 2,49E-03              | 6,87E-10                    | 3,08E-06                  | 1,66E+06      | 6,75E+00        | 2,02E-02                                 | 5,18E-06                                  |
| Dibenzo(a,h)antracene | 278,40                   | 2,49E-03              | 6,87E-10                    | 6,03E-07                  | 1,79E+06      | 6,69E+00        | 2,02E-02                                 | 5,18E-06                                  |
| Indenopirene          | 276,30                   | 2,20E-05              | 1,00E-09                    | 6,56E-05                  | 3,47E+06      | 6,65E+00        | 1,90E-02                                 | 5,66E-06                                  |
| Pirene                | 202,30                   | 1,35E-01              | 8,39E-05                    | 4,51E-04                  | 6,80E+04      | 5,11E+00        | 2,72E-02                                 | 7,20E-06                                  |

| Aromatici policiclici | Cat. Carc. UE | Classe Cancer. EPA | SF Ing. [mg/kg-giorno] <sup>-1</sup> | SF Inal. [mg/kg-giorno] <sup>-1</sup> | RfD Ing. (mg/kg-d) | RfD Inal. (mg/kg-d) | Fattore di assorbimento dermico con suolo [adim.] |
|-----------------------|---------------|--------------------|--------------------------------------|---------------------------------------|--------------------|---------------------|---|
| Benzo(a)antracene     | 2             | B2                 | 7,30E-01                             | 6,00E-01                              |                    | 2,85E-01            | 0,13  |
| Benzo(a)pirene        | 2             | B2                 | 7,30E+00                             | 7,32E+00                              |                    | 3,14E+00            | 0,13  |
| Benzo(b)fluorantene   | 2             | B2                 | 7,30E-01                             | 6,00E-01                              |                    | 2,85E-01            | 0,13  |
| Benzo(g,h,i)perilene  | -             | D                  |                                      |                                       | 3,00E-02           | 3,00E-02            | 0,13  |
| Benzo(k)fluorantene   | 2             | B2                 | 7,30E-02                             | 3,10E-02                              |                    | 2,85E-02            | 0,13  |
| Crisene               | 2             | B2                 | 7,00E-03                             | 6,10E-03                              | 3,00E-02           | 3,00E-02            | 0,13  |
| Dibenzo(a,e)pirene    | -             | -                  | -                                    | -                                     | -                  | -                   | 0,13  |
| Dibenzo(a,h)pirene    | -             | -                  | -                                    | -                                     | -                  | -                   | 0,13  |
| Dibenzo(a,l)pirene    | -             | -                  | -                                    | -                                     | -                  | -                   | 0,13  |
| Dibenzopireni         | -             | -                  | -                                    | -                                     | -                  | -                   | 0,13  |
| Dibenzo(a,h)antracene | 2             | B2                 | 7,30E+00                             | 7,30E+00                              |                    |                     | 0,13  |
| Indenopirene          | -             | B2                 | 7,30E-01                             | 6,00E-01                              | 3,00E-02           | 3,14E+00            | 0,13  |
| Pirene                | -             | D                  |                                      |                                       | 3,00E-02           | 3,00E-02            | 0,13  |

### I percorsi di migrazione degli inquinanti attraverso le matrici ambientali

Particolare importanza nell'elaborazione dei modelli è la definizione dei fattori di trasporto necessaria per stimare la concentrazione della specie chimica in corrispondenza del bersaglio, nota quella alla sorgente. Per tale elaborazione è indispensabile determinare le caratteristiche fisiche dei comparti ambientali coinvolti: suolo insaturo (superficiale e profondo), suolo saturo, aria outdoor e aria indoor. Esistono diversi livelli di analisi di rischio ed in base ad essi possono essere distinti diversi criteri di determinazione dei suddetti parametri. Infatti, per un'analisi di livello 1, in genere, vengono utilizzati "valori sito-generici" ("valori di default"), ossia valori indipendenti dalle caratteristiche specifiche del sito in esame. Questi sono definiti sulla base di assunzioni estremamente conservative. Per un livello 2 e 3 di analisi, si utilizzano "valori sito specifici", ossia valori strettamente dipendenti dalle caratteristiche del sito potenzialmente contaminato.

Tali valori si riassumono nella seguente tabella:

| Simbolo         | Parametro  | Unità             |
|-----------------|--|-------------------|
| $\rho_s$        | Densità del suolo                                      | g/cm <sup>3</sup> |
| $\theta_T$      | Porosità totale del terreno in zona insatura           | adim              |
| $\theta_e$      | Porosità effettiva del terreno in zona insatura        | adim.             |
| $\theta_w$      | Contenuto volumetrico di acqua                         | adim.             |
| $\theta_a$      | Contenuto volumetrico di aria                          | adim.             |
| $\theta_{wcap}$ | Contenuto volumetrico di acqua nella frangia capillare | adim.             |
| $\theta_{acap}$ | Contenuto volumetrico di aria nella frangia capillare  | adim              |
| foc             | Frazione di carbonio organico nel suolo insaturo       | adim              |
| Ief             | Infiltrazione efficace                                 | cm/anno           |
| pH              | pH del suolo insaturo                                  | adim.             |

La granulometria del terreno non entra direttamente nelle equazioni utili per il calcolo dei fattori di trasporto. Nonostante ciò, la sua determinazione risulta spesso utile per stimare i valori di molte delle proprietà fisiche del suolo saturo e insaturo. L'analisi granulometrica permette di determinare la distribuzione delle particelle di un terreno in base al loro diametro. Calcolata la massa delle particelle costituenti le diverse classi granulometriche, espresse in percento della massa totale della terra fine,

quest'ultime possono essere ridotte nelle tre classi principali: sabbia, limo e argilla, che a loro volta possono essere sintetizzate graficamente ricorrendo al cosiddetto diagramma triangolare. E' possibile effettuare una classificazione dei terreni compositi basata sul metodo dell'USDA (U.S. Department of Agriculture). Si identificano con il nome di

- Ghiaia: le particelle con diametro  $\Phi > 2,0$  mm,
- Sabbia: quelle con diametro  $0,06 \text{ mm} < \Phi < 2,0 \text{ mm}$ ,
- Limo: quelle con diametro  $0,002 \text{ mm} < \Phi < 0,06 \text{ mm}$ ,
- Argilla: quelle con diametro  $\Phi < 0,002 \text{ mm}$ .

Nota la percentuale di ognuna di esse, si classifica il terreno:

- La porosità totale è espressa come rapporto tra il volume dei vuoti ed il volume totale di suolo. Come è noto, il contenuto volumetrico di acqua a saturazione è uguale alla porosità effettiva. A sua volta la porosità effettiva ( $\theta_e$ ) deriva dalla porosità totale ( $\theta_T$ ) escludendo da essa il volume dei pori non interconnessi ( $\theta_p$ ) ed il contenuto volumetrico di acqua residuo ( $\theta_r$ ):

$$\theta_e = \theta_T - (\theta_p + \theta_r)$$

- Il contenuto volumetrico di acqua di un terreno è dato dal rapporto tra il volume dell'acqua contenuta nel suolo e il volume totale di suolo.
- Il contenuto volumetrico di aria  $\theta_a$  può essere calcolato indirettamente come differenza tra la porosità totale (assunta coincidente con la porosità effettiva) ed il contenuto volumetrico di acqua:

$$\theta_a = \theta_T - \theta_w$$

- La frazione di carbonio organico nel suolo insaturo  $f_{oc}$  [adim.] è un parametro che dovrebbe essere sempre determinato in fase di caratterizzazione del sito. Il contenuto di carbonio organico nel suolo è convenzionalmente correlato con quello della sostanza organica presente, infatti quest'ultima è pari a 1,724 volte il contenuto di carbonio organico.
- L'Infiltrazione efficace  $I_{ef}$  [cm/anno] è un parametro che si può calcolare applicando l'equazione di bilancio idrologico, espressa nei minimi termini, tenendo in considerazione la precipitazione atmosferica [cm/d], i fenomeni di evaporazione e traspirazione della copertura vegetale, lo scorrimento superficiale (o ruscellamento superficiale).

I fattori di trasporto intervengono nella valutazione delle esposizioni indirette ovvero laddove eventuali contaminanti possono raggiungere i bersagli solo attraverso la migrazione dal comparto ambientale sorgente della contaminazione. Nell'analisi di rischio questo aspetto assume notevole rilevanza dovuta al fatto che una sottostima o sovrastima dei fattori di trasporto porta a valori del rischio e degli obiettivi di bonifica rispettivamente troppo bassi o troppo alti.

Assegnata la concentrazione della sorgente, si calcola la concentrazione al punto di esposizione.

Si elencano di seguito i fattori di trasporto che intervengono nella procedura di analisi di rischio di livello 2:

- LF = fattore di lisciviazione in falda da suolo superficiale e/o profondo;
- DAF = fattore di attenuazione in falda;
- VF<sub>ss</sub> = fattore di volatilizzazione di vapori outdoor da suolo superficiale;
- VF<sub>samb</sub> = fattore di volatilizzazione di vapori outdoor da suolo profondo;
- VF<sub>wamb</sub> = fattore di volatilizzazione di vapori outdoor da falda;
- PEF = emissione di particolato outdoor da suolo superficiale;
- PEF<sub>in</sub> = emissione di particolato indoor da suolo superficiale;

- VF<sub>se</sub>sp = fattore di volatilizzazione di vapori indoor da suolo (Suolo Superf., SS e Suolo Prof., SP);
- VF<sub>w</sub>esp = fattore di volatilizzazione di vapori indoor da falda.
- ADF = fattore di dispersione in aria outdoor

### **I bersagli o recettori della contaminazione nel sito o nel suo intorno**

I bersagli della contaminazione ai fini dell'esecuzione di un'analisi di rischio sanitaria sono esclusivamente umani. Tali ricettori sono differenziati in funzione della loro localizzazione: infatti si devono prendere in considerazione nella analisi tutti i recettori umani compresi nell'area logica di influenza del sito potenzialmente contaminato. In tale ambito, si definiscono bersagli on-site quelli posti in corrispondenza della sorgente di contaminazione e bersagli off-site quelli posti ad una certa distanza da questa.

A seconda della destinazione d'uso del suolo; nel presente documento, le tipologie di uso del suolo, sono differenziate in:

- residenziale, a cui corrispondono bersagli umani sia adulti che bambini;
- ricreativo, a cui corrispondono bersagli umani sia adulti che bambini;
- industriale/commerciale, a cui corrispondono bersagli esclusivamente adulti.

Si sottolinea che per quanto riguarda il bersaglio bambini, in assenza di dati di esposizione sito-specifici, si intende individui aventi un'età compresa tra 0 - 6 anni.

Uno scenario di esposizione è residenziale quando al suo interno sono presenti delle abitazioni che sono o potranno essere abitate. In questo territorio, i residenti sono in frequente contatto con gli inquinanti presenti, l'assunzione di sostanze inquinanti è giornaliera e a lungo termine con possibilità quindi di generare elevati rischi di esposizione.

Nello scenario di esposizione commerciale/industriale le persone esposte al maggior rischio di contaminazione sono i lavoratori presenti nel sito, i quali sono esposti alla contaminazione con frequenza praticamente giornaliera. Svolgendo attività fisiche impegnative i lavoratori presenti in sito saranno maggiormente esposti a determinate vie espositive.

Per ricreativo si intende definire un qualsiasi terreno in cui la gente spende un limitato periodo di tempo giocando, pescando, cacciando o svolgendo una qualsiasi attività esterna. Dal momento che possono essere incluse attività molto differenti tra loro è necessaria una descrizione sito-specifica per definire i range di valore dei vari coefficienti di esposizione, che possono essere anche molto differenti tra loro.

## Esempio di Applicazione dell'analisi di rischio al caso specifico

### Premessa

Si supponga che l'Analisi di Rischio (AdR), venga svolta su un'area la cui destinazione d'uso è di tipo "industriale/commerciale". Si ritiene opportuno utilizzare criteri e modalità finalizzati alla valutazione del rischio per **inalazione, contatto dermico e ingestione**. Riguardo a quest'ultima via si sottolinea che per le motivazioni esposte al paragrafo "*Valutazioni del bioaccumulo di IPA nei Vegetali*", verrà considerata solo la contaminazione dei vegetali causata dall'assorbimento a livello fogliare e non radicale.

La procedura di stima dei valori che si intende adottare a partire dalla concentrazione nell'aria dell'inquinante è riportata di seguito.

### Procedura per la valutazione del rischio per inalazione di aria contaminata

Come precedentemente indicato, la valutazione del rischio per inalazione di aria contaminata, comprendente anche il fenomeno del risollevarsi di polveri contaminate da sostanze cedute dalle traversine, si effettua identificando il recettore umano con la figura del lavoratore. Tale via di esposizione può essere considerata anche per eventuali residenti (adulti e bambini) nel caso in cui, nelle aree in esame, siano presenti delle strutture abitative.

La procedura per la valutazione del rischio per inalazione può essere schematizzata come segue:

- Raccolta e selezione dati di monitoraggio atmosferico con successiva elaborazione statistica;
- Stima dell'Intake medio giornaliero (ADD/LADD)
- Calcolo del rischio: Intake medio giornaliero integrato con i parametri tossicologici (RfD e SF) caratteristici delle sostanze.

### Raccolta e selezione dati con successiva elaborazione statistica

Nella procedura di valutazione risulta di primaria importanza la disponibilità di dati analitici affidabili ed in numero statisticamente significativo, derivanti da un monitoraggio opportunamente pianificato al fine di verificare la presenza di uno o più "inquinanti indice" individuati.

La procedura di verifica richiede un attento vaglio dei dati stessi, al fine di valutarne l'affidabilità nonché la comparabilità e rintracciabilità. I dati devono essere armonizzati ai fini dell'espressione del risultato finale. Dopo aver raccolto i dati si procede alla valutazione e alla scelta del "valore rappresentativo di Concentrazione" del contaminante nell'aria. Tale valore, esprimibile in  $[mg/m^3]$ , sarà indicato d'ora in avanti come  $C_a$ . A tal fine vengono utilizzati diversi criteri:

- se il risultato dichiarato per una singola analisi risulta inferiore al limite di rivelabilità analitico del metodo utilizzato si adotta, come valore di concentrazione di riferimento, in via cautelativa, la metà di tale limite;
- se il numero di analisi disponibili è inferiore a dieci, il valore rappresentativo è, cautelativamente, il valore massimo riscontrato;
- se il numero di analisi disponibili è superiore a dieci, il valore rappresentativo dovrà essere calcolato mediante utilizzo di software specifici;

l'eventuale eliminazione di dati, dovuta a motivi di diversa natura (outlier, non conformità al resto dei campioni disponibili, ecc.), deve essere evidenziata e giustificata

La procedura di valutazione viene applicata separatamente su ciascun inquinante sommando, alla fine, i singoli valori di rischio ottenuti.

Supponendo che sia stata ritrovata una concentrazione di 1 mg/kg di benzo(a)antracene nel terreno e non rientrando tale sostanza fra quelle elencate nella banca dati ISS-ISPEL si **sceglie** in sua vece il crisene come sostanza affine chimicamente e per gli effetti tossicologici essendo quest'ultimo un IPA a quattro anelli condensati ed un cancerogeno di classe EPA B2 come il benzo(a)antracene.

La concentrazione di input da utilizzarsi per il contaminante ( $C_a$ ) in oggetto può essere ricavata considerando la concentrazione dello stesso nel suolo ed il relativo fattore di emissione secondo la formula:

$$C_a = C_s \times \text{PEF}$$

dove

- $C_s$  = concentrazione di contaminante nel suolo (mg/kg)
- PEF = fattore di emissione sotto forma di particolato outdoor.

Per il calcolo del fattore PEF, ai sensi dei "Criteri metodologici per l'applicazione dell'analisi assoluta di rischio ai siti contaminati" (APAT, 2008), si deve fare riferimento a un modello basato su studi sito-specifici. Uno dei criteri di calcolo (appendice D) fa riferimento al documento Concauwe report n. 2/97 secondo cui la determinazione del PEF avviene tenendo in considerazione il PM10 nel sito di riferimento secondo la formula:

$$\text{PEF} = \text{PM10} \times 10^{-6} \text{ Kg/mg}$$

Dove PM10 = livello totale di polveri respirabili ( $\text{mg/m}^3$ ) contenente potenzialmente IPA e metalli pesanti.

Con questo principio si assume che tutte le particelle presenti nell'aria sottoforma di PM10 derivino dalla volatilizzazione di particelle di terreno.

La concentrazione del contaminante al punto di esposizione sarà, pertanto, data da:

$$C_a = C_s \times \text{PM10} \times 10^{-6} \text{ Kg/mg}$$

Supponendo di non avere a disposizione misurazioni di concentrazione di IPA nell'aria, si applica il principio di precauzione, prendendo in considerazione il valore medio più elevato di concentrazione del parametro **PM10**, registrato nel 2008, dalla rete di stazioni di monitoraggio della qualità dell'aria gestite da ARPA Puglia. Tale valore è pari a **50  $\text{mg/m}^3$**  ed è attinto dalle elaborazioni dati relative alla stazione di monitoraggio ubicata nel comune di Molfetta, zona più vicina al sito in esame.

Dunque, il valore della concentrazione di input per il contaminante ( $C_a$ ) è così ottenuto:

$$C_a = 1 \text{ mg/kg} \times 0,05 \times 10^{-6} \text{ kg/m}^3 = \mathbf{0,05 \times 10^{-6} \text{ mg/m}^3}$$

dove  $C_s = 1 \text{ mg/kg}$  è la concentrazione di inquinante

### Stima dell'Intake medio giornaliero (ADD/LADD)

L'intake è una stima quantitativa dell'esposizione espressa in termini di massa di contaminante per unità di peso corporeo per giorno [mg/Kg giorno]. Esso rappresenta la dose media giornaliera che viene assunta dai recettori umani.

Per la valutazione degli effetti tossici essa è definita Average Daily Dose (ADD) ed è calcolata come segue:

$$ADD = \frac{C_a \times B_o \times EF_{go} \times F_{sd} \times EF \times ED}{BW \times AT}$$

*ADD = dose media giornaliera assunta calcolata per la valutazione degli effetti tossici*  
[mg/Kg giorno]

*C<sub>a</sub> = valore rappresentativo di Concentrazione di "inquinante indice" nell'aria* [mg/m<sup>3</sup>]

*B<sub>o</sub> = inalazione outdoor* [m<sup>3</sup>/ora]

*EF<sub>go</sub> = frequenza giornaliera di esposizione outdoor* [ore/giorno]

*F<sub>sd</sub> = frazione di particelle di suolo nella polvere* [adim]

*EF = frequenza di esposizione* [giorni/anno]

*ED = durata di esposizione* [anno]

*BW = peso corporeo* [Kg]

*AT = tempo sul quale l'esposizione viene mediata* [giorno]

Di seguito sono indicati i valori attribuibili ai parametri succitati:

B<sub>o</sub>: 2.5 m<sup>3</sup>/ora per il lavoratore;

0.9 m<sup>3</sup>/ora per i residenti adulti;

0.7 m<sup>3</sup>/ora per i residenti bambini

EF<sub>go</sub>: 8 ore/giorno per il lavoratore;

24 ore/giorno per i residenti sia adulti che bambini

F<sub>sd</sub>: 1

EF: 180 giorni/anno per il lavoratore<sup>1</sup>;

350 giorni/anno per i residenti sia adulti che bambini

ED: 25 anni per il lavoratore;

24 anni per i residenti adulti

6 anni per i residenti bambini

BW: 70 Kg per il lavoratore e per il residente adulto;

15 kg per i residenti bambini

AT: Il tempo sul quale l'esposizione è mediata è pari, per la valutazione degli effetti tossici, alla durata effettiva dell'esposizione, da cui:

per il lavoratore AT = 25 anni x 365 giorno/anno = 9125 giorni;

per i residenti adulti AT = 24 anni x 365 giorno/anno = 8760 giorni;

per i residenti bambini AT = 6 anni x 365 giorno/anno = 2190 giorni;

Per la valutazione degli effetti cancerogeni la dose media giornaliera assunta è definita Lifetime Average Daily Dose (LADD) ed è calcolata come segue:

---

<sup>1</sup> Si ritiene che un lavoratore agricolo non lavori per più di 180 giorni/anno.

$$LADD = \frac{C_a \times B_o \times EF_{go} \times F_{sd} \times EF \times ED}{BW \times AT}$$

*LADD = dose media giornaliera assunta calcolata per la valutazione degli effetti cancerogeni*  
*[mg/Kg giorno]*

*C<sub>a</sub> = valore rappresentativo di Concentrazione di "inquinante indice" nell'aria [mg/m<sup>3</sup>]*

*B<sub>o</sub> = inalazione outdoor [m<sup>3</sup>/ora]*

*EF<sub>go</sub> = frequenza giornaliera di esposizione outdoor [ore/giorno]*

*F<sub>sd</sub> = frazione di particelle di suolo nella polvere [adim]*

*EF = frequenza di esposizione [giorni/anno]*

*ED = durata di esposizione [anno]*

*BW = peso corporeo [Kg]*

*AT = tempo sul quale l'esposizione viene mediata [giorno]*

Di seguito sono indicati i valori scelti attribuibili ai parametri succitati :

B<sub>o</sub>: 2.5 m<sup>3</sup>/ora per il lavoratore;

0.9 m<sup>3</sup>/ora per i residenti adulti;

0.7 m<sup>3</sup>/ora per i residenti bambini.

EF<sub>go</sub>: 8 ore/giorno per il lavoratore;

24 ore/giorno per i residenti sia adulti che bambini

F<sub>sd</sub>: 1

EF: 180 giorni/anno per il lavoratore [vedi nota (2)];

350 giorni/anno per i residenti sia adulti che bambini;

ED: 25 anni per il lavoratore;

24 anni per i residenti adulti

6 anni per i residenti bambini

BW: 70 Kg per il lavoratore e per il residente adulto;

15 kg per i residenti bambini

AT: Il tempo sul quale l'esposizione è mediata è pari, per gli effetti cancerogeni, a 70 anni sia per gli adulti che per i bambini, da cui:

AT = 70 anni x 365 giorno/anno = 25550 giorni

### Calcolo del rischio inalatorio

In riferimento alle equazioni precedentemente illustrate, si esegue il calcolo relativo all'ADD – Average Daily Dose e all'LADD – Lifetime Average Daily Dose, per il rischio inalazione.

$$ADD = \frac{0.05 \cdot 10^{-6} \text{ mg/m}^3 \cdot 2,5 \text{ m}^3/\text{ora} \cdot 8 \text{ ore/d} \cdot 1 \cdot 180 \text{ d/anno} \cdot 25 \text{ anni}}{70 \text{ Kg} \cdot 9125 \text{ d}} = 7,045 \cdot 10^{-9} \text{ mg/kg d}$$



$$\text{LADD} = \frac{0,05 \cdot 10^{-6} \text{ mg/m}^3 \times 2,5 \text{ m}^3/\text{ora} \times 8 \text{ ore/d} \times 1 \times 180 \text{ d/anno} \times 25 \text{ anni}}{70 \text{ Kg} \times 25550 \text{ d}} = 2,516 \cdot 10^{-9} \text{ mg/kg d}$$

Ottenuti questi risultati si può calcolare il rischio - *Intake medio giornaliero integrato* con i parametri tossicologici  $RfD_{\text{inal}}$  e  $SF_{\text{inal}}$  considerando come valori di riferimento quelli del **crisene**, inseriti nel data base ISS ISPESL – Proprietà tossicologiche – Aggiornamento 2008.

$$\text{HI} = \frac{7,045 \cdot 10^{-9} \text{ mg/kg d}}{3,00 \cdot 10^{-2} \text{ mg/kg d}} = 2,348 \cdot 10^{-7}$$

Si ricorda che per il rischio derivante da *effetti tossici*, il criterio di accettabilità prevede il non superamento del valore di  $RfD$ , cioè  $\text{HI} \leq 1$ .

Invece, il rischio per gli *effetti cancerogeni* viene calcolato come segue e l'accettabilità è determinata da un valore  $< 10^{-6}$ .

$$\text{R} = 2,516 \cdot 10^{-9} \text{ mg/kg d} \times 6,10 \cdot 10^{-3} \text{ (mg/kg d)}^{-1} = 1,535 \cdot 10^{-11}$$

### Calcolo del rischio per contatto dermico

Sempre facendo riferimento alle equazioni esposte nelle pagine precedenti si ha:

$$\text{ADD} = \frac{1 \text{ mg/kg} \times 3300 \text{ cm}^2 \times 0,1 \times 1 \text{ mg/cm}^2 \text{ d} \times 180 \text{ d/anno} \times 25 \text{ anni}}{70 \text{ Kg} \times 9125 \text{ d}} \cdot 10^{-6} \text{ kg/mg} = 2,325 \cdot 10^{-6} \text{ mg/kg d}$$

$$\text{LADD} = \frac{1 \text{ mg/kg} \times 3300 \text{ cm}^2 \times 0,1 \times 1 \text{ mg/cm}^2 \text{ d} \times 180 \text{ d/anno} \times 25 \text{ anni}}{70 \text{ Kg} \times 25550 \text{ d}} \cdot 10^{-6} \text{ kg/mg} = 0,830 \cdot 10^{-6} \text{ mg/kg d}$$

Il calcolo del rischio da effetti tossici e da effetti cancerogeni per contatto dermico viene eseguito considerando  $RfD_{\text{ing}}$  e  $SF_{\text{ing}}$ :

$$\text{HI} = \frac{2,325 \cdot 10^{-6} \text{ mg/kg d}}{10^{-6} \text{ mg/kg d}} = 0,775 \cdot 10^{-4}$$

$$\frac{3,00 \cdot 10^{-2} \text{ mg/kg d}}{}$$

$$\mathbf{R} = 0,830 \cdot 10^{-6} \text{ mg/kg d} \times 7,0 \cdot 10^{-3} \text{ (mg/kg d)}^{-1} = \mathbf{5,81 \cdot 10^{-9}}$$

### Calcolo del rischio per ingestione.

Per il calcolo del rischio per ingestione si può prendere in considerazione la  $C_a$  e quindi i valori di ADD e LADD relativi poiché il vegetale assorbe prevalentemente il contaminante presente nell'aria.

$$\text{ADD} = \frac{0,05 \cdot 10^{-6} \text{ mg/m}^3 \times 2,5 \text{ m}^3/\text{ora} \times 8 \text{ ore/d} \times 1 \times 180 \text{ d/anno} \times 25 \text{ anni}}{70 \text{ Kg} \times 9125 \text{ d}} = \mathbf{7,045 \cdot 10^{-9} \text{ mg/kg d}}$$

$$\text{LADD} = \frac{0,05 \cdot 10^{-6} \text{ mg/m}^3 \times 2,5 \text{ m}^3/\text{ora} \times 8 \text{ ore/d} \times 1 \times 180 \text{ d/anno} \times 25 \text{ anni}}{70 \text{ Kg} \times 25550 \text{ d}} = \mathbf{2,516 \cdot 10^{-9} \text{ mg/kg d}}$$

Adottando i parametri tossicologici  $R_f D_{\text{ing}}$  e  $SF_{\text{ing}}$

$$\text{HI} = \frac{7,045 \cdot 10^{-9} \text{ mg/kg d}}{3,00 \cdot 10^{-2} \text{ mg/kg d}} = \mathbf{2,348 \cdot 10^{-7}}$$

$$\mathbf{R} = 2,516 \cdot 10^{-9} \text{ mg/kg d} \times 7,0 \cdot 10^{-3} \text{ (mg/kg d)}^{-1} = \mathbf{1,761 \cdot 10^{-11}}$$

### Criteria di tollerabilità del rischio – Valutazioni finali

Riguardo gli effetti cancerogeni sulla salute umana, nell'ambito della procedura di analisi assoluta di rischio, è necessario definire un criterio di tollerabilità del rischio, ossia un valore soglia di rischio al di sotto del quale si ritiene tollerabile la probabilità incrementale di effetti cancerogeni sull'uomo. In generale, porre il rischio per la salute umana pari a  $10^{-6}$  significa che il rischio incrementale di contrarre il tumore è per 1 individuo su 1.000.000. Se il rischio per la salute umana è uguale o inferiore alla soglia di  $10^{-6}$  lo stesso può essere considerato "accettabile" [Asante-Duah, 1993].

Inoltre, è stato posto a  $10^{-5}$  il valore di rischio cancerogeno incrementale tollerabile per la sommatoria di più sostanze (rischio cumulativo) ove presenti.

Per il rischio derivante da sostanze non cancerogene il valore limite di riferimento è 1.

Il rischio tossico per inalazione outdoor è accettabile essendo

$$HI = 2,348 \cdot 10^{-7} \ll 1$$

Il rischio cancerogeno per inalazione outdoor è accettabile essendo

$$R = 1,535 \cdot 10^{-11} < 10^{-6}$$

Il rischio tossico per contatto dermico è accettabile essendo

$$HI = 7,75 \cdot 10^{-5} \ll 1$$

Il rischio cancerogeno per contatto dermico è accettabile essendo

$$R = 5,81 \cdot 10^{-9} < 10^{-6}$$

Il rischio tossico per ingestione è accettabile essendo nel caso più sfavorevole

$$HI = 2,348 \cdot 10^{-7} \ll 1$$

Il rischio cancerogeno per ingestione è accettabile essendo nel caso più sfavorevole

$$R = 1,761 \cdot 10^{-11} < 10^{-6}$$

## Valutazioni del bioaccumulo di IPA nei vegetali

### Gli IPA

Come descritto nei paragrafi precedenti gli IPA consistono in due o più anelli aromatici condensati, uniti fra loro tramite una coppia di atomi di carbonio condivisi. Tra questi il *Benzo(a)pirene* è il più studiato. Sono caratterizzati da sistemi aromatici condensati (strutture “chicken wire”) che si formano a seguito di processi di *combustione incompleta* di altri idrocarburi a temperature elevate (650-900 °C) e in carenza di ossigeno. Infatti, col diminuire del *rapporto ossigeno/combustibile* si ha un incremento della velocità della loro formazione. Tale processo consuma idrogeno preferibilmente al carbonio e il residuo viene lasciato in una forma termodinamicamente favorevole, quale è la struttura condensata degli IPA.

In generale, l'effetto cancerogeno degli IPA è correlato ad una struttura con un numero di anelli aromatici superiore a tre, che rappresentano precursori di metabolici cancerogeni poiché, come vedremo nei paragrafi successivi, a seguito di processi di biotrasformazione, si originano “dioloepossidi”, composti instabili che possono essere idrolizzati a tetrol in grado di legarsi alle *macromolecole biologiche*.

A causa dell'alta lipofilità, gli IPA tendono ad associarsi con le sostanze particellari o con le sostanze oleose presenti nei sistemi acquatici e terrestri. Nel *suolo* tali inquinanti tendono ad aggregarsi con la sostanza organica e, in particolare, *gli IPA con più di quattro anelli sono sempre legati alle sostanze particellari mentre quelli a basso peso molecolare (due o tre anelli) sono più solubili e si trovano, pertanto, liberi nella fase acquosa*. La velocità di degradazione degli IPA nel suolo è generalmente più bassa che in aria. Sempre a causa della loro lipofilità gli IPA vanno incontro a fenomeni di accumulo nelle foglie di diverse specie di piante così come nei tessuti adiposi di alcuni organismi. Gli IPA accumulati nella vegetazione o in diversi organismi possono causare indirettamente gravi danni alla salute umana attraverso il consumo di cibi contaminati.

### Relazioni tra IPA e vegetali

Al fine di comprendere quanto gli IPA possano incidere sul normale ciclo biologico dei vegetali e sulla relativa capacità di bioaccumulo, si ritiene fondamentale capire i meccanismi di assorbimento da parte di questi.

Nei vegetali l'assorbimento dei soluti è controllato da proteine carrier e da canali proteici e proteine catalitiche (pompe ioniche). Tale processo è specifico e selettivo (solo un determinato ione può passare), nonostante questa notevole selettività, i meccanismi possono a volte essere ingannati. La selettività nel trasporto degli ioni vale anche per i composti organici.

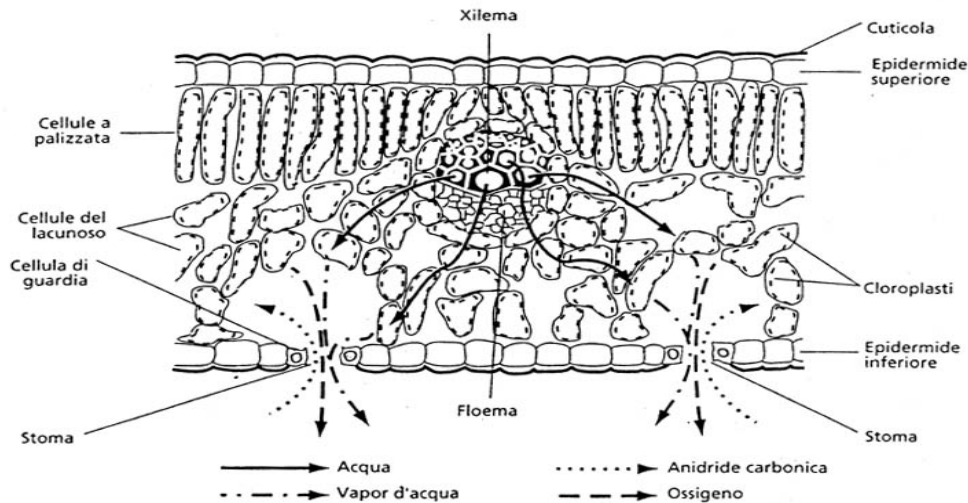
La velocità di assorbimento dei soluti varia con la loro concentrazione. Le membrane contengono diverse proteine che conoscono specificatamente determinati soluti, si combinano con essi e rendono più veloce il loro trasporto all'interno.

L'assorbimento degli IPA a livello radicale avviene mediante trasporto xilematico.

Essendo lo xilema, detto anche legno, un insieme di tessuti vegetali presente nelle piante vascolari e adibito alla conduzione dell'acqua e dei soluti in essa disciolti di carattere ionico, si desume che gli IPA presenti nel suolo aventi alta lipofilità e scarsa idrofilicità difficilmente vengono assorbiti attraverso questa via. Gli IPA, infatti, presentano un coefficiente di ripartizione ottanolo-acqua solitamente superiore a  $10^4$ , il che si traduce in una bassa tendenza al trasferimento di tali sostanze nello xilema.

E' importante capire che l'assorbimento nella pianta non avviene esclusivamente dalle radici ma soprattutto dalle foglie che costituiscono la sede delle principali reazioni biochimiche dell'organismo.

Come si può osservare dalla figura seguente, gli scambi con l'ambiente esterno avvengono a livello degli stomi.



La capacità di accumulare inquinanti organici tra cui IPA, risiede nell'alta percentuale lipidica dei tessuti che permette l'accumulo di tali inquinanti lipofili.

In base a studi sperimentali effettuati su diverse colture orticole ed arboree si può affermare che la via principale di contaminazione dei vegetali da parte degli IPA è per deposizione del materiale particolato atmosferico.

Un metodo che permette di distinguere ciò che è assorbito attraverso le foglie da ciò che è assorbito dalle radici è rappresentato dall'impiego di radioisotopi che permettono di tracciare la traslocazione nella pianta. È stata usata una soluzione di fosforo radioattivo (P-32) nelle piante di fagiolo, un conveniente materiale da esperimento, che posta in gocce sulla superficie delle foglie si è dimostrato, mediante auto-radiografia, che la sostanza nutritiva era stata assorbita dalla foglia. Si dimostrò, altresì, che quando il P-32 era posto sulla superficie della foglia, questo era assorbito e trasportato attraverso la pianta a tutte le parti, radici comprese. Era avvenuto esattamente l'opposto di quanto comunemente accettato riguardo all'assorbimento delle sostanze nutritive dalle radici.

I vegetali a foglia larga possono presentare livelli particolarmente alti di IPA a seguito di deposizione del materiale particolato atmosferico.

Effettivamente, la tecnica radio-isotopica ha rivelato mediante esperimenti svolti su tre tipi di terreno: un terreno sciolto sabbioso, uno sciolto argilloso ed uno organico che usando le stesse piante di pomodoro l'analisi dei frutti raccolti ha rivelato che le applicazioni fogliari erano più efficienti che le applicazioni radicali in tutti e tre i tipi di terreno.

Nel terreno argilloso e in quello organico, le applicazioni fogliari erano sei volte più efficientemente utilizzate che le applicazioni al terreno, mentre in quello sabbioso le applicazioni fogliari erano utilizzate venti volte più efficientemente che nelle applicazioni al terreno.

Le tecniche radio-isotopiche ci hanno permesso di determinare con sicurezza la portata di ogni metodo di applicazione, sia per via fogliare sia attraverso il terreno alle radici e di valutare l'efficienza relativa a questi metodi di nutrizione.

Inoltre, considerando complessivamente in maniera unitaria suolo e vegetali, è fondamentale e necessario fare riferimento alla rizosfera. Essa è costituita dallo strato di suolo in cui le radici delle piante sono particolarmente attive; infatti, è una zona ad alto contenuto in biomassa ed è influenzata dal *sistema radici-microrganismi associati*. Tale sistema presenta un contenuto in biomassa microbica

che varia a seconda di vari fattori chimico – fisici, che se esposta a composti inquinanti, in essa possono essere presenti anche quei microrganismi specializzati alla loro degradazione.

Sperimentalmente, è stata dimostrata la biodegradazione di un certo numero di composti organici sintetici, tra i quali p.e. gli stessi IPA, da parte di specie erbose viventi nelle praterie. Questa osservazione è coerente con il fatto che in natura tali erbe regolarmente bruciano e, quindi, notevoli quantità di composti IPA prodotti si depositano ciclicamente sul suolo.

Tutto ciò fa capire che gli IPA a basso peso molecolare e ad alto peso molecolare presenti nel suolo potrebbero non penetrare direttamente attraverso le radici dei vegetali per un duplice motivo, uno perché l'assorbimento radicale è di tipo idrofilo e due perché potrebbero essersi verificate reazioni biochimiche di degradazione a livello della rizosfera.

Mentre quelli legati al particolato atmosferico penetrano via fogliare come vedremo in seguito.

Ad ogni buon conto, si ritiene interessante capire e dimostrare i meccanismi di bioaccumulo.

### **Bioaccumulo e Biomonitoraggio**

Gli IPA accumulati nella vegetazione o in diversi organismi possono causare indirettamente gravi danni alla salute umana attraverso il consumo di cibi contaminati.

Nel biomonitoraggio, ovvero il monitoraggio dell'inquinamento attraverso gli organismi viventi, gli effetti possono essere espressi in termini di *bioaccumulo* ovvero accumulo di inquinanti nei tessuti senza sintomi di danno nell'organismo, o in termini di *bioindicazione* ovvero attraverso l'osservazione di un visibile specifico danno morfologico e/o fisiologico.

Le caratteristiche essenziali per un bioaccumulatore sono:

- la possibilità di definirne l'età;
- l'alta tolleranza per la sostanza in esame;
- la capacità di accumulo fino ad alte concentrazioni.

Un esempio tipico di vegetale esaminato a livello sperimentale è rappresentato dai muschi. I **muschi** non essendo dotati di un apparato radicale, ricevono l'apporto di tali sostanze inquinanti esclusivamente dall'atmosfera (come per i nutrienti), mentre la superficie cerosa degli aghi di pino funge da "trappola" per gli inquinanti gassosi atmosferici.

I muschi, inoltre, non presentano "sistemi" in grado di regolare il bioaccumulo, diversamente dalle piante superiori, ragione per cui i loro tessuti raggiungono concentrazioni di inquinanti molto alte che riflettono la contaminazione atmosferica.

Le concentrazioni di IPA ad alto peso molecolare sono risultate maggiori in specie ad accrescimento veloce, mentre non è stata riscontrata alcuna relazione tra il tasso di crescita delle piante e le concentrazioni di IPA semi-volatili a 4 anelli. I composti xenobiotici ad alto peso molecolare sono principalmente associati con le particelle di diametro  $<2 \mu\text{m}$  che tendono a penetrare attraverso gli stomi: ciò fa sì che le specie ad alto tasso di crescita assorbono, durante gli scambi gassosi, quantità di composti maggiori rispetto alle specie a lento accrescimento.

Diversi autori hanno riportato risultati che avvalorano la tesi di una maggiore presenza di IPA a basso peso molecolare rispetto a quelli più pesanti in foglie di diverse specie in seguito a deposizioni secche ed umide. Gli IPA a basso peso molecolare presenti nella fase gassosa dell'atmosfera, possono facilmente penetrare attraverso lo strato cuticolare della superficie fogliare e raggiungere i tessuti più interni della foglia, mentre gli IPA a più alto peso molecolare, associati al particolato atmosferico, vengono depositati sulla superficie fogliare per poi essere più facilmente dilavati dalle piogge o allontanati dal vento.

Si è, inoltre, dimostrato che la maggior parte degli IPA rimane legato alla superficie fogliare mentre solo gli IPA con peso molecolare relativamente basso assorbiti nel compartimento più esterno possono penetrare negli strati più interni della foglia. I composti a 5 e 6 anelli non venivano rinvenuti nel parenchima durante la fase di sperimentazione, suggerendo che la cuticola agisce come un

compartimento di accumulo sia per gli IPA volatili che per quelli non volatili. Dunque, gli IPA volatili trovati nei comparti più interni della foglia probabilmente avevano attraversato gli stomi.

Una recente ricerca sui meccanismi di assorbimento e accumulo degli IPA nelle foglie ha messo in evidenza la possibilità che tali composti possano essere metabolizzati e degradati dalla vegetazione e non solo accumulati nel bulk lipidico. La *biotrasformazione* avviene ad opera di complessi enzimatici che cambiano i composti xenobiotici rendendoli diversi dalla molecola originaria. Nello studio suddetto, con l'uso di una tecnica non invasiva che impiega un particolare tipo di osservazione microscopica (metodologia TPDM) accoppiata alla fluorescenza, gli autori per 96 ore hanno seguito in foglie di *Zea mays* il "percorso" dell'antracene, scelto in quanto idrocarburo che presenta le caratteristiche chimico – fisiche tipiche della maggior parte degli IPA. I risultati hanno dimostrato che l'antracene si muove dalle cere epicutcolari, attraverso la cuticola e la parete delle cellule epidermiche, per raggiungere infine il citoplasma delle cellule epidermiche, dove viene rinvenuto in quantità pari a circa il 10% della dose inizialmente applicata.

Si sono, altresì, esaminate anche le foglie sempreverdi del leccio, specie endemica della Puglia, ideale come biomonitor di inquinanti atmosferici in ambiente urbano, esposte agli inquinanti durante tutto l'arco dell'anno.

Mediante altri studi si è osservata la mancanza di una relazione tra l'età delle foglie di leccio e il contenuto di IPA che può essere spiegata considerando che l'accumulo di questi inquinanti non è unicamente funzione del tempo di esposizione delle foglie alla deposizione atmosferica, ma anche dei processi a cui gli IPA sono sottoposti una volta intrappolati nella vegetazione, quali fenomeni di fotodegradazione, che risultano pertanto un importante meccanismo di perdita di IPA.

In definitiva il contenuto di IPA nella vegetazione è influenzato dall'assorbimento nei compartimenti più interni della foglia, dalle perdite per rivolatilizzazione e da fenomeni di fotodegradazione che compensano la continua deposizione atmosferica di questi inquinanti nel tempo.

Studi su vegetali a foglia larga mostrano 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, e ciò avvalorava l'ipotesi secondo la quale la deposizione di materiale particolato atmosferico sia la maggiore fonte di contaminazione (Wickström *et al.*, 1986).

Un confronto sperimentale, tra piante terrestri coltivate in una "camera pulita" e all'aperto, ha mostrato come la contaminazione sia quasi esclusivamente dovuta agli IPA presenti nell'aria e non alla sintesi "naturale" da parte delle piante (IPCS, 1998).

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

Il complesso meccanismo di formazione degli IPA durante il processo di combustione spiega l'ubiquitarità di queste sostanze laddove si siano verificati processi di combustione. Tale meccanismo è dovuto principalmente alla ripolimerizzazione radicalica di frammenti di idrocarburo che si formano durante il processo di craking costituito dalla frammentazione in numerose parti delle molecole del combustibile a contatto con il fuoco. La ripolimerizzazione, che è una tipica reazione a catena, avviene principalmente in condizioni di carenza di ossigeno. La velocità di formazione degli IPA è inversamente proporzionale al rapporto ossigeno/combustibile. I vari frammenti derivanti dal craking spesso perdono qualche atomo di idrogeno che genera acqua dopo essersi combinato con l'ossigeno durante le varie fasi della reazione. I frammenti ricchi di carbonio si combinano in modo tale da formare gli idrocarburi aromatici policiclici, che rappresentano le molecole più stabili, con un rapporto C/H elevato. Dopo i processi di craking e di combustione parziale, si assiste ad una prevalenza della presenza di frammenti radicalici contenenti due atomi di carbonio che si combina con una molecola di acetilene per dare un radicale a 4 atomi di carbonio. Il radicale che ne risulta può essere successivamente addizionato ad un'altra molecola di acetilene e ciclizzare in modo da produrre un

anello a sei componenti. Il radicale può aggiungere ulteriori molecole di acetilene dando luogo a catene laterali che formano anelli benzenici condensati e così via.

Per quanto sopra esposto si comprende perché un apporto importante all'assunzione degli IPA dall'uomo avviene attraverso l'atmosfera attraverso la respirazione. ma un contributo assai significativo deriva dalla dieta.

Questi composti, infatti, si formano anche durante la cottura dei cibi a temperature troppo elevate come nel caso di cibi grigliati o affumicati.

A causa della deposizione degli IPA trasportati con l'aria sulle foglie durante la crescita i vegetali a foglia larga come lattuga e spinaci possono rappresentare una fonte ancora più rilevante di tali sostanze.

Assai significativo anche il contributo dato dai cereali consumati allo stato grezzo.

Infine gli IPA derivano anche dal fumo di sigaretta.

### **Il meccanismo di cancerogenesi degli IPA**

Gli IPA 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. La sequenza di trasformazioni subite dal benzo[*a*]pirene inizia con l'eossidazione nelle posizioni 7,8, le più reattive, che rappresentano la cosiddetta regione K a formare il Benzo[*a*]piren-7,8-ossido. L'eossido subisce un attacco nucleofilo da parte dell'acqua, con formazione di un diolo il Benzo[*a*]piren-7,8-diidro-7,8 diolo, più idrosolubile e quindi più facilmente eliminabile.

Una parte delle molecole del diolo vengono ulteriormente eossidate regio- e stereoselettivamente. Si ritiene che sia questo diolo eossido la specie effettivamente cancerogena. Il diolo eossidico, infatti, viene legato al DNA attraverso attacco nucleofilo, ad esempio da parte della adenina. L'attacco covalente del grosso residuo idrocarburico rappresenta un evidente danno per il DNA. Questo danno provoca delle mutazioni e, con le mutazioni, una maggiore probabilità di cancerogenesi.



## Evidenze ratificate dalla Commissione Europea

La Decisione della Commissione 1999/834/CE del 26 ottobre 1999, sulle disposizioni nazionali notificate dal Regno di Svezia concernenti le restrizioni in materia di immissione sul mercato e di uso del creosoto è un ottimo compendio di informazioni tecniche sul creosoto e sugli effetti ambientali e sulla salute umana dei suoi componenti.

Si riportano i passi più significativi.

Effetti per la salute umana

(53) L'esposizione può avvenire per inalazione, ingestione o contatto con la pelle. Il creosoto è valutato come leggermente-moderatamente tossico se ingerito. La maggior parte degli effetti osservati negli esperimenti su animali e in tutti gli studi epidemiologici sulle persone sono legati all'esposizione cutanea.

(55) Sulla base soprattutto di esperimenti su animali dove la pelle dei topi era regolarmente esposta a soluzioni di B[a]P in acetone durante la loro vita(9), il Centro internazionale di ricerca sul cancro (International Agency for Research on Cancer - IARC) ha classificato il creosoto come cancerogeno per le persone (gruppo 2A). Secondo l'IARC per le sostanze di questa classe esistono prove sufficienti che il creosoto è cancerogeno negli animali e alcune prove da studi epidemiologici permettono di concludere che il creosoto può essere cancerogeno per le persone. Le ricerche più recenti non apportano nuove prove rilevanti che possano alterare questa conclusione.

(56) Da diversi anni, esperti degli Stati membri hanno esaminato la questione della classificazione del creosoto, di altri distillati del catrame di carbone e di altre cosiddette sostanze complesse nel quadro della direttiva 67/548/CEE del 27 giugno 1967 concernente il ravvicinamento delle disposizioni legislative, regolamentari ed amministrative relative alla classificazione, all'imballaggio e all'etichettatura delle sostanze pericolose(10), modificata da ultimo dalla direttiva 99/33/CE(11). Facendo capo agli stessi dati utilizzati dall'IARC, è stato raggiunto un accordo durante l'elaborazione della direttiva 94/69/CE della Commissione(12), del 19 dicembre 1994, recante ventunesimo adeguamento al progresso tecnico della direttiva 67/548/CEE del Consiglio, in base al quale il creosoto e alcuni altri distillati di catrame di carbone sono classificati come sostanze cancerogene della categoria 2 e devono essere etichettati con la frase di rischio R 45 "può provocare il cancro". La classificazione, "cancerogeno" non è necessaria se si può dimostrare che la sostanza contiene meno dello 0,005 % (= 50 ppm) per peso di B[a]P(13).

Si tratta di una differenza rispetto alla classificazione IARC che si applica senza alcuna indicazione della concentrazione di B[a]P.

(59) Da notare che tutti gli effetti osservati negli esperimenti su animali o in studi epidemiologici sulle persone si basano su esposizioni croniche ad alto livello. La letteratura in materia non riporta esempi di cancro della pelle (o di altro tipo) attribuibili all'esposizione al creosoto in un contesto ambientale non professionale.

(60) L'esposizione dei consumatori può verificarsi durante l'uso di preparati contenenti creosoto (o carbolineo) per la conservazione del legno mediante applicazione a pennello (esposizione cutanea e inalazione) o attraverso l'uso di legno trattato (ad esempio adulti durante la costruzione di recinzioni o altre strutture in legno ad uso privato, bambini che giocano su strutture fatte con legno trattato). Non sono disponibili dati quantitativi sull'esposizione dei consumatori al creosoto, direttamente attraverso l'uso del prodotto, o indirettamente tramite contatto con legno trattato con creosoto. Gli studi hanno sviluppato vari modelli e calcoli di esposizione che saranno discussi più avanti.

## Effetti ambientali

(61) In vari paesi vi è stata una contaminazione ambientale dovuta al creosoto, spesso riconducibile a vecchi impianti di trattamento del legno. La maggior parte delle informazioni sulla dispersione del creosoto nell'ambiente derivano infatti da fuoriuscite industriali di creosoto e dalla contaminazione residua di impianti di creosoto in disuso. La contaminazione ambientale è stata individuata da un'analisi di composti PAH selezionati, in particolare B[a]P.

(62) Il creosoto è tossico per alcuni organismi nel terreno e altamente tossico per gli organismi acquatici (con valori 96h LC-50 spesso inferiori a 1 mg/l). Molti suoi componenti hanno un effetto di bioaccumulo.

(63) Le caratteristiche principali dei PAH nell'ambiente sono:

- I PAH si legano fortemente alla materia organica del terreno.
- Il tasso di degradazione dei PAH nel terreno e in altri comparti ambientali è in genere lento. I residui di creosoto possono persistere per molti anni nell'ambiente ( > 20-30 anni).
- I principali processi di decomposizione sono la fotodegradazione (ossia per effetto dei raggi solari) e la degradazione microbica (ad opera di alcuni batteri). La degradazione microbica può verificarsi in condizioni aerobiche e anaerobiche. I composti di PAH con quattro anelli e più possono essere scarsamente degradabili.
- I PAH che finiscono nei corsi d'acqua si trasformano rapidamente in sedimento.

Nei corsi d'acqua, la maggior parte dei PAH con peso molecolare inferiore sono principalmente rimossi mediante degradazione microbica e i composti con peso molecolare più elevato mediante fotoossidazione e sedimentazione. La degradazione microbica dei PAH maggiormente solubili in acqua si verifica in condizioni aerobiche e anaerobiche. In alcune specie acquatiche è stato osservato un effetto di bioaccumulo dei costituenti PAH.

(64) Le emissioni di PAH nell'aria, nell'acqua e nel terreno possono verificarsi durante il processo di impregnazione e di stoccaggio nel luogo di impregnazione nonché durante l'uso del legno trattato. I PAH riscontrati in diversi comparti ambientali sono però di diversa origine (ad esempio tutti i processi di combustione, il traffico, ecc.) ed è spesso difficile attribuire i loro livelli ad una fonte particolare come il legno trattato con creosoto.

(65) Uno studio(16) in Svezia ha mostrato che dopo 40 anni nel terreno, i pali impregnati con creosoto avevano perso una parte dei composti contenuti nel creosoto, soprattutto quelli con il campo di ebollizione più basso (< 270 °C). La parte dei pali in superficie aveva perso la quantità maggiore. La mobilità dei composti lisciviati è risultata molto bassa in quanto è stato possibile rilevarli soltanto nel terreno nell'immediata prossimità dei pali. Ciò è coerente con l'osservazione secondo cui la mobilità nel terreno dei PAH è estremamente bassa a causa del loro forte assorbimento nella materia organica.

(66) La presenza di livelli elevati di PAH in ambienti acquatici è stata spesso attribuita alla presenza di legno trattato con creosoto. La migrazione di componenti del creosoto dal legno trattato nell'acqua è più elevata nelle acque dolci che nell'acqua di mare, come dimostrato in molti studi. La migrazione sembra essere più limitata nell'acqua di mare; in uno studio, dopo 10 anni di permanenza in mare, i pali di fondazione mantenevano il 93 % della composizione originaria dei composti di creosoto(17). L'inquinamento dei sedimenti dovuto alla lisciviazione di creosoto dalle strutture di protezione della sponda è stato documentato nei Paesi Bassi(18) e anche in studi sull'inquinamento dovuto a impianti di impregnazione in disuso.

## Esposizione dell'ambiente

(86) Lo studio ha rilevato dati concernenti il terreno attorno ai pali trattati (alcuni di essi trattati con quantità di impregnante molto elevate). Già ad una distanza di 10-15 cm dai pali trattati, le concentrazioni dei vari PAH concordavano con le concentrazioni del background normale. Un secondo studio effettuato dall'Università di Uppsala non ha reperito creosoto nel terreno ad una distanza di 10 cm dai pali trattati con creosoto dopo un periodo di 37 anni.

(87) Non sono disponibili dati quantitativi a sostegno dell'affermazione svedese circa la situazione specifica di degradazione del creosoto. Anche se i livelli di insolazione in Svezia sono più bassi che nella maggior parte degli altri Stati membri, lo studio ordinato dalla Commissione sottolinea che la degradazione fotochimica è un meccanismo importante soltanto nei punti dove la luce può penetrare, ossia alla superficie del terreno e in cima alla colonna d'acqua. Nel caso di pali trattati con creosoto nel terreno, la maggior parte del materiale di lisciviazione non si riscontra in superficie in quanto la mobilità è molto bassa, e nell'ambiente acquatico è assorbita dal sedimento. Di conseguenza la fotodegradazione non è importante per la degradazione generale del creosoto. La biodegradazione del creosoto è in generale lenta. Non sono stati forniti dati sugli effetti della temperatura sulla biodegradazione e se ciò potrebbe avere effetti importanti sulla degradazione del creosoto in Svezia rispetto ad altri Stati membri.

## Esposizione umana

(93) Lo scenario di esposizione nel caso peggiore attraverso il contatto cutaneo per una persona che costruisce un molo dà come risultato 0,43 ng/kg peso/giorno di B[a]P per un creosoto contenente 50 ppm di B[a]P [8 ore di esposizione al giorno, 50 % di pelle scoperta, peso corporeo (bodyweight-bw) medio e superficie della pelle]. Nell'ipotesi che una persona investa otto ore al giorno per due settimane ogni anno usando prodotti contenenti creosoto e legno trattato con creosoto a scopi di costruzione (costruzione e manutenzione di moli), la dose giornaliera permessa per una probabilità di cancro di 1 su 100000 (sulla base dei calcoli effettuati dalle autorità dei Paesi Bassi nella loro richiesta) è di 2,1 ng/kg bw/giorno. L'esposizione nel caso peggiore è quindi chiaramente inferiore. In uno scenario di esposizione di 6 settimane all'anno il valore sarebbe 0,7 ng/kg bw/giorno e quindi ancora superiore rispetto all'esposizione calcolata nel caso peggiore.

(94) Lo scenario di esposizione nel caso peggiore attraverso contatto cutaneo di bambini che giocano su strutture in legno trattato con creosoto (2 ore al giorno, 50 % copertura di pelle nuda, peso corporeo di 15 kg) dà come risultato 0,85 ng/kg bw/giorno. Da notare che le autorità dei Paesi Bassi, nei loro calcoli, pur usando una metodologia leggermente diversa, sono arrivati ad una dose di esposizione giornaliera di 2 ng/kg bw/giorno che è molto prossima a questo risultato e ciò aumenta l'affidabilità. Nell'ipotesi di un bambino che gioca due ore al giorno per sei mesi dell'anno, la dose giornaliera permessa (sulla base dell'ipotesi dei Paesi Bassi) per un rischio di 1 su 100000 sarebbe di 4,8 ng/kg bw/giorno e quindi più elevata dell'assorbimento calcolato. Se lo scenario è modificato a quattro ore di gioco al giorno, la dose permessa sarebbe di 2,4 ng/kg bw/giorno e l'assorbimento di 1,7 ng/kg bw/giorno (e quindi in prossimità del limite).

## Valutazione critica di esiti analitici

Come visto, data la scarsa mobilità degli IPA nel terreno dove vengono trattenuti per adsorbimento dalle sostanze organiche presenti, data la loro scarsa solubilità che ne impedisce il diffondersi, dati i fenomeni di decomposizione microbica e fotodegradazione subiti la presenza di questi composti bioaccumulati in specie vegetali deriva principalmente dalle ricadute atmosferiche a meno che non ci si trovi dinanzi a situazioni di dispersione massiva come nel caso di fuoriuscite da impianti industriali.

La presenza di tracce di questi composti bioaccumulate in specie vegetali deve essere confrontata con quella rintracciabile in specie simili poste in camera bianca.

E' noto che le moderne tecniche analitiche consentono di raggiungere limiti di rilevabilità prossime a interpretazioni più filosofiche che tecniche.

Il dato più è vicino al limite dosabile e più è evidentemente affetto da incertezza di misura che deve essere calcolata su basi statistiche.

Le misure ricavate strumentalmente sono nella maggior parte dei casi intensità di correnti elettriche dell'ordine dei pico Ampere. Il calcolo del limite di detezione consiste nel correlare il minimo segnale differenziale misurabile con la corrispondente concentrazione di analita usando metodi statistici. Il metodo più semplice è calcolare la deviazione standard del segnale di fondo e moltiplicarla per due.

Il significato del limite di detezione è dunque quello di una concentrazione al di sotto della quale ogni misura restituita da un operatore o uno strumento è un numero senza significato.

Il calcolo dell'incertezza del risultato analitico si avvale dei dati di precisione che sono ricavati da prove di ripetibilità e riproducibilità condotte su un numero congruo di misure.

Quando non sono disponibili valori di confronto per ripetibilità e riproducibilità è ancora possibile risalire alla stima dell'incertezza del dato analitico facendo ricorso ai cosiddetti CRM (materiali di riferimento certificati). Queste procedure di stima dell'incertezza sono quelle tradizionali note come approccio olistico o "dall'alto verso il basso". Esiste comunque anche un approccio rigoroso indicato nella norma UNI CEI ENV 13005/2000 denominato approccio decostruttivo o "dal basso verso l'alto" costruito su un modello matematico esplicito. Tale approccio, non sempre agevole, oltre ad essere l'unico a poter essere applicato in assenza di dati di riproducibilità, come nel caso di prove irripetibili o impossibilità di accesso al campionamento, è utile in quanto invita l'analista ad un esame approfondito del metodo applicato, ad individuare e considerare separatamente i diversi contributi all'incertezza della misura.

Le incertezze sono distinte in due categorie:

- incertezze di categoria A legate alla ripetibilità globale del metodo;
- incertezze di categoria B non legate alla ripetibilità del metodo.

I contributi all'incertezza di misura non legati alla ripetizione della prova sono sostanzialmente raggruppati in contributi dovuti alle seguenti operazioni esterne:

- pesate,
- diluizioni,
- trattamenti analitici (evaporazione, concentrazione, eluizione),
- misura mediante l'uso di un'apparecchiatura specifica,
- preparazione di materiali di riferimento e dei punti di taratura.

In definitiva l'espressione di una misura perché abbia significato deve essere corredata dai seguenti elementi:

- espressione non ambigua della grandezza usata per l'espressione della misura,
- n° delle prove condotte sullo stesso campione,

- limite di rilevabilità del metodo analitico usato,
- incertezza della misura.

Esprimere conclusioni quando non sono noti questi elementi, come nel caso in specie, è operazione che espone a notevoli rischi interpretativi.

## Bibliografia

1. Criteri metodologici per l'applicazione dell'analisi assoluta di rischio ai siti contaminati (rev.2 marzo 2008)- ISPRA
2. Decisione della Commissione 1999/834/CE., del 26 ottobre 1999, sulle disposizioni nazionali notificate dal Regno di Svezia concernenti le restrizioni in materia di immissione sul mercato e di uso del creosoto
3. Presenza degli idrocarburi policiclici aromatici negli alimenti - ISTITUTO SUPERIORE DI SANITÀ - Rapporti ISTISAN 03/22 - B. Bocca, R. Crebelli, E. Menichini
4. ENEA - Lungotevere Thaon di Revel, 76 - 00196 ROMA – Italia. Sito web
5. Tesi di dottorato “Accumulo di IPA in foglie di leccio e loro degradazione durante il processo di decomposizione” - Università degli Studi di Napoli Federico II, Dipartimento di Biologia Strutturale e Funzionale Dottorato in Biologia Applicata.
6. Stanley E. Manahn “Chimica dell’ambiente” - Piccin
7. “Inquinanti ambientali, inquinamento chimico” - Università di Catania, C.L. Sc. Biologiche. Sito web
8. Larsson BK. Polycyclic aromatic hydrocarbons and lead in roadside lettuce and rye grain. *J Sci Food Agric* 1985;36:463-70.
9. Wickström K, Pyysalo H, Plaami-Heikkilä S, Tuominen J. Polycyclic aromatic compounds (PAC) in leaf lettuce. *Z Lebensm Unters Forsch* 1986;183:182-5
10. IPCS. *Selected Non-heterocyclic Polycyclic Aromatic Hydrocarbons*. Environmental Health Criteria 202. Geneva: International Programme on Chemical Safety - World Health Organization; 1998.
11. WHO. Polynuclear aromatic hydrocarbons (PAH). In: *Air Quality Guidelines for Europe*. Copenhagen: World Health Organization, Regional Office for Europe; 1987 (WHO Regional Publications, European Series, no. 23). p.105-117 WHO. *Guidelines for drinking-water quality, 2nd edition. Health criteria and supporting information*. Geneva: World Health Organization; 1998. Addendum to Vol. 2. p. 123-283.
12. Amos CI, Xu W, Spitz MR. Is there a genetic basis for lung cancer susceptibility? Recent Results. *Cancer Res* 1999; 151:3-12.
13. [http://www.inran.it/servizi\\_cittadino/per\\_saperne\\_di\\_piu/tabelle\\_composizione\\_alimenti](http://www.inran.it/servizi_cittadino/per_saperne_di_piu/tabelle_composizione_alimenti)
14. “Come mangiano oggi gli Italiani”. *La lettera della nutrizione*, anno III (6): 1-11 (Nov./Dic. 1991)

15. Turrini A; Saba A; Perrone D; Cialfa E; D'Amicis A “Original Communication Food consumption patterns in Italy: the INN-Ca Study 1994-1996”. *European Journal of Clinical Nutrition*, Vol. 55: **571-588** (2001)
16. <http://www.epa.gov/esd/tsc/download.htm>
17. U.S.EPA. **1997** “Exposure Factors Handbook”. Volume 1 General Factors. US Environmental
18. Protection Agency, Office of Research and Development, National Centre for Environmental Assessment. August 1997. EPA/600/P-95/002Fa
19. U.S.EPA. **2002a** “Child – Specific Exposure Factors Handbook”. U.S. Environmental Protection Agency, Office of Research and Development, National Centre for Environmental Assessment – Washington Office. September 2002. EPA-600-P-00-002B
20. Rischio tollerabile per le sostanze cancerogene – Sito Nazionale di Porto Marghera Parere ISS Protocollo n. 1068 dell'11 gennaio 2006
21. EPA's Risk Assessment Guidance for Superfund (EPA 1989a)
22. Direttiva 2002/32/CE del Parlamento Europeo e del Consiglio del 7 maggio 2002 relativa alle sostanze indesiderabili nell'alimentazione degli animali.