



Monitoraggio dei Composti Organici Volatili a Falconara Marittima, Chiaravalle e Castelferretti (2017-2018)



A cura di

ARPAM - Agenzia Regionale per la Protezione Ambientale delle MARCHE

Sommario

Premessa	4
1. RELAZIONE DI SINTESI.....	5
2. DOCUMENTO DI DETTAGLIO SUI RISULTATI DELLE INDAGINI.....	11
2.1. Introduzione	11
2.2. Inquadramento ambientale e territoriale dell'area di studio	11
2.3. Inquinamento da COV	13
3. Materiali e metodi.....	14
4. Dati meteo del periodo di monitoraggio	17
4.1. Precipitazioni cumulate	18
4.2. Temperatura media.....	19
4.3. Direzione e velocità del vento	20
5. Risultati del monitoraggio	21
5.1. COV nanogrammi/fiala	21
5.2. COV concentrazioni $\mu\text{g}/\text{m}^3$	24
5.3. Analisi degli eventi estremi delle concentrazioni dei COV	32
5.3.1. Segnalazioni telefoniche e valori estremi.....	34
5.3.2. Analisi dei valori estremi tra il 10 e 30 aprile 2018	34
5.4. Confronto dei risultati del monitoraggio con dati bibliografici	37
5.5. Approfondimento sul Benzene.....	39
5.5.1. Dati rilevati dalle stazioni della rete RRQA.....	39
5.5.2. Dati nazionali ISPRA.....	40
6. Profili Emissivi.....	41
7. Profilo sanitario e soglia di odore dei risultati del monitoraggio	44
7.1. Origine e rilascio ambientale dei composti organici volatili.....	44
7.2. Esposizione ai composti organici volatili	46
7.3. Effetti sanitari associati all'esposizione a COV	47
7.4. BTEX.....	50
7.4.1. Benzene	50
7.4.2. Toluene	51
7.4.3. Etilbenzene	53
7.4.4. Xileni	54
7.4.5. 1,3-Butadiene	55
7.4.6. Solventi Clorurati	56

7.4.7. Tetracloroetilene	57
7.4.8. Tricloroetilene.....	58
7.4.9. Cloruro di Vinile	60
7.5. Odore e disturbi olfattivi	61
8. Discussione	64
Bibliografia.....	66
Allegati.....	70

Premessa

Il presente documento riporta i risultati della campagna di monitoraggio effettuata da ARPA MARCHE nel periodo dal 16/01/2017 al 06/08/2018 per la identificazione e quantificazione dei Composti Organici Volatili (COV) in area ambiente nel Comune di Falconara Marittima.

Il documento si articola in una Relazione di Sintesi e in un Documento di dettaglio sui risultati delle indagini.

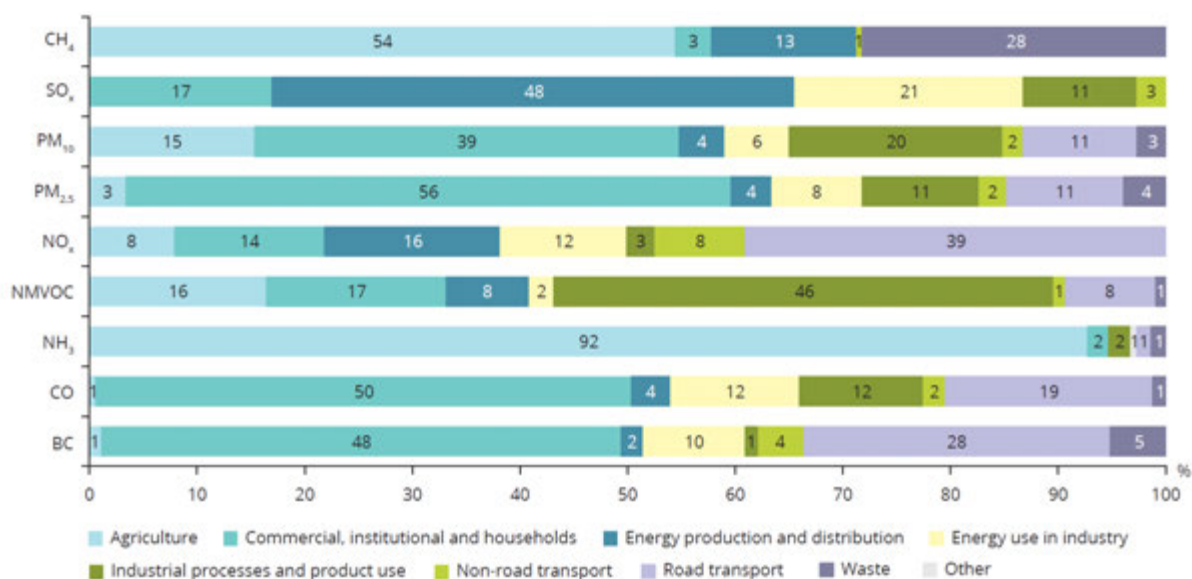
1. RELAZIONE DI SINTESI

L'area di Falconara Marittima costituisce un contesto di riferimento nel quale coesistono diverse pressioni ambientali di origine antropica concentrate all'interno o in prossimità di un'area urbana densamente popolata. ARPA Marche controlla lo stato della qualità dell'aria dell'area tramite quattro stazioni di monitoraggio fisse afferenti alla rete regionale di qualità dell'aria.

Al fine di approfondire le conoscenze sulla qualità dell'aria ambiente nel territorio in esame, ARPA Marche ha effettuato nel periodo dal 16/01/2017 al 06/08/2018 una campagna di monitoraggio specifica finalizzata alla identificazione e quantificazione dei Composti Organici Volatili (COV) di pressoché esclusiva origine antropica, che normalmente non vengono misurati nelle ordinarie attività di controllo e monitoraggio della qualità dell'aria.

I COV rappresentano un gruppo molto ampio ed eterogeneo di sostanze chimiche organiche che condividono la caratteristica comune di elevata volatilità nell'ambiente. I COV provengono principalmente da fonti naturali, come gli incendi boschivi e la trasformazione di precursori biogenici; tuttavia, le attività antropogeniche sono diventate importanti fonti di emissioni tossiche di COV nell'atmosfera, al punto che rappresentano il 25% dei COV nella nostra atmosfera globale. Secondo l'ultimo rapporto dell'Agenzia europea per l'ambiente sulla qualità dell'aria in Europa (EEA, 2019), in generale, il contributo emissivo più consistente per i composti volatili non metanici deriverebbe dalla produzione industriale (46%), seguirebbero le attività legate al commercio (17%) e all'agricoltura (16%), quindi, in misura minore, il traffico veicolare (8%), la produzione e la distribuzione di energia (8%) e, in modo quasi trascurabile, l'utilizzo di energia nei processi industriali (2%), il trasporto non-stradale (1%) e la gestione dei rifiuti (1%) (Figura 1).

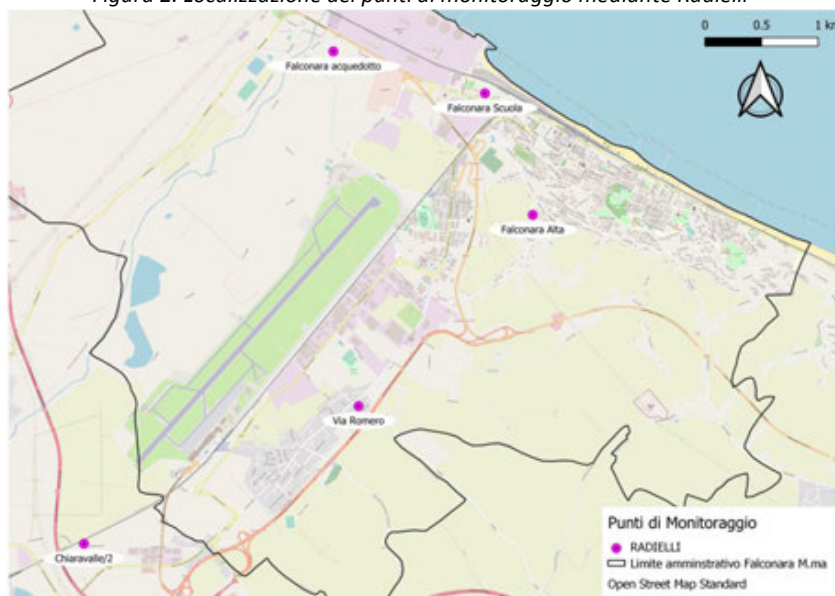
Figura 1. Contributo alle emissioni nell'Unione Europea – EU 28 – nel 2017 da parte dei settori rappresentanti le maggiori sorgenti emissive di SO_x, NO_x, PM₁₀ e PM_{2.5} primari, NH₃, NMVOC, CO, BC e CH₄



Fonte: EEA - Air quality in Europe - 2019 report

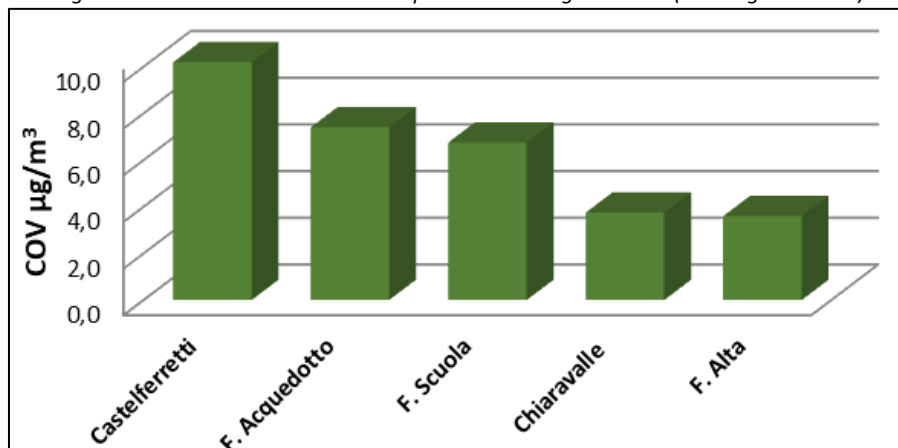
La campagna di monitoraggio è stata condotta utilizzando la tecnica di campionamento mediante campionatori diffusivi a simmetria radiale (Radielli®). Si tratta di una tecnica di facile impiego, che non necessita di particolare manutenzione e che consente di operare su medio-lungo periodo. I campionatori sono stati installati in cinque postazioni di misura, corrispondenti alle quattro stazioni di monitoraggio fisse della qualità dell'aria Falconara Scuola, Falconara Acquedotto, Falconara Alta, Chiaravalle/2 e ad un sito specifico in Loc. Castelferretti (Figura 2). In totale sono stati prelevati 658 campioni.

Figura 2. Localizzazione dei punti di monitoraggio mediante Radielli®



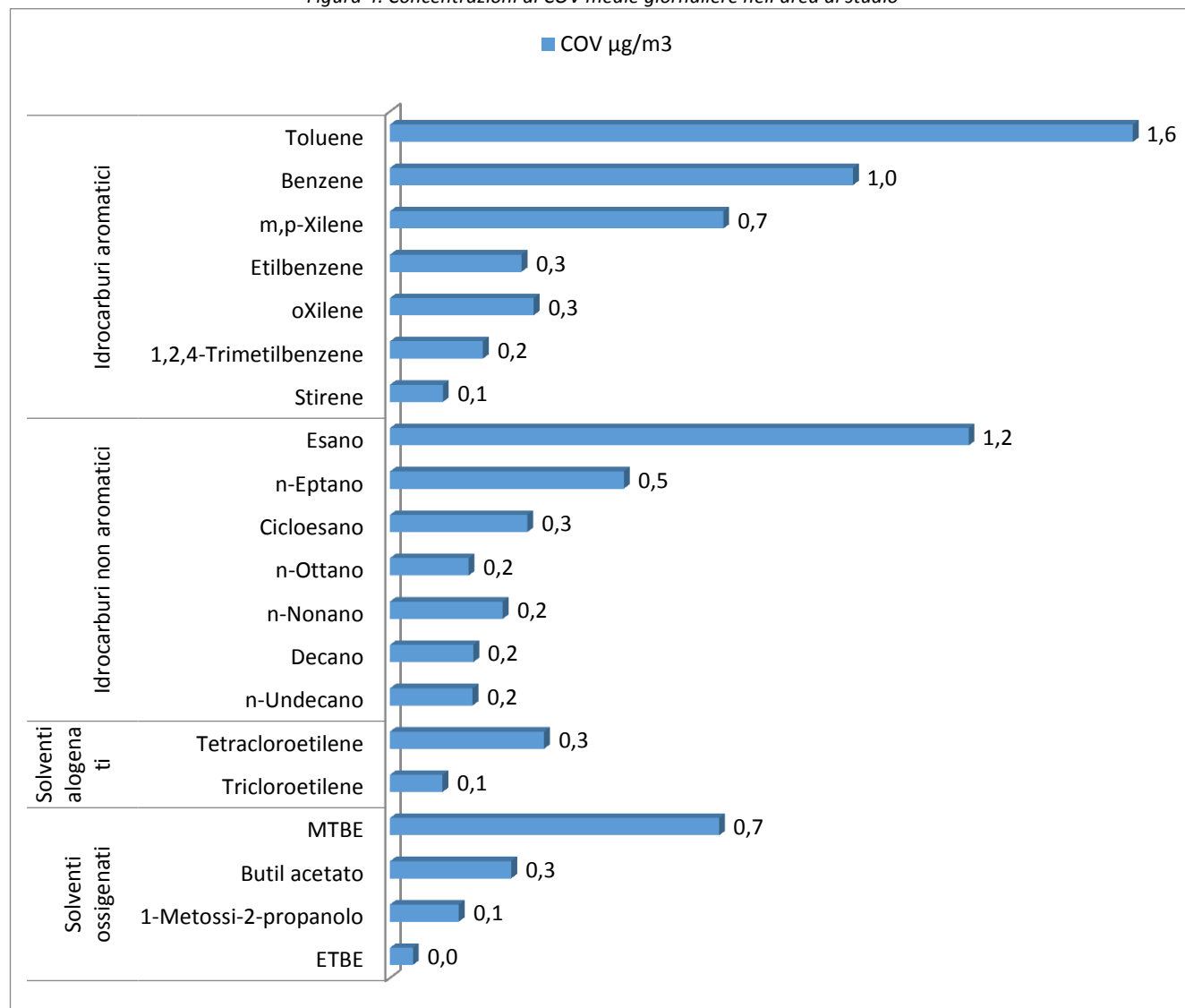
Le metodiche di analisi utilizzate hanno permesso di ricercare 97 composti organici volatili. Di questi 97, 41 composti non sono mai stati trovati nei campioni analizzati, cioè presentavano una massa sotto il limite di quantificazione del metodo. Gli altri 56 composti rilevati al sopra del limite di quantificazione sono stati quantificati in massa, espressa in nanogrammi/fiala. Per 20 tra questi composti è stato inoltre possibile quantificare la concentrazione media nel periodo di esposizione, espressa in $\mu\text{g}/\text{m}^3$. Tra i composti captati, il 58% della massa totale è costituito da: Toluene, Pentano, m,p-xilene, Benzene, Acetone, Esano, MTBE, Carboniotetracloruro ed Etilacetato. Castelferretti presenta mediamente una concentrazione giornaliera di COV complessivi superiori alle altre stazioni; seguono Falconara Acquedotto e Falconara Scuola e, infine, Chiaravalle e Falconara Alta con valori medi inferiori (Figura 3).

Figura 3. Concentrazione di COV complessiva medio giornaliera (media geometrica)



Considerando la media delle rilevazioni effettuate nell'intera area di studio, Toluene, Benzene, Esano, m,p-Xilene, n-Eptano ed MTBE sono i composti presenti in concentrazioni medie giornaliere maggiori.

Figura 4. Concentrazioni di COV medie giornaliere nell'area di studio



La normativa di riferimento per la valutazione della qualità dell'aria, D.lgs. 155/2010, pone un valore limite per il Benzene pari a $5 \mu\text{g}/\text{m}^3$ come concentrazione media annuale. Al fine di poter valutare i risultati ottenuti dalla presente campagna di monitoraggio anche per gli altri COV di cui è stato possibile determinare la concentrazione media in aria ambiente, sono stati presi in considerazione valori di riferimento di letteratura e le concentrazioni medie in aria ambiente indicate dall'Organizzazione Mondiale della Sanità O.M.S. (World Health Organization W.H.O.) nelle "Linee guida della qualità dell'aria per l'Europa" (Air quality guidelines for Europe, 2000) (Tabella 1).

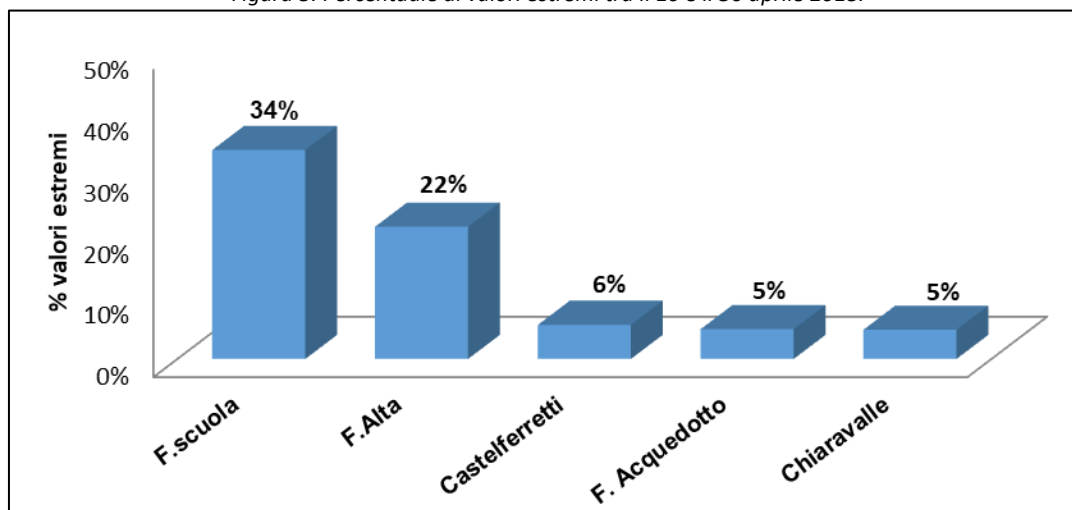
Tabella 1. Medie dei COV nell'area in studio e Medie dei valori estremi, confronto con dati di letteratura

Famiglia	COV	Concentrazione ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)		Linee guida della qualità dell'aria per l'Europa OMS – Concentrazioni medie in aria ambiente		Intervallo Valori letteratura Europa ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)
		Media	Media dei valori estremi	Zona Rurale	Area Urbana	
Idrocarburi aromatici	Benzene	1,0	2,9	1	5 - 20	0,7 - 3,88
	Toluene	1,6	3,8	5	5 - 150	0,27 - 13,26
	Stirene	0,1	0,4	1	20	-
	1,2,4-Trimetilbenzene	0,2	0,6	-	-	-
	m,p-Xilene	0,7	2,1	-	-	1,9 - 2,3
	o-Xilene	0,3	0,7	-	-	0,14 - 2,63
	Etilbenzene	0,3	0,8	-	-	0,4 - 5
Idrocarburi non aromatici	Esano	1,2	5,1	-	-	-
	n-Eptano	0,5	2,2	-	-	-
	n-Nonano	0,2	1,2	-	-	-
	n-Ottano	0,2	0,7	-	-	-
	Cicloesano	0,3	0,9	-	-	-
	n-Undecano	0,2	0,9	-	-	-
	Decano	0,2	1,0	-	-	-
Solventi alogenati	Tetracloroetilene	0,3	1,7	1	5	-
	Tricloroetilene	0,1	0,6	-	-	-
Solventi ossigenati	Butil acetato	0,3	0,7	-	-	-
	ETBE	0,0	0,3	-	-	-
	MTBE	0,7	2,6	-	-	-
	1-Metossi-2-propanolo	0,1	0,5	-	-	-

Le concentrazioni rilevate, espresse come media del campione di dati, risultano ampiamente confrontabili con i valori individuati per aree urbane e rurali dalla letteratura di riferimento.

Durante la campagna di monitoraggio si è verificato un incidente presso la raffineria API di Falconara, accaduto il giorno 11 aprile 2018. Le rilevazioni effettuate nel periodo immediatamente successivo all'incidente permettono di integrare le informazioni fornite quotidianamente dalle stazioni fisse della rete di rilevamento della qualità dell'aria e confermano la bontà del metodo di campionamento utilizzato in tale campagna, seppur sperimentale. L'evento ha influenzato principalmente le postazioni di monitoraggio presso Falconara Scuola e Falconara Alta, in cui sono state rilevate concentrazioni più elevate rispetto alla media del periodo di monitoraggio per la quasi totalità dei COV, ad eccezione dei solventi ossigenati e alogenati. Nel periodo dell'incidente infatti, il numero di valori estremi presso tali postazioni sono stati rispettivamente il 34% e il 22% dei campionamenti effettuati (Figura 5).

Figura 5. Percentuale di valori estremi tra il 10 e il 30 aprile 2018.



Sul totale delle analisi effettuate nel periodo in studio, con l'esclusione di quelle influenzate dall'incidente presso la raffineria API di Falconara, risulta che il 5% si colloca in una posizione più estrema rispetto al resto dei dati. I valori estremi presentano livelli di concentrazione mediamente 3-4 volte superiori ai valori medi ma restano comunque compresi negli intervalli di bibliografia considerati (Tabella 1).

I periodi in cui sono stati registrati i valori estremi sono stati confrontati con le segnalazioni pervenute per via telefonica al Comune di Falconara per segnalare la presenza di odori molesti. Su 486 segnalazioni telefoniche totali nel periodo di monitoraggio, è stato riscontrato che il 78% delle segnalazioni (n.380) risultano in corrispondenza dei giorni in cui si sono verificati valori estremi dei COV misurati in concentrazione. Dei 5 giorni in cui sono state registrate almeno 10 segnalazioni, 4 corrispondono a valori di concentrazione estremi.

Alcuni dei COV oggetto di monitoraggio rivestono notevole interesse sia perché sono precursori di altri inquinanti fotochimici e sia per le loro proprietà tossicologiche. Un raffronto tra le concentrazioni medie di periodo di tali composti chimici e i relativi parametri tossicologici, pur nella consapevolezza di una valenza puramente informativa, ha mostrato il rispetto del limite normativo della qualità dell'aria per il benzene, unica sostanza normata tra quelle selezionate, e dei valori di qualità e di riferimento per tutte le altre sostanze non normate. Alcune sostanze ritenute significative sotto il profilo sanitario, sono state ricercate ma non trovate nei campioni analizzati mentre altre, essendo state determinate esclusivamente in massa nanogrammi/fiala, non sono risultate confrontabili con i valori di riferimento espressi in concentrazione media. Un cenno a parte merita l'1,3-butadiene, composto che non è stato possibile ricercare con la strumentazione utilizzata.

In merito alla complessa tematica dei disturbi olfattivi è necessario precisare che non c'è un rapporto diretto tra l'intensità dell'odore (e di conseguenza il fastidio da esso derivante) e la tossicità della sostanza e che pertanto non è possibile trarre conclusioni sul rischio per la salute umana solo in base alla percezione di un odore.

La campagna di monitoraggio condotta da ARPAM ha permesso di acquisire maggiori informazioni nell'area di Falconara Marittima circa i livelli di concentrazione in aria ambiente di specifici COV, che normalmente non vengono misurati nelle ordinarie attività di controllo e monitoraggio della qualità dell'aria.

I dati acquisiti rappresentano un'importante base conoscitiva della qualità dell'aria per i composti organici volatili, utile ad indirizzare la programmazione di campagne di monitoraggio nell'area di Falconara Marittima al fine di una migliore conoscenza dell'ambiente e di una maggiore tutela della salute della popolazione potenzialmente esposta agli inquinanti ambientali.

Il contesto territoriale, per la peculiarità e la varietà delle fonti di pressione ambientale presenti nell'area, nonché per il disagio più volte manifestato dalla popolazione residente in relazione ai disturbi olfattivi, rimane al centro dell'attenzione e oggetto di valutazione da parte delle istituzioni competenti.

2. DOCUMENTO DI DETTAGLIO SUI RISULTATI DELLE INDAGINI

2.1. Introduzione

L'area di Falconara Marittima costituisce un contesto di riferimento nel quale coesistono diverse pressioni ambientali di origine antropica concentrate all'interno o in prossimità di un'area urbana densamente popolata. ARPA Marche controlla lo stato della qualità dell'aria dell'area tramite quattro stazioni di monitoraggio fisse afferenti alla rete regionale di qualità dell'aria.

Al fine di approfondire le conoscenze sulla qualità dell'aria ambiente in tale contesto territoriale, ARPA Marche ha effettuato nel periodo dal 16/01/2017 al 06/08/2018 una campagna di monitoraggio specifica finalizzata alla identificazione e quantificazione dei Composti Organici Volatili (COV) di origine antropica, che normalmente non vengono misurati nelle ordinarie attività di controllo e monitoraggio della qualità dell'aria.

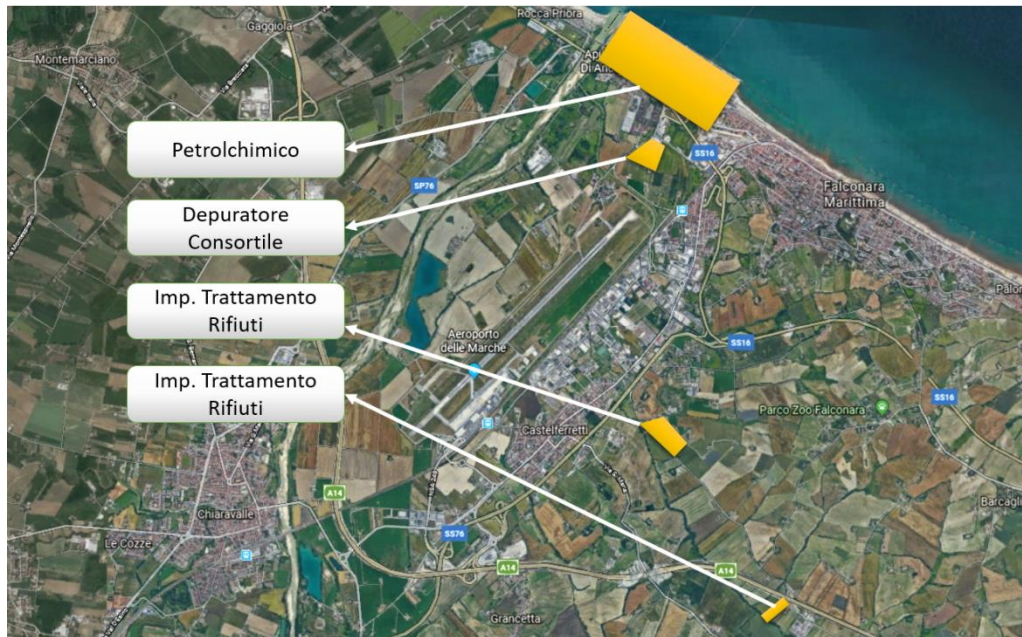
A tale scopo è stata utilizzata la tecnica di campionamento mediante campionatori diffusivi a simmetria radiale (Radielli®). Si tratta di una tecnica di facile impiego, che non necessita di particolare manutenzione e che consente di operare su medio-lungo periodo. I campionatori sono stati installati in cinque postazioni di misura, corrispondenti alle quattro stazioni di monitoraggio fisse della qualità dell'aria Falconara Scuola, Falconara Acquedotto, Falconara Alta, Chiaravalle/2 e ad un sito specifico in Loc. Castelferretti.

I risultati del monitoraggio effettuato sono stati valutati rispetto alle conoscenze pregresse sia delle condizioni ambientali specifiche dell'area in esame che dei dati di monitoraggio già a disposizione di ARPA Marche.

2.2. Inquadramento ambientale e territoriale dell'area di studio

Nel territorio in esame, caratterizzato da un'area urbana densamente popolata, sono presenti infrastrutture rilevanti, tra le quali la linea ferroviaria adriatica, la Strada Statale 16 Adriatica e l'Aeroporto Civile Raffaello Sanzio, e molteplici attività industriali, tra cui due impianti di trattamento rifiuti Bufarini s.r.l. e SEA s.r.l. (questa situata nel comune di Camerata Picena), il depuratore consortile della Multiservizi s.p.a. (in possesso di AIA provinciale) ed un impianto petrolifero, API Raffineria di Ancona, quest'ultimo in possesso di AIA statale e classificato come impianto a Rischio di Incidente Rilevante (RIR) a Soglia Superiore nel rispetto del D.Lgs. 105/2015, secondo la categoria 8 - Raffinerie Petrolchimiche/di petrolio (Figura 6).

Figura 6. Attività industriali presenti nell'area di studio, base Google Earth



Oltre alla presenza di attività antropiche, industrie e infrastrutture, il territorio falconarese è fortemente influenzato dalla presenza del Sito di Interesse Nazionale SIN di “Falconara Marittima” istituito con la legge 179 del 31/07/2002 pubblicata sulla Gazzetta Ufficiale N. 189 del 13 Agosto 2002. La perimetrazione del sito è stata successivamente definita con Decreto del Ministero dell'Ambiente e della Tutela del Territorio del 26 febbraio 2003, pubblicato nella Gazzetta Ufficiale N. 83 del 27 maggio 2003. Fanno parte del Sito di Interesse Nazionale “Falconara Marittima” le seguenti aree:

- api Raffineria di Ancona S.p.A.;
- stabilimento ex Montedison;
- aree interne Aerdorica S.p.A.;
- ex Liquigas – località Castellaraccia;
- ex industria chimica-bitumi;
- area di via Monti e Tognetti;
- area RFI antistante sito ex Montedison
- campo sportivo parrocchia di S. Maria della Neve e S. Rocco;
- ex officina meccanica Gattini;
- ex Vibrocementi;
- ex discarica R.S.U.

Nella perimetrazione è compresa anche l'area marina prospiciente quella terrestre che si estende dalla Raffineria Api all'ex Montedison per una superficie complessiva pari a circa 1200 ha.

2.3. Inquinamento da COV

Negli ultimi decenni è divenuto sempre più evidente come l'inquinamento dell'aria rappresenti una delle maggiori problematiche per la salute, in particolare di coloro che vivono in aree urbanizzate. Gli agglomerati urbani, infatti, rappresentano i contesti territoriali più a rischio per le popolazioni esposte in considerazione delle elevate concentrazioni di attività antropiche inquinanti in uno spazio limitato. L'attenzione, a tal proposito, va rivolta in modo prioritario agli inquinanti atmosferici emessi in prevalenza dal traffico autoveicolare, dal riscaldamento domestico e dagli insediamenti industriali. Gran parte degli inquinanti generati dalle sorgenti antropiche, unitamente alle caratteristiche morfologiche dei centri urbani e ai fattori meteorologici, tendono ad accumularsi localmente raggiungendo talvolta elevati livelli di concentrazione e innescando la formazione di ulteriori inquinanti mediante trasformazioni chimiche.

Ciò premesso, per quanto concerne la specifica situazione del comune di Falconara Marittima, caratterizzato dalla presenza di una rilevante componente antropica e dall'insistenza sul territorio di peculiari insediamenti produttivi e diverse infrastrutture, tra gli inquinanti atmosferici di interesse ambientale e sanitario, oltre al materiale particolato, un ruolo di primo piano spetta ai composti organici volatili (COV) e, soprattutto, agli idrocarburi non metanici (non-methane hydrocarbons, NMHC).

I composti organici volatili (COV), altrimenti noti nei paesi anglosassoni con l'acronimo di VOC, Volatile Organic Compounds, sono una vasta categoria di composti a basso peso molecolare e sono caratterizzati dalla loro elevata volatilità (capacità di evaporazione) a temperatura ambiente e pressione atmosferica. Secondo la definizione fornita dalla normativa nazionale¹ (Art. 268, Titolo I, Parte V, del D.Lgs. 152/2006) i COV sono rappresentati da *“qualsiasi composto organico che abbia a 293,15 K una pressione di vapore di 0,01 kPa (=0,075 mmHg) o superiore, oppure che abbia una volatilità corrispondente in condizioni particolari di uso”*.

Facendo riferimento al punto di ebollizione piuttosto che alla pressione di vapore, la direttiva europea 2004/42² definisce invece i VOC come *“qualsiasi composto organico avente un punto di ebollizione iniziale pari o inferiore a 250 °C, misurato ad una pressione standard di 101,3 kPa”*. A questa definizione si aggiunge una classificazione dei composti organici volatili, fornita dall'Organizzazione Mondiale della Sanità, che, sulla base del punto di ebollizione, individua quattro categorie di composti organici: molto volatili (VVOC), volatili (VOC), semivolatili (SVOC) e associati al particolato (POM) (ISS-INAIL, 2015).

La direttiva europea 2016/2284³ ha introdotto anche la distinzione nell'ambito del macrogruppo dei COV, dei cosiddetti composti organici volatili non metanici (COVNM), intesi come *“tutti i composti organici, diversi dal metano, che possono produrre ossidanti fotochimici per reazione con gli ossidi di azoto in presenza di*

¹ Art. 268, Titolo I, Parte V, del D.Lgs. 152/2006.

² Directive 2004/42/CE of the European Parliament and the Council on the limitation of emissions of volatile organic compounds due to the use of organic solvents in certain paints and varnishes and vehicle refinishing products and amending Directive 1999/13/EC.

³ Directive 2016/2284/CE of the European Parliament and the Council on the reduction of national emissions of certain atmospheric pollutants, amending Directive 2003/35/EC and repealing Directive 2001/81/EC.

radiazioni solari". Questa definizione prende in considerazione il fatto che i VOC possono produrre, attraverso reazioni chimiche catalizzate dalla radiazione solare, il cosiddetto smog fotochimico, cioè l'insieme di composti inquinanti presenti nell'aria. Il metano, tuttavia, essendo un composto molto meno reattivo rispetto agli altri idrocarburi nella troposfera, è spesso considerato separatamente.

3. Materiali e metodi

Nel periodo dal 16/01/2017 al 06/08/2018 sono stati prelevati ed analizzati 685 campioni di Composti Organici Volatili nei comuni di Chiaravalle e Falconara Marittima (Tabella 2). Per il campionamento sono stati utilizzati campionatori diffusivi a simmetria radiale, Radielli®, prodotti da AMS Analitica. I campionatori sono stati posizionati presso le stazioni di monitoraggio della Rete Regionale della Qualità dell'Aria di Chiaravalle/2, Falconara Acquedotto, Falconara Alta e Falconara Scuola, e in via Oscar Romero a Castelferretti (frazione di Falconara) (Figura 7). Il periodo di esposizione dei rilevamenti ha avuto durata variabile da 3 a 4 giorni ciascuno. La campagna ha avuto una durata complessiva di circa 19 mesi, al fine di avere a disposizione un campione significativo di dati e di cogliere la variabilità stagionale degli inquinanti monitorati.

Tabella 2. Numero di campioni per stazione di monitoraggio.

Stazione di monitoraggio	Totale	Estate	Inverno
Totale	685 (100%)	375 (55%)	310 (45%)
Castelferretti (via Romero)	145 (21%)	80 (21%)	65 (21%)
Chiaravalle/2	132 (19%)	73 (19%)	59 (19%)
Falconara Acquedotto	133 (19%)	74 (20%)	59 (19%)
Falconara Alta	138 (20%)	74 (20%)	64 (21%)
Falconara Scuola	137 (20%)	74 (20%)	63 (20%)

Figura 7. Localizzazione dei punti di monitoraggio mediante Radielli®



I campionatori sono costituiti dai seguenti componenti (fonte <http://www.amsanalitica.com/it/dettaglio-prodotto/items/radiello.html>) (Figura 8):

- cartuccia adsorbente – la cartuccia è specifica per il tipo di inquinante da captare e deve essere introdotta all'interno del corpo diffusivo.
- corpo diffusivo – è costituito da un corpo permeativo in membrana siliconica da 50 µm di spessore, sostenuta da una rete di acciaio inossidabile. Il corpo diffusivo va avvitato alla piastra di supporto.
- piastra di supporto - è in policarbonato e serve sia da tappo che da sostegno del corpo diffusivo. È dotata di filetto per l'avvitamento del corpo diffusivo ed è corredata di una pinza (clip) e di una tasca adesiva trasparente per l'inserimento dell'etichetta. Le tre parti vanno assemblate prima dell'uso.

Questa metodologia di campionamento consente di monitorare diversi analiti con più campionatori in parallelo e di effettuare contemporaneamente campagne di mappatura del territorio. La tipologia di Radielli® utilizzata nella presente campagna è specifica e certificata per il campionamento di VOC.

I campionatori passivi non necessitano inoltre di fornitura di elettricità e richiedono una ridotta manutenzione. I campionatori sono stati installati all'interno di box protettivi aperti su tre lati e fissati a supporti in loco (Figura 8).

Figura 8. Radiello®, (fonte <http://www.amsanalitica.com/it/dettaglio-prodotto/items/radiello.html>)
Box con campionario installato a Falconara Alta



Le cartucce adsorbenti, prelevate alla fine del periodo di esposizione, sono state analizzate mediante la tecnica del desorbimento termico e gascromatografia-spettrometria di massa GC-MS. I solventi calibrati al GC-MS sono 97. Di questi 97, 41 composti non sono mai stati trovati nei campioni analizzati, cioè presentavano una massa sotto il limite di quantificazione del metodo (Limit of Quantification, LOQ) e sono riportati in allegato (Tabella 21).

I valori inferiori al limite di quantificazione sono stati posti pari alla metà di LOQ; nello specifico, il LOQ strumentale è di 5 ng/fiala per tutti gli analiti, ad eccezione dell'isopropil acetato, 1-metossi-2-propanolo, propil acetato, isobutil acetato, butil acetato e 2-butossietanolo per i quali il LOQ è pari a 30 ng/fiala.

Per gli altri 56 composti rilevati al sopra del limite di quantificazione è stata determinata la massa in nanogrammi/fiala. Di questi, circa 20 solventi sono stati inoltre quantificati mediante la concentrazione media nel periodo di esposizione, espressa in $\mu\text{g}/\text{m}^3$: benzene, cicloesano, decano, etil-ter-butyl etere (ETBE), esano, etilbenzene, metil-ter-butyletere (MTBE), n-nonano, n-ottano, 1-metossi-2-propanolo, n-eptano, n-undecano, stirene, tetracloroetilene, toluene, tricloroetilene, 1,2,4-trimetilbenzene, m,p-xilene, butil acetato, o-xilene.

Per gli analiti espressi in $\mu\text{g}/\text{m}^3$ i limiti di quantificazione strumentale sono riportati in Tabella 3.

Tabella 3. Limiti di quantificazione strumentale $\mu\text{g}/\text{m}^3$.

COV	LOQ $\mu\text{g}/\text{m}^3$	COV	LOQ $\mu\text{g}/\text{m}^3$	COV	LOQ $\mu\text{g}/\text{m}^3$
Benzene	0,043	n-nonano	0,055	Toluene	0,039
Cicloesano	0,042	n-ottano	0,048	Tricloroetilene	0,043
Decano	0,052	1-metossi-2-propanolo	0,261	1,2,4-trimetilbenzene	0,053
ETBE	0,039	n-eptano	0,046	m,p-xilene	0,087
Esano	0,045	n-undecano	0,096	n-Butilacetato	0,283
Etilbenzene	0,045	Stirene	0,043	o-xilene	0,047
MTBE	0,039	Tetracloroetilene	0,046		

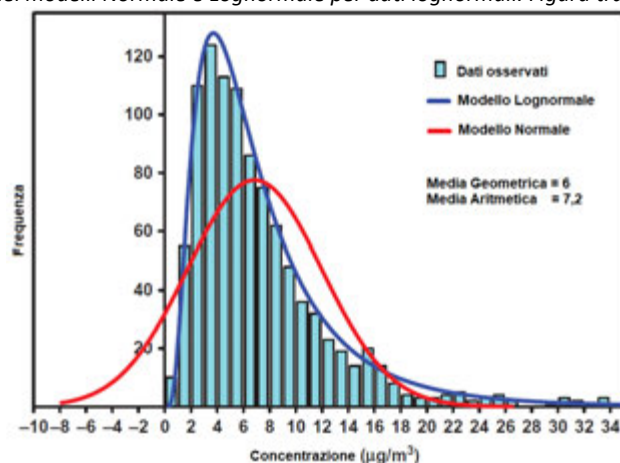
L'incidente presso la raffineria API di Falconara, accaduto l'11 aprile 2018, è stato ritenuto un evento eccezionale che ha influenzato i rilevamenti effettuati dal 10, 13, 16 e 18 aprile (inizio data di campionamento); per evitare di introdurre distorsioni nella procedura di stima dei valori di tendenza centrale dei COV e di valutazione delle correlazioni, queste misurazioni sono state escluse dal campione di analisi, essendo dei valori anomali non rappresentativi dell'aria ambiente in studio.

I test di Shapiro-Wilk e Kolmogorov-Smirnov sono stati utilizzati al fine di valutare l'ipotesi di normalità della distribuzione dei dati espressi in ng/fiala, $\mu\text{g}/\text{m}^3$ e nelle rispettive trasformazioni logaritmiche.

A partire dalla massa rilevata in fiala nel periodo di esposizione variabile da 3 a 4 giorni, è stato determinato, per ciascuna stazione di monitoraggio, il valore medio giornaliero (ng) dei COV complessivi; analogamente sono stati determinati i COV complessivi in concentrazione.

Il valore medio rappresentativo della tendenza centrale dei dati è stato determinato utilizzando la media geometrica (MG) in virtù del fatto che essa risulta la misura di tendenza centrale più robusta in presenza di una distribuzione dei dati asimmetrica a destra, quale quella caratterizzante i composti organici volatili; la media aritmetica (MA) in questi casi è più sensibile ai valori estremi della distribuzione e risulta un indicatore meno idoneo a descrivere la massa centrale dei dati (Pleil, 2014; Brantley, 2015; EPA, 1997). Un esempio del confronto dell'adattamento del modello di distribuzione Normale e Lognormale su una distribuzione di dati lognormali (Pleil, 2014) è riportato in Figura 9. L'istogramma rappresenta la frequenza relativa dell'intervallo in ascissa relativo a dati distribuiti in maniera lognormale con media geometrica pari a $6 \mu\text{g}/\text{m}^3$; nell'assunzione non corretta di dati normalmente distribuiti viene invece stimato un valore medio di $7,2 \mu\text{g}/\text{m}^3$. Questo accade perché il modello Normale predice erroneamente la probabilità di valori di concentrazioni negative e sottostima i valori bassi di concentrazione rendendo l'approccio Lognormale più accurato di quello Normale. Tuttavia, per completezza di analisi, sono stati presentati anche i valori della media aritmetica.

Figura 9. Confronto dei modelli Normale e Lognormale per dati lognormali. Figura tratta da Pleil et al., 2014



Per stazione di monitoraggio, sono state calcolate le statistiche descrittive delle concentrazioni di ciascun COV: percentuale di valori inferiori al limite di quantificazione (%ILQ), la media aritmetica, la deviazione standard, la media geometrica, l'intervallo di confidenza al 95% della media geometrica, il 25-esimo e il 75-esimo percentile (range interquartile), il 95-esimo percentile e il valore massimo. L'intervallo di confidenza della media geometrica è stato determinato con il metodo non parametrico Bootstrap sui dati log-trasformati (Brantley, 2015, Wickham, 2009) e quindi riportato nella scala originale.

Sono stati confrontati i livelli medi dei COV tra stazioni di monitoraggio ed è stata determinata la significatività statistica delle differenze attraverso un modello di regressione lineare multiplo sui dati linearizzati, tenendo conto dell'effetto stagionale (inverno: ottobre-marzo; estate: aprile-settembre) e del trend di periodo; valori p (p-value) inferiori a 0,05 sono stati considerati statisticamente significativi. Lo stesso modello statistico è stato utilizzato per valutare l'effetto stagionale sul valore medio di concentrazione dell'analita, tenendo conto del trend temporale dei dati.

L'associazione lineare tra il COV misurato in due differenti stazioni di monitoraggio è stata analizzata con l'indice di correlazione di Pearson sui dati linearizzati; esso assume valori tra 0 e 1 in presenza di correlazione positiva, e tra 0 e -1, in presenza di correlazione negativa; il valore nullo indica l'assenza di associazione, l'unità indica una perfetta associazione lineare.

Al fine di individuare se l'incidente verificatosi presso la raffineria abbia avuto ripercussioni spaziali o temporali nelle stazioni di monitoraggio, è stata effettuata un'analisi dei valori anomali nelle distribuzioni delle concentrazioni dei COV; sono stati identificati come anomali i valori che si discostavano dal 75-esimo percentile più di 1,5 volte e più di 3 volte il range interquartile di ciascuna distribuzione.

4. Dati meteo del periodo di monitoraggio

Il periodo di monitoraggio copre 19 mesi, tra il 16/01/2017 e il 06/08/2018. Si riportano di seguito i dati meteo complessivi del periodo. Tra le stazioni di monitoraggio della rete RRQA collocate nell'area di interesse per il presente studio, solo la stazione di Falconara Scuola è dotata di sensori meteo, che rilevano: Direzione e

velocità del vento, pressione atmosferica e radiazione globale. I dati sono disponibili nell'applicativo online ARPAM all'indirizzo <http://85.47.105.98:16382/Default.aspx>.

Per i dati di Precipitazioni cumulate e Temperatura media si è fatto riferimento alle più vicine stazioni meteo della Regione Marche - Servizio Protezione Civile, le cui rilevazioni sono rese disponibili nel sito SIRMIP online (<http://app.protezionecivile.marche.it/sol/indexjs.php?lang=it>).

4.1. Precipitazioni cumulate

Per le precipitazioni, sono stati presi a riferimenti i dati cumulati (mm) misurati dalla stazione meteo Fiumesino (RT-3032) della Regione Marche - Servizio Protezione Civile. Le precipitazioni cumulate riferite ai periodi 16/01/2017-31/12/2017 e 01/01/2018-06/08/2018 sono riportate rispettivamente in Figura 10 e Figura 11.

Figura 10. Precipitazioni cumulate misurate dalla Stazione meteo Fiumesino RT-3032 tra il 16/01/2017 e il 31/12/2017

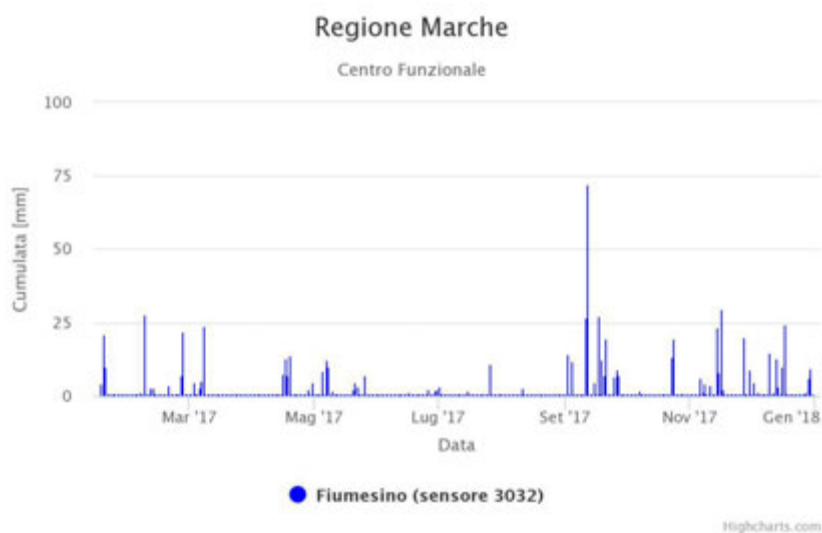
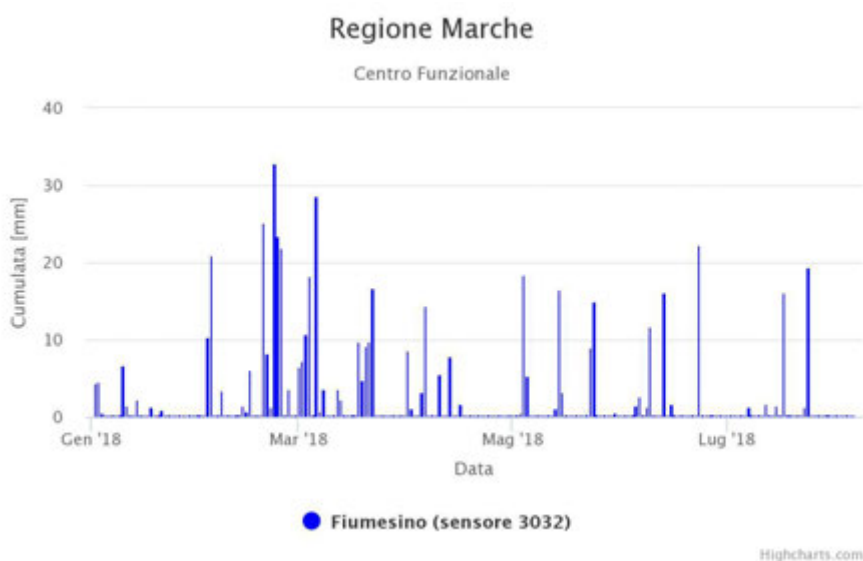


Figura 11. Precipitazioni cumulate misurate dalla Stazione meteo Fiumesino RT-3032 tra il 01/01/2018 e il 06/08/2018



4.2. Temperatura media

I dati meteo di Temperatura non sono disponibili per la stazione Fiumesino. Sono quindi stati presi a riferimenti i dati di Temperatura media (°C) rilevati dalla stazione meteo Ancona Torrette (RT-2948) della Regione Marche - Servizio Protezione Civile. Gli andamenti della Temperatura media, riferiti ai periodi 16/01/2017-31/12/2017 e 01/01/2018-06/08/2018 sono riportate rispettivamente in Figura 12 e Figura 13.

Figura 12. Temperatura media misurata dalla Stazione meteo Ancona Torrette RT-2948 tra il 16/01/2017 e il 31/12/2017

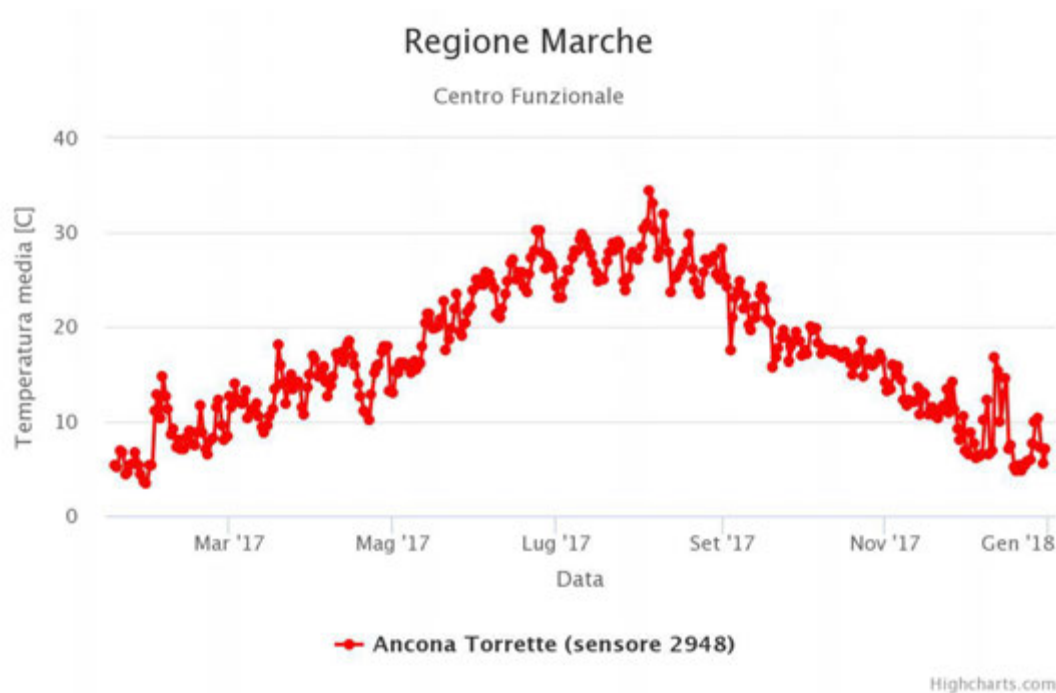
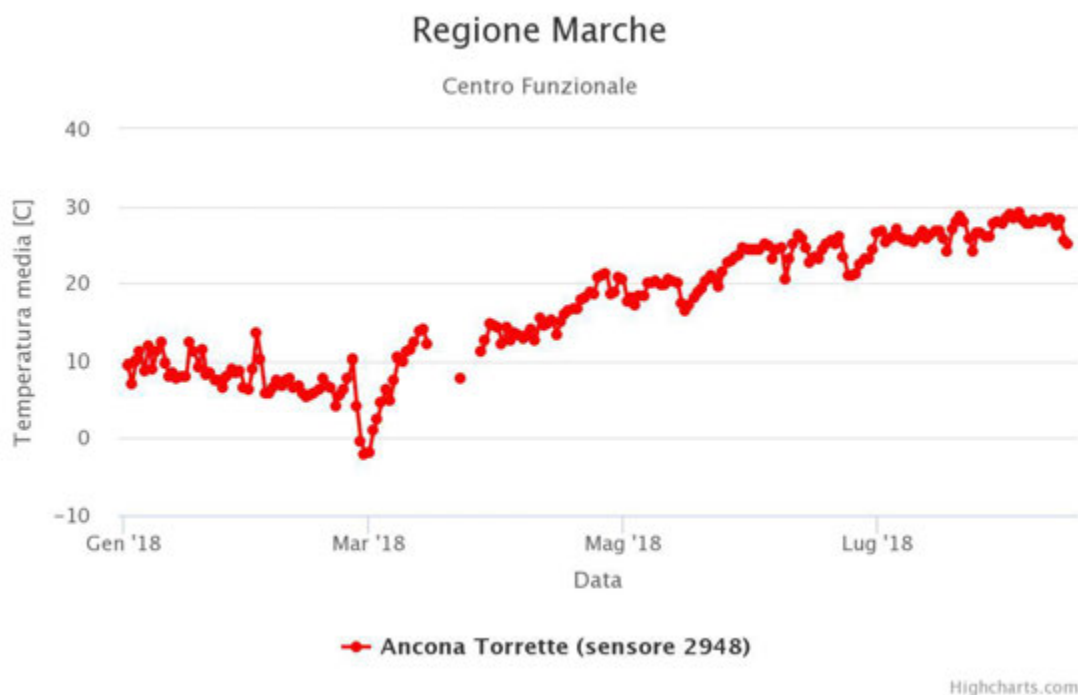


Figura 13. Temperatura media misurata dalla Stazione meteo Ancona Torrette RT-2948 tra il 01/01/2018 e il 06/08/2018



4.3. Direzione e velocità del vento

La centralina della rete RRQA Falconara Scuola rileva Direzione (°N) e velocità del vento (m/s). I dati rilevati nel periodo 16/01/2017 e 06/08/2018 sono stati elaborati al fine di definire la rosa dei venti del periodo e la distribuzione di frequenza della classi di velocità del vento tramite il software WRPLOT View™ distribuito da Lakes Environmental (<https://www.weblakes.com/products/wrplot/index.html>) (Figura 14, Figura 15).

Dalle elaborazioni esposte si evince che la direzione di provenienza prevalente del vento è collocata nel terzo quadrante Ovest, Sud-Ovest, con predominio di venti tra 0,5 e 2,10 m/s. Venti più forti, compresi tra 3,6 e 8,8 m/s, provengono invece prevalentemente, anche se con frequenza minore, dal primo e secondo quadrante.

Figura 14. Rosa dei venti elaborata sui dati misurati dalla Centralina Falconara Scuola della rete RRQA tra il 16/01/2017 e il 06/08/2018

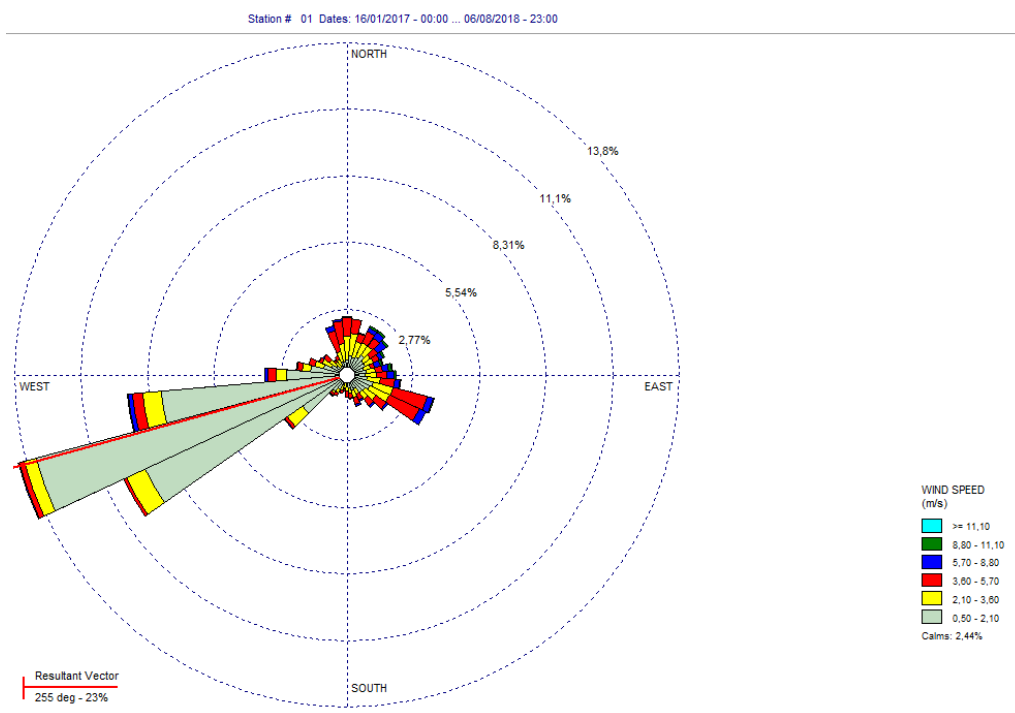
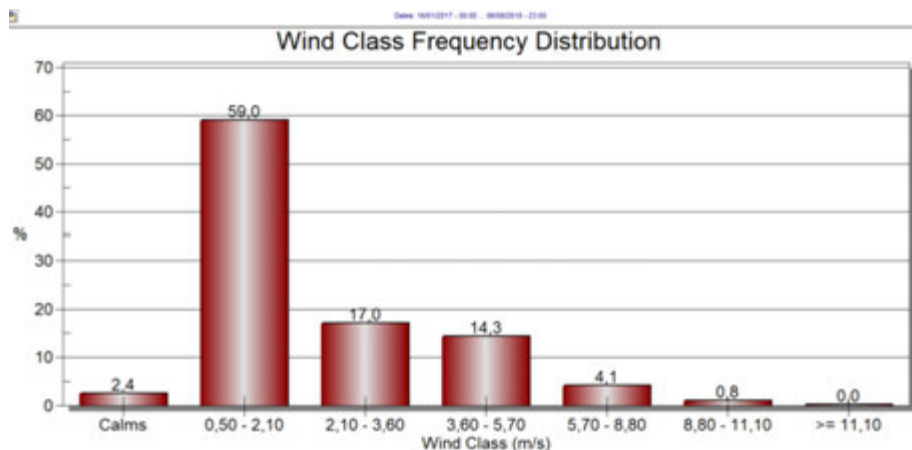


Figura 15. Distribuzione della classi di frequenza della velocità del vento, elaborata sui dati misurati dalla Centralina Falconara Scuola della rete RRQA tra il 16/01/2017 e il 06/08/2018



5. Risultati del monitoraggio

5.1. COV nanogrammi/fiala

Un totale di 56 COV sono stati captati con Radiello® nelle stazioni di monitoraggio di Castelferretti, Chiaravalle, Falconara Acquedotto, Falconara Alta e Falconara Scuola, nel periodo di 19 mesi tra il 16/01/2017 e il 06/08/2018. I 56 COV captati sono riportati in Tabella 4 raggruppati secondo le caratteristiche chimiche.

Tabella 4. COV captati nella campagna di monitoraggio tra il 16/01/2017 e il 06/08/2018

SOLVENTI ALOGENATI	IDROCARBURI NON AROMATICI	IDROCARBURI AROMATICI	SOLVENTI OSSIGENATI
Triclorofluorometano	Pentano	Benzene	Acetone
cis-1,2-Dicloroetilene	Esano	Toluene	MTBE
Cloroformio	2,4-Dimetilpentano	Etilbenzene	ETBE
Carboniotetracloruro	2-Metilesano	m,p-Xilene	MEK
1,2-Dicloroetano	Cicloesano	o-Xilene	Etilacetato
Tricloroetilene	2,3-Dimetilpentano	Stirene	1-Metossi-2-propanolo
1,2-Dicloropropano	3-Metilesano	Isopropilbenzene	MIBK
Tetracloroetilene	2,2,4-Trimetilpentano	n-Propilbenzene	Isobutilacetato
Bromoformio	Eptano	4-etiltoluene	n-Butilacetato
1,2,3-Tricloropropano	Metilcicloesano	3-etiltoluene	2-Butossietanolo
	2,5-Dimetilesano	1,3,5-Trimetilbenzene	
	2,4-Dimetilesano	2-etiltoluene	
	4-Metileptano	ter-Butilbenzene	
	Ottano	1,2,4-Trimetilbenzene	
	Nonano	p-Isopropiltoluene	
	Decano	1,2,3-Trimetilbenzene	
	Undecano	n-Butilbenzene	
	Dodecano	Naftalene	

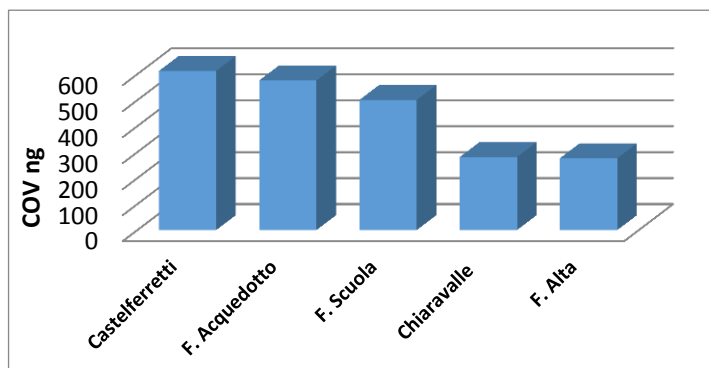
Le 56 sostanze sono state misurate in nanogrammi/fiala e sono riportate in Tabella 7 con le percentuali della massa del COV (ng) sul totale complessivo medio giornaliero. L'analita maggiormente presente a Castelferretti risulta essere il toluene con il 17% della massa media giornaliera; a Falconara Acquedotto, Scuola e Alta è il Pentano con percentuali, rispettivamente, del 27%, 22% e 13% e a Chiaravalle sono l'acetone e il toluene con il 12% ciascuno. Castelferretti e Falconara Acquedotto presentano mediamente una massa complessiva media giornaliera superiore alle altre stazioni, rispettivamente con valori di 612 ng e 576 ng; segue Falconara Scuola con 501 ng, mentre Chiaravalle e Falconara Alta mostrano COV complessivi inferiori a 300 ng (Tabella 5, Figura 16).

Di ulteriori 41 sostanze ricercate con il metodo di analisi utilizzato ed elencate in allegato (Tabella 21) non è stata rilevata la presenza perché inferiori a Limite di quantificazione del metodo. Tra i composti che rivestono particolare interesse sanitario, non è stato inoltre possibile effettuare la ricerca del composto 1,3-butadiene con la strumentazione utilizzata.

Tabella 5. COV complessivi medi giornalieri (ng).

Stazione di monitoraggio	COV totali ng	
	M. Geom.	M. Aritm.
Castelferretti	612	842
F. Acquedotto	576	775
F. Scuola	501	704
Chiaravalle	281	378
F. Alta	277	353

Figura 16. COV complessivo medio giornaliero.



Tra i COV captati, il 58% della massa totale è costituito dal toluene, pentano, m,p-xilene, benzene, acetone, esano, MTBE, Carboniotetracloruro ed etilacetato; in Tabella 6 sono riportati, per ciascuna stazione di campionamento, i valori medi giornalieri, la percentuale sul totale complessivo medio e la percentuale cumulata.

Tabella 6. COV ng maggiormente presenti nella massa complessiva captata.

Stazione	COV	M. Geom.	%	% Cumulata	Stazione	COV	M. Geom.	%	% Cumulata
Castelf.	Toluene	103,0	17%	17%	Chiarav.	Acetone	34,1	12%	12%
	Pentano	59,0	10%	26%		Toluene	32,7	12%	24%
	m,p-Xilene	43,9	7%	34%		Benzene	26,6	9%	33%
	Benzene	40,5	7%	40%		Pentano	23,4	8%	42%
	Acetone	39,1	6%	47%		Esano	15,7	6%	47%
	Esano	32,1	5%	52%		Carboniotetracloruro	14,0	5%	52%
	MTBE	29,8	5%	57%		Etilacetato	12,9	5%	57%
F.Acqu.	Pentano	153,9	27%	27%	F.Alta	Pentano	36,2	13%	13%
	Toluene	56,8	10%	37%		Toluene	30,7	11%	24%
	Esano	43,3	8%	44%		Acetone	29,3	11%	35%
	MTBE	39,1	7%	51%		Benzene	25,7	9%	44%
	Acetone	34,1	6%	57%		Esano	15,9	6%	50%
F.Scuola	Pentano	109,3	22%	22%	Carboniotetracloruro	12,7	5%	54%	
	Toluene	53,0	11%	32%	mpXilene	10,7	4%	58%	
	Esano	42,5	8%	41%					
	Acetone	34,0	7%	48%					
	Benzene	32,7	7%	54%					
	MTBE	20,0	4%	58%					

Tabella 7. Percentuale della massa del COV (ng) sul totale complessivo medio giornaliero.

COV	Castelferretti	F. Acquedotto	F. Scuola	Chiaravalle	F. Alta
Toluene	17%	10%	11%	12%	11%
Pentano	10%	27%	22%	8%	13%
m,p-xilene	7%	3%	4%	4%	4%
Benzene	7%	6%	7%	9%	9%
Acetone	6%	6%	7%	12%	11%
Esano	5%	8%	8%	6%	6%
MTBE	5%	7%	4%	3%	3%
Eptano	3%	3%	3%	2%	2%
o-xilene	3%	2%	2%	2%	2%
Etilbenzene	3%	1%	2%	2%	2%
Tetracloroetilene	3%	1%	1%	2%	1%
Etilacetato	2%	2%	3%	5%	3%
Carboniotetracloruro	2%	2%	3%	5%	5%
Cicloesano	2%	2%	2%	1%	2%
2-Metilesano	2%	2%	2%	1%	1%
3-Metilesano	2%	2%	2%	1%	1%
Metilcicloesano	1%	2%	2%	<1%	1%
MEK	1%	1%	2%	3%	2%
Butil acetato	1%	1%	1%	2%	2%
Isobutilacetato	1%	1%	1%	2%	2%
1-metossi-2-propanolo	1%	1%	1%	2%	2%
2-butossietanolo	1%	1%	1%	2%	2%
Dodecano	1%	1%	1%	2%	1%
1,2,4-trimetilbenzene	1%	1%	1%	1%	1%
2,2,4-trimetilpentano	1%	<1%	<1%	<1%	<1%
Decano	1%	1%	<1%	1%	1%
n-nonano	1%	1%	1%	1%	1%
Stirene	1%	1%	1%	1%	1%
3-etiltoluene	1%	<1%	<1%	<1%	<1%
n-ottano	1%	1%	1%	<1%	1%
2,3-dimetilpentano	1%	1%	1%	<1%	1%
1,2-dicloropropano	1%	<1%	<1%	<1%	<1%
Triclorofluorometano	1%	1%	1%	1%	1%
n-propilbenzene					
1,3,5-trimetilbenzene					
2-etiltoluene					
ETBE					
n-undecano					
2,4-dimetilpentano					
4-etiltoluene					
Naftalene					
Tricloroetilene					
1,2,3-trimetilbenzene					
terbutilbenzene					
2,5-dimetilesano	<1%	<1%	<1%	<1%	<1%
2,4-dimetilesano					
plisopropiltoluene					
Cloroformio					
n-butilbenzene					
4-metileptano					
MIBK					
1,2-dicloroetano					
cis-1,2-dicloroetilene					
Isopropilbenzene					
Bromoformio					
1,2,3-tricloropropano					

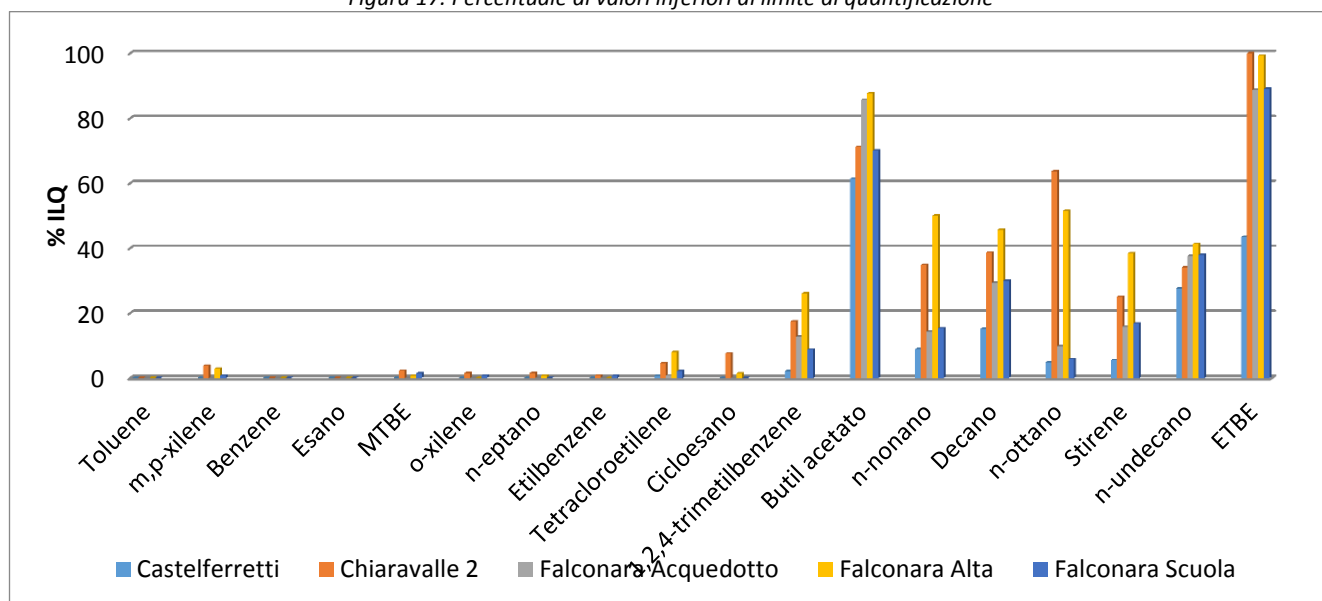
A Castelferretti è il toluene il composto maggiormente presente in massa con il 17% del totale; a Chiaravalle sono l'acetone e il toluene che insieme rappresentano il 24% del totale. A Falconara Acquedotto e Scuola il pentano rappresenta, rispettivamente, il 27% e il 22%, segue il toluene con il 10% e 11%. Anche a Falconara

Alta il pentano e il toluene sono i due composti più importanti ma con un minor divario tra le percentuali della massa sul totale dei COV: 13% e 11%.

5.2. COV concentrazioni $\mu\text{g}/\text{m}^3$

Per tutte le stazioni di monitoraggio, la concentrazione media del periodo di esposizione è stata determinata per 18 analiti; nel sito di Castelferretti sono stati quantificate anche le concentrazioni di 1-metossi-2-propanolo e tricloroetilene. In Figura 17 sono riportate, per analita e stazione, le percentuali dei valori di concentrazione inferiori al limite di quantificazione (ILQ); il toluene, m,p-xilene, benzene, esano, MTBE, o-xilene, eptano, etilbenzene, tetracloroetilene e cicloesano hanno una percentuale trascurabile di valori ILQ. ETBE e butil acetato presentano una percentuale di valori ILQ superiori al 40% per tutti i siti, così come n-undecano e decano con ILQ maggiori del 20% ad eccezione del decano per Castelferretti. Il nonano, l'ottano e lo stirene mostrano valori ILQ superiori al 20% a Chiaravalle e Falconara Alta.

Figura 17. Percentuale di valori inferiori al limite di quantificazione



Le distribuzioni osservate dei COV in studio presentano una forma tipicamente asimmetrica, con una coda allungata verso valori più elevati, che non risultano in accordo alla variabile casuale Normale ($p\text{-value} < 0,01$).

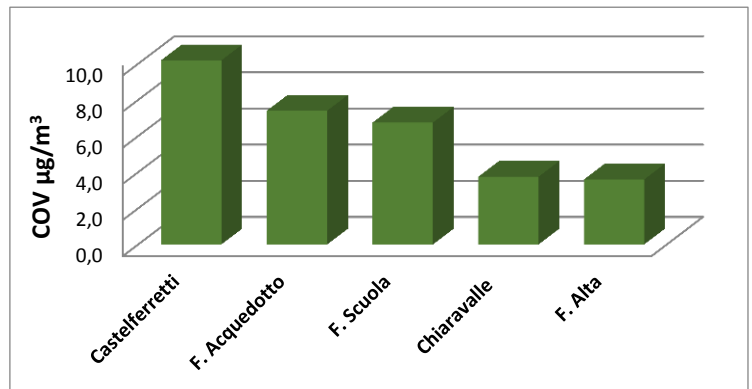
I composti che presentano una percentuale di valori inferiori al limite di quantificazione minore del 10%, risultano avere una distribuzione in accordo alla variabile casuale log-Normale (test di Shapiro-Wilk e Kolmogorov-Smirnov, $p\text{-value} > 0,01$).

Castelferretti presenta mediamente una concentrazione giornaliera di COV complessivi superiori alle altre stazioni con un valore medio di $10 \mu\text{g}/\text{m}^3$; seguono Falconara Acquedotto e Falconara Scuola con un valore medio giornaliero di $7 \mu\text{g}/\text{m}^3$ e, infine, Chiaravalle e Falconara Alta con valori medi inferiori a $4 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (Figura 18).

Tabella 8. COV complessivi medi giornalieri ($\mu\text{g}/\text{m}^3$).

Stazione di monitoraggio	COV totali $\mu\text{g}/\text{m}^3$	
	M. Geom.	M. Aritm.
Castelferretti	10,2	13,4
F. Acquedotto	7,4	9,4
F. Scuola	6,7	8,7
Chiaravalle	3,7	4,8
F. Alta	3,6	4,4

Figura 18. COV complessivo medio giornaliero ($\mu\text{g}/\text{m}^3$).



In Tabella 9 e Tabella 10 sono riportate le statistiche descrittive dei COV $\mu\text{g}/\text{m}^3$ per stazione di monitoraggio: percentuale di valori inferiori al limite di quantificazione (%ILQ), la media aritmetica, la deviazione standard, la media geometrica, l'intervallo di confidenza al 95% della media geometrica, il range interquartile (25-esimo/75-esimo percentile), il 95-esimo percentile e il valore massimo. La Figura 19 mostra le medie geometriche dei COV per stazione di monitoraggio; la stazione di Castelferretti presenta valori medi più alti, rispetto alle altre stazioni, per la maggior parte dei COV quantificati; fanno eccezione n-eptano, il cicloesano e l'ottano per i quali non risultano differenze significative ($p\text{-value}>0,05$) con i valori medi riscontrati a Falconara Acquedotto e Falconara Scuola, n-undecano che non mostra differenze in termini di valore medio con Chiaravalle ($p\text{-value}>0,05$), l'esano che mostra valori più bassi rispetto a Falconara Acquedotto e Falconara Scuola ($p\text{-value}<0,05$) e MTBE dove a Chiaravalle il valore medio è inferiore a Falconara Acquedotto ($p\text{-value}<0,05$).

Le stazioni di Falconara Acquedotto e Falconara Scuola non presentano differenze significative tra i valori medi della quasi totalità dei COV ($p\text{-value}>0,05$); fa eccezione MTBE ($p\text{-value}<0,0001$) con un valore medio significativamente più alto a Falconara Acquedotto (MG: $0,9 \mu\text{g}/\text{m}^3$ - I.C.95% 0,8-1,1; F. Scuola MG: $0,5 \mu\text{g}/\text{m}^3$ - I.C.95% 0,4-0,6).

Le stazioni di Chiaravalle e Falconara Alta non presentano differenze tra i valori medi del Toluene, m,p-xilene, benzene, esano, MTBE, o-xilene, etilbenzene, 1,2,4-trimetilbenzene e decano, statisticamente significative ($p\text{-value}>0,05$).

Nella Figura 20 sono riportati i valori delle medie geometriche per l'inverno e l'estate, per ciascun COV e sito di campionamento. Le concentrazioni della maggior parte dei COV risultano mediamente differenti nelle due stagioni ($p\text{-value}>0,05$); nei confronti cerchiati in rosso i valori medi non risultano differenti in maniera statisticamente significativa ($p\text{-value}>0,05$). Durante l'inverno si osservano maggiori concentrazioni per toluene, m,p-xilene, benzene, tetracloroetilene, etilbenzene, cicloesano e o-xilene; l'esano è maggiormente presente in inverno, rispetto all'estate, a Castelferretti mentre a Falconara Acquedotto le concentrazioni sono più alte nei mesi caldi; MTBE non presenta differenze stagionali significative in tutti i siti ad eccezione di Falconara Acquedotto dove i valori sono mediamente più alti in estate.

Figura 19. COV valori medi $\mu\text{g}/\text{m}^3$ nel periodo in studio (media geometrica).

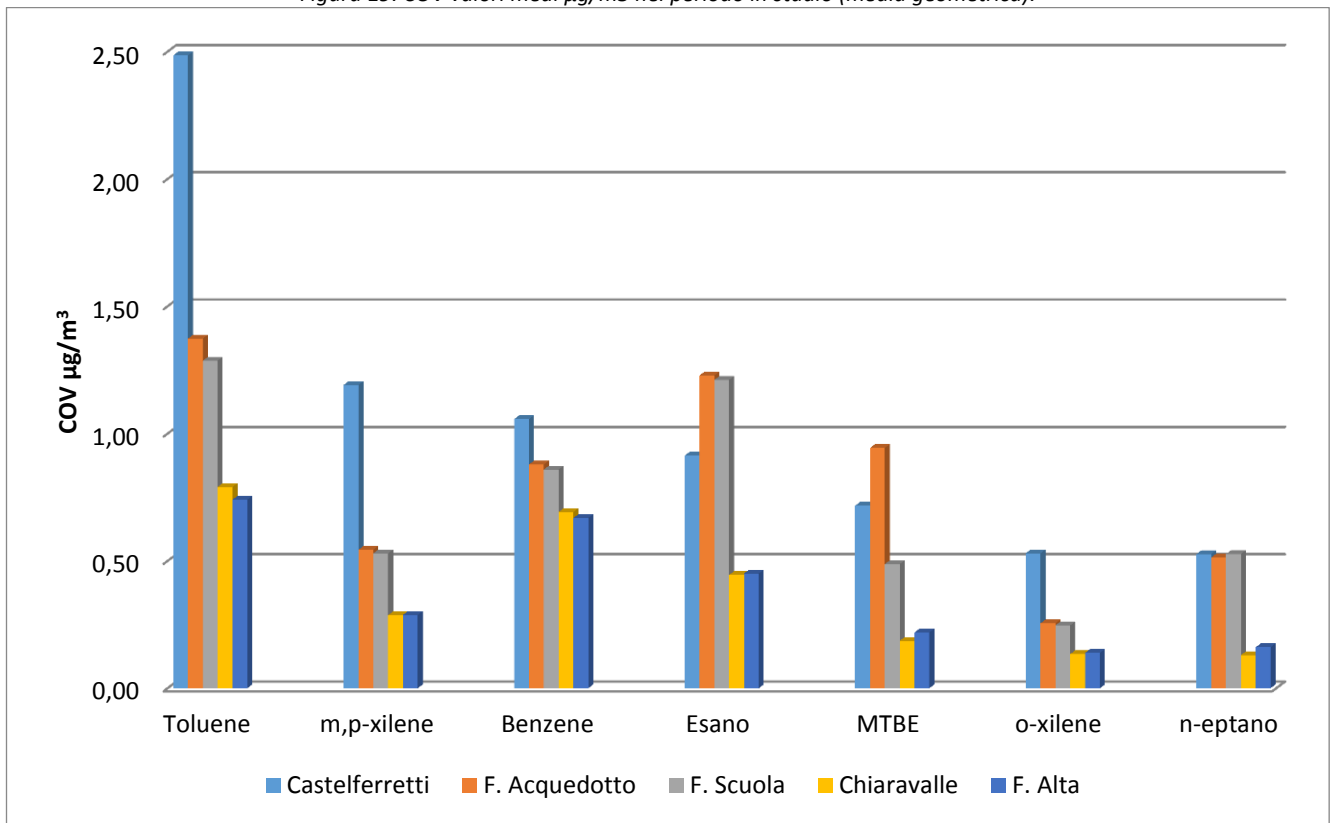


Figura 19. (cont.) COV valori medi $\mu\text{g}/\text{m}^3$ nel periodo in studio (media geometrica).

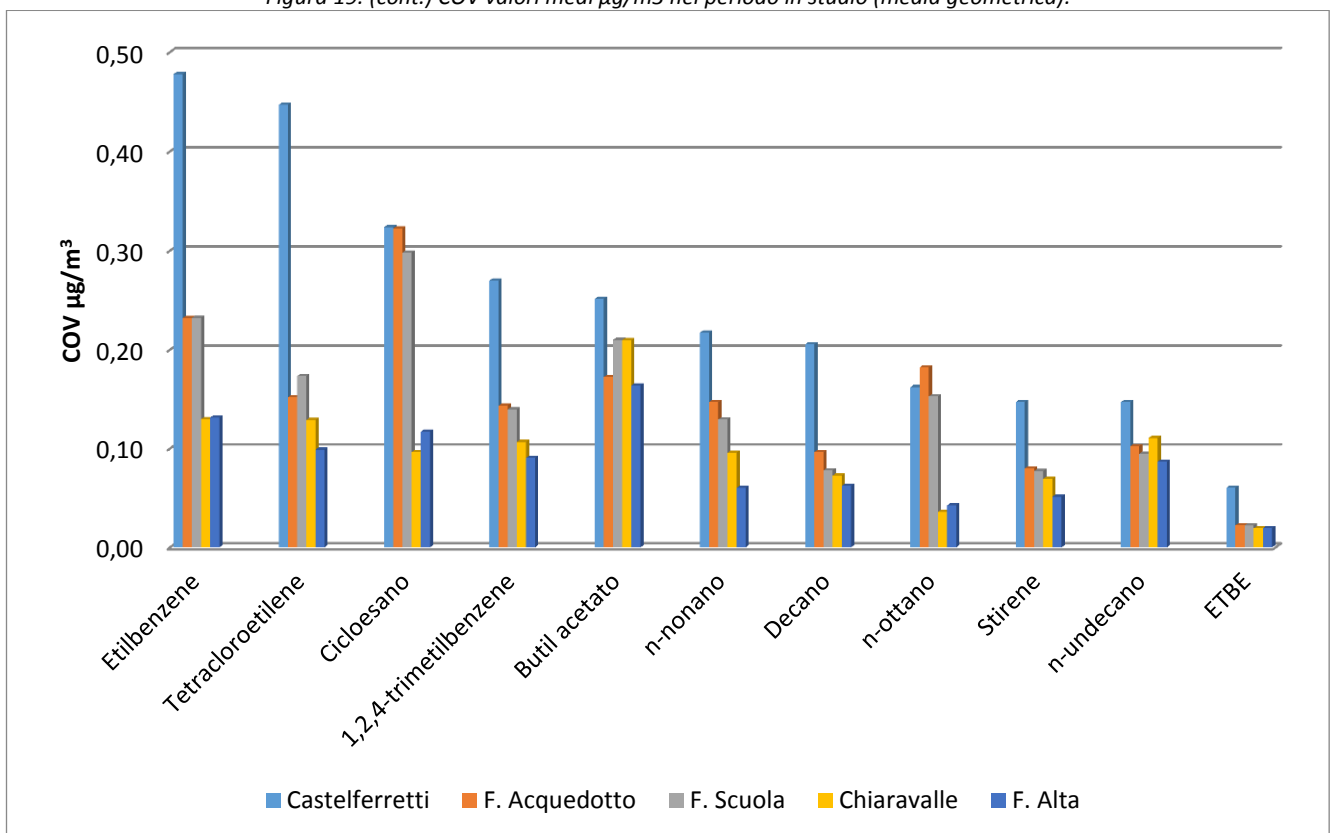


Figura 20. Valori medi per stagione. Cerchio rosso: differenze statisticamente non significative.

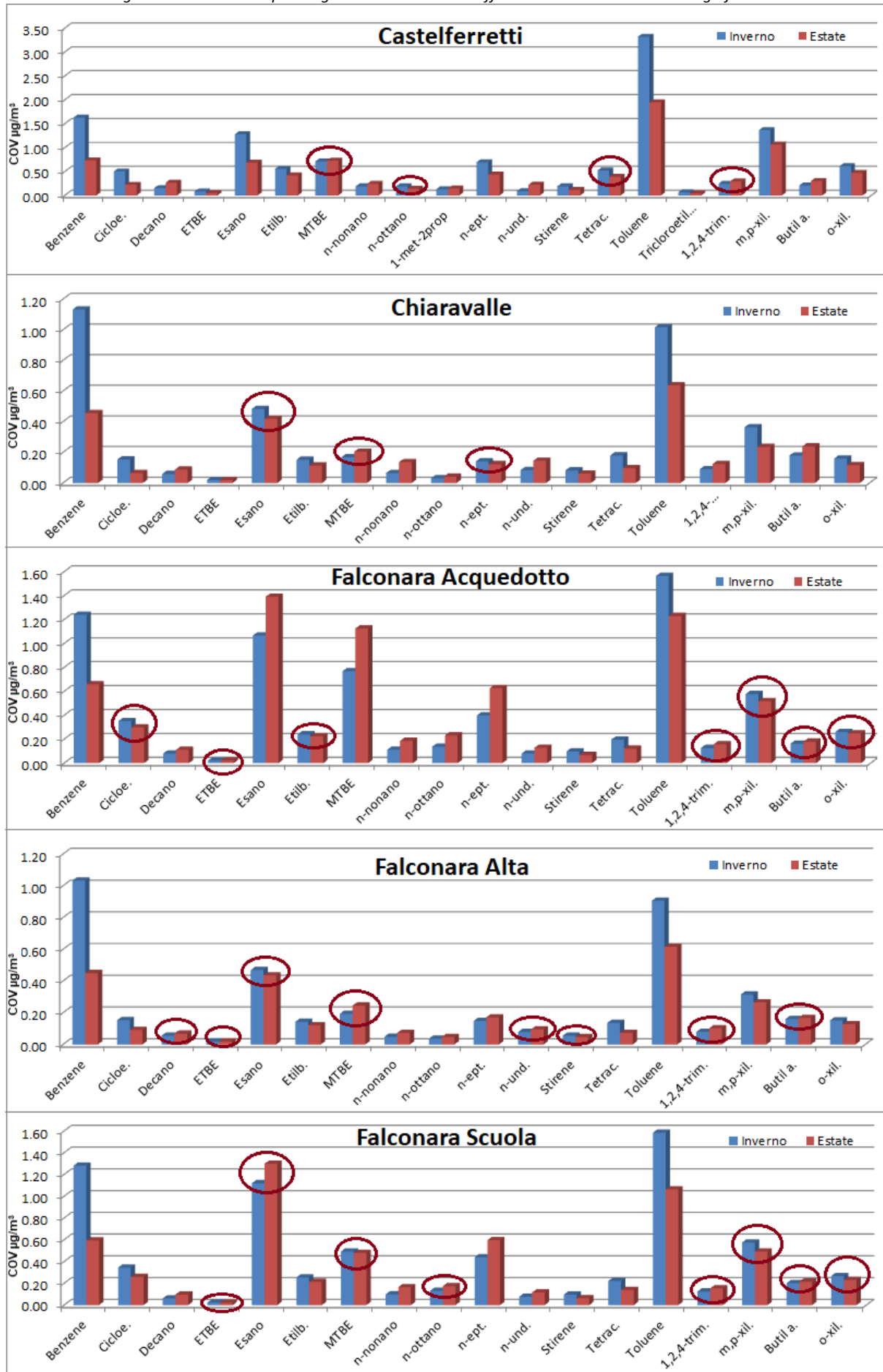


Tabella 9. COV µg/m³: statistiche descrittive.

COV	Stazione	N	% ILQ	Media Aritm.	Dev.Std.	Media Geom.	LI 95%	LS 95%	P25	P75	P95	Max	COV	Stazione	N	% ILQ	Media Aritm.	Dev. Std.	Media Geom.	LI 95%	LS 95%	P25	P75	P95	Max	
Benzene	Castelf.	142	0%	1,2	0,8	1,1	1,0	1,2	0,7	1,6	2,7	3,2	n-eptano	Castelf.	122	0%	0,7	0,6	0,5	0,5	0,6	0,3	0,9	1,7	2,7	
	Chiarav.	128	0%	0,9	0,6	0,7	0,6	0,8	0,4	1,1	2,0	2,5		Chiarav.	112	2%	0,2	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,2	0,3	0,4	
	F.Acq.	129	0%	1,0	0,6	0,9	0,8	1,0	0,6	1,2	2,1	2,0		F.Acq.	114	0%	0,7	0,6	0,5	0,4	0,6	0,3	0,9	1,8	2,5	
	F.Alta	134	0%	0,8	0,5	0,7	0,6	0,7	0,5	1,0	1,8	1,8		F.Alta	113	1%	0,2	0,1	0,2	0,1	0,2	0,1	0,2	0,4	0,6	
	F.Scuola	133	0%	1,0	0,6	0,9	0,8	0,9	0,6	1,3	2,2	3,6		F.Scuola	112	0%	0,7	0,7	0,5	0,4	0,6	0,3	0,9	2,0	5,9	
Cicloesano	Castelf.	142	0%	0,4	0,3	0,3	0,3	0,4	0,2	0,5	1,0	2,5	n-undecano	Castelf.	107	28%	0,2	0,3	0,1	0,1	0,2	0,1	0,3	0,7	1,1	
	Chiarav.	128	8%	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,2	0,3	0,5		Chiarav.	98	34%	0,2	0,2	0,1	0,1	0,1	0,1	0,2	0,5	3,0	
	F.Acq.	129	0%	0,4	0,2	0,3	0,3	0,4	0,2	0,5	0,8	1,3		F.Acq.	100	38%	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,2	0,4	0,6	
	F.Alta	134	1%	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,2	0,3	0,5		F.Alta	99	41%	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,3	0,6
	F.Scuola	133	0%	0,4	0,3	0,3	0,3	0,3	0,2	0,5	0,9	2,0		F.Scuola	97	38%	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,2	0,4	6,2
Decano	Castelf.	142	15%	0,4	0,7	0,2	0,2	0,2	0,1	0,5	1,4	1,6	Stirene	Castelf.	142	6%	0,2	0,2	0,1	0,1	0,2	0,1	0,2	0,5	0,8	
	Chiarav.	128	39%	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,0	0,1	0,4	3,2		Chiarav.	128	25%	0,1	0,1	0,1	0,1	0,0	0,1	0,3	0,4		
	F.Acq.	129	29%	0,2	0,2	0,1	0,1	0,1	0,0	0,2	0,5	0,6		F.Acq.	129	16%	0,1	0,1	0,1	0,1	0,0	0,1	0,3	0,4		
	F.Alta	134	46%	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,0	0,1	0,3	2,4		F.Alta	134	38%	0,1	0,1	0,1	0,0	0,1	0,0	0,1	0,2	0,4	
	F.Scuola	133	30%	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,0	0,1	0,3	0,6		F.Scuola	133	17%	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,0	0,1	0,3	0,4	
ETBE	Castelf.	142	43%	0,1	0,2	0,1	0,0	0,1	0,0	0,1	0,5	1,7	Tetracloroetilene	Castelf.	142	1%	0,9	1,4	0,4	0,4	0,5	0,2	1,0	2,9	7,0	
	Chiarav.	128	100%	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0		Chiarav.	128	5%	0,2	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,2	0,4	0,8	
	F.Acq.	129	89%	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,1		F.Acq.	129	1%	0,2	0,1	0,2	0,1	0,2	0,1	0,2	0,5	1,7	
	F.Alta	134	99%	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0		F.Alta	134	8%	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,2	0,3	0,6	
	F.Scuola	133	89%	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,1		F.Scuola	133	2%	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,1	0,3	0,6	1,7	
Esano	Castelf.	142	0%	1,3	1,3	0,9	0,8	1,1	0,5	1,6	3,5	12,2	Toluene	Castelf.	142	0%	3,0	1,9	2,5	2,2	2,7	1,7	3,7	6,6	9,9	
	Chiarav.	128	0%	0,6	0,7	0,4	0,4	0,5	0,3	0,8	1,8	5,3		Chiarav.	128	0%	1,0	0,6	0,8	0,7	0,9	0,5	1,2	2,2	5,8	
	F.Acq.	129	0%	1,7	1,6	1,2	1,1	1,4	0,7	2,1	4,6	6,5		F.Acq.	129	0%	1,5	0,8	1,4	1,3	1,5	1,0	1,9	3,0	4,5	
	F.Alta	134	0%	0,6	0,5	0,5	0,4	0,5	0,3	0,7	1,6	5,5		F.Alta	134	0%	0,8	0,4	0,7	0,7	0,8	0,5	1,0	1,5	2,0	
	F.Scuola	133	0%	1,8	1,8	1,2	1,0	1,4	0,7	2,2	5,0	16,3		F.Scuola	133	0%	1,4	0,7	1,3	1,2	1,4	0,9	1,8	2,8	4,3	
Etilbenzene	Castelf.	142	0%	0,6	0,3	0,5	0,4	0,5	0,3	0,7	1,2	1,5	1,2,4-Trimetilbenzene	Castelf.	142	2%	0,3	0,3	0,3	0,2	0,3	0,2	0,4	0,9	1,1	
	Chiarav.	128	1%	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,2	0,3	0,4		Chiarav.	128	17%	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,2	0,4	0,5	
	F.Acq.	129	0%	0,3	0,1	0,2	0,2	0,3	0,2	0,3	0,5	0,6		F.Acq.	129	13%	0,2	0,2	0,1	0,1	0,2	0,1	0,2	0,5	0,7	
	F.Alta	134	0%	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,2	0,3	0,3		F.Alta	134	26%	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,2	0,4	0,6	
	F.Scuola	133	1%	0,3	0,1	0,2	0,2	0,3	0,2	0,3	0,5	0,7		F.Scuola	133	9%	0,2	0,2	0,1	0,1	0,2	0,1	0,2	0,5	0,6	
MTBE	Castelf.	142	0%	1,0	0,8	0,7	0,6	0,8	0,4	1,2	2,5	3,9	m,p-Xilene	Castelf.	142	0%	1,5	1,2	1,2	1,1	1,3	0,7	1,9	3,7	4,9	
	Chiarav.	128	2%	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,1	0,3	0,6	0,8		Chiarav.	128	4%	0,4	0,3	0,3	0,3	0,3	0,2	0,5	0,9	1,1	
	F.Acq.	129	0%	1,4	1,5	0,9	0,8	1,1	0,5	1,7	3,9	15,9		F.Acq.	129	0%	0,6	0,4	0,5	0,5	0,6	0,4	0,8	1,4	1,7	
	F.Alta	134	1%	0,3	0,2	0,2	0,2	0,2	0,1	0,4	0,7	2,2		F.Alta	134	3%	0,4	0,3	0,3	0,3	0,3	0,2	0,4	0,8	1,0	
	F.Scuola	133	1%	0,7	0,6	0,5	0,4	0,6	0,3	0,8	1,8	2,2		F.Scuola	133	1%	0,6	0,4	0,5	0,5	0,6	0,4	0,8	1,4	1,7	
n-nonano	Castelf.	142	9%	0,4	0,5	0,2	0,2	0,3	0,1	0,4	1,2	2,7	n-Butilacetato	Castelf.	142	61%	0,3	0,3	0,3	0,2	0,3	0,2	0,4	0,9	1,7	
	Chiarav.	128	35%	0,2	0,3	0,1	0,1	0,1	0,0	0,2	0,7	3,2		Chiarav.	128	71%	0,3	0,2	0,2	0,2	0,2	0,1	0,3	0,6	1,2	
	F.Acq.	129	14%	0,2	0,3	0,1	0,1	0,2	0,1	0,3	0,7	1,1		F.Acq.	129	86%	0,2	0,1	0,2	0,2	0,2	0,1	0,2	0,4	0,8	
	F.Alta	134	50%	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,0	0,1	0,3	3,7		F.Alta	134	88%	0,2	0,1	0,2	0,2	0,2	0,1	0,2	0,3	0,6	
	F.Scuola	133	15%	0,2	0,3	0,1	0,1	0,2	0,1	0,3	0,7	4,5		F.Scuola	133	70%	0,3	0,2	0,2	0,2	0,2	0,1	0,3	0,6	0,9	
n-ottano	Castelf.	142	5%	0,2	0,2	0,2	0,1	0,2	0,1	0,3	0,6	0,8	o-Xilene	Castelf.	142	0%	0,6	0,4	0,5	0,5	0,6	0,4	0,8	1,4	1,8	
	Chiarav.	128	64%	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,1	0,1	0,2		Chiarav.	128	2%	0,2	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,2	0,3	0,4	
	F.Acq.	129	10%	0,3	0,3	0,2	0,2	0,2	0,1	0,3	0,8	1,2		F.Acq.	129	0%	0,3	0,2	0,3	0,2	0,3	0,2	0,4	0,6	0,7	
	F.Alta	134	51%	0,1	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,1	0,1	0,3		F.Alta	134	0%	0,2	0,1	0,1	0,1	0,2	0,1	0,2	0,3	0,4	
	F.Scuola	133	6%	0,2	0,3	0,2	0,1	0,2	0,1	0,3	0,7	2,2		F.Scuola	133	1%	0,3	0,1	0,2	0,2	0,3	0,2	0,3	0,5	0,6	

ILQ Inferiore al Limite di Quantificazione; LI95% - LS95% Limite inferiore e Superiore intervallo di confidenza al 95% della media geometrica; P25 P75 P95 25°, 75°, 95° percentile

Tabella 10. COV $\mu\text{g}/\text{m}^3$: statistiche descrittive per tricloroetilene e 1-metossi-2-propanolo a Castelferretti.

COV	N	% ILQ	Media Aritm.	Media Geom.	LI95%	LS95%	P25	P75	P95	Max
Tricloroetilene	142	54%	0.1	0.1	0.0	0.1	0.0	0.1	0.3	1.7
1-Metossi-2-Propanolo	107	73%	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.2	0.2	0.6

L'associazione lineare tra il COV misurato in due differenti stazioni è stata analizzata con l'indice di correlazione di Pearson (r) (Tabella 11); il valore zero indica l'assenza di associazione, l'unità indica la perfetta correlazione lineare e i valori intermedi esprimono l'intensità dell'associazione.

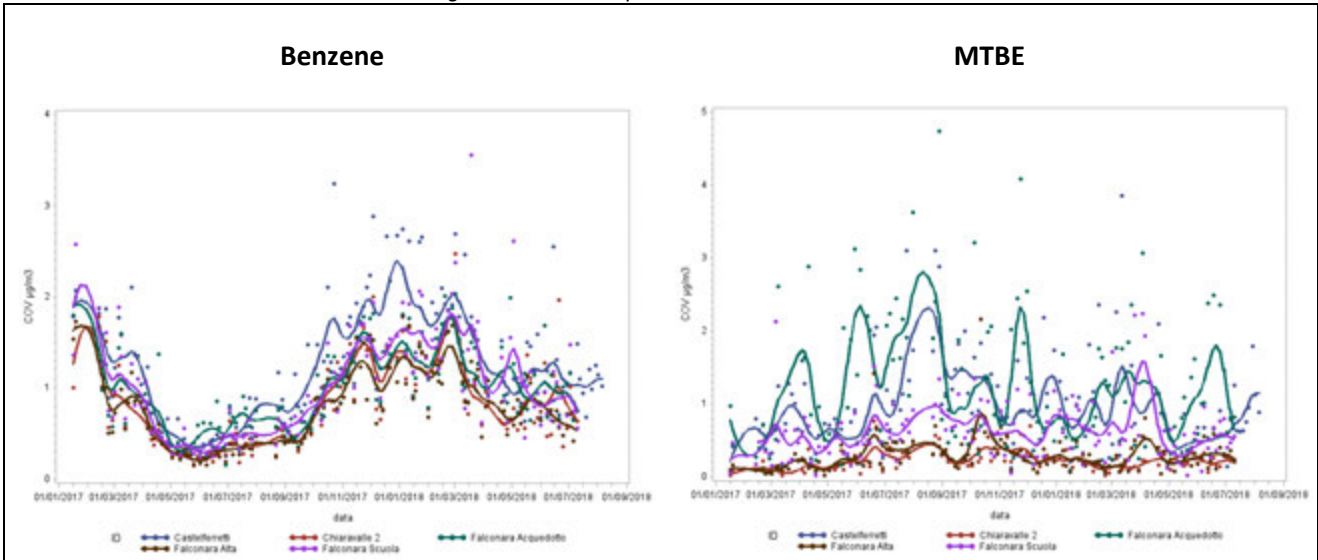
Tabella 11. Coefficiente di correlazione di Pearson tra stazioni di monitoraggio.

COV	Confronti tra stazioni di monitoraggio									
	Castelf. F.Acq.	Castelf. F.Alta	Castelf. Chiar.	Castelf. F.Scuola	Chiar. F.Acq.	Chiar. F.Alta	Chiar. F.Scuola	F.Acq. F.Alta	F.Acq. F.Scuola	F.Scuola F.Alta
	Toluene	0,51	0,61	0,63	0,73	0,60	0,75	0,72	0,72	0,56
Benzene	0,80	0,90	0,88	0,87	0,81	0,92	0,90	0,86	0,82	0,90
Esano	0,33	0,64	0,65	0,35	0,56	0,71	0,41	0,47	0,19	0,73
m,p-xilene	0,54	0,64	0,72	0,81	0,65	0,78	0,78	0,70	0,58	0,76
MTBE	0,26	0,46	0,50	0,52	0,26	0,60	0,35	0,26	0,17	0,45
o-xilene	0,31	0,50	0,59	0,67	0,50	0,66	0,60	0,58	0,35	0,58
n-eptano	-0,03	0,47	0,46	0,30	0,45	0,56	0,19	0,22	-0,04	0,80
Cicloesano	0,27	0,69	0,66	0,51	0,40	0,71	0,36	0,38	0,01	0,77
Etilbenzene	0,34	0,49	0,55	0,66	0,54	0,71	0,65	0,61	0,42	0,62
Tetracloroetilene	0,68	0,45	0,28	0,68	0,75	0,81	0,72	0,81	0,89	0,78
n-Butilacetato	0,60	0,49	0,54	0,66	0,63	0,55	0,62	0,57	0,73	0,59
n-ottano	-0,04	0,34	0,29	0,35	0,48	0,57	0,33	0,26	-0,02	0,68
n-undecano	0,44	0,45	0,53	0,56	0,43	0,55	0,37	0,34	0,48	0,40
n-nonano	0,34	0,52	0,54	0,58	0,49	0,63	0,65	0,46	0,40	0,63
Decano	0,30	0,43	0,49	0,51	0,49	0,43	0,49	0,36	0,47	0,48
Stirene 1,2,4	0,54	0,58	0,58	0,73	0,68	0,70	0,71	0,57	0,72	0,70
Trimetilbenzene	0,27	0,46	0,32	0,49	0,32	0,45	0,31	0,49	0,41	0,44

NOTA: In grassetto le correlazioni superiori a 0,70

Per il benzene le correlazioni tra tutte le coppie di stazioni risultano essere superiori a 0,80, mostrando una elevata omogeneità negli andamenti temporali nei cinque siti esaminati (Figura 21); al contrario, MTBE presenta basse correlazioni tra tutte le coppie di centraline, con il valore più alto di 0,60 tra Chiaravalle e Falconara Alta (Figura 21).

Figura 21. Serie temporali del benzene e MTBE.



Le correlazioni tra Chiaravalle e Falconara Alta mostrano una buona associazione tra i valori misurati per la maggior parte dei COV (toluene, benzene, esano, m,p-xilene, cicloesano, etilbenzene, tetracloroetilene, stirene) con valori dell'indice superiori a 0,70; una più debole associazione si evidenzia per MTBE, o-xilene e n-nonano con correlazioni tra 0,60 e 0,70 (Tabella 11, Figura 22).

Le correlazioni tra Falconara Acquedotto e F. Scuola presentano una buona associazione per il benzene, il tetracloroetilene, il butil acetato e lo stirene ($r > 0,70$); il toluene e m,p-xilene mostrano un indice tra 0,55 e 0,60, mentre tutti i restanti COV presentano una bassa associazione ($r < 0,50$) (Tabella 11, Figura 22).

Castelferretti mostra una buona associazione con Falconara Scuola per toluene, benzene, m,p-xilene, con Chiaravalle per benzene e m,p-xilene (Tabella 11). Tra Castelferretti e Falconara scuola, in aggiunta, si evidenziano associazioni non trascurabili per o-xilene ($r = 0,67$), etilbenzene ($r = 0,66$), tetracloroetilene ($r = 0,68$), butil acetato ($r = 0,66$) e stirene ($r = 0,73$) (Tabella 11, Figura 24). Tra Castelferretti, Falconara Alta e Falconara scuola si evidenziano inoltre associazioni per esano (F.Alta $r = 0,64$; F.Scuola $r = 0,65$) e cicloesano (F.Alta $r = 0,69$; F.Scuola $r = 0,66$) (Tabella 11, Figura 23, Figura 24).

Figura 22. Correlazione tra COV: F. Acquedotto VS Scuola; Chiaravalle vs F. Alta.

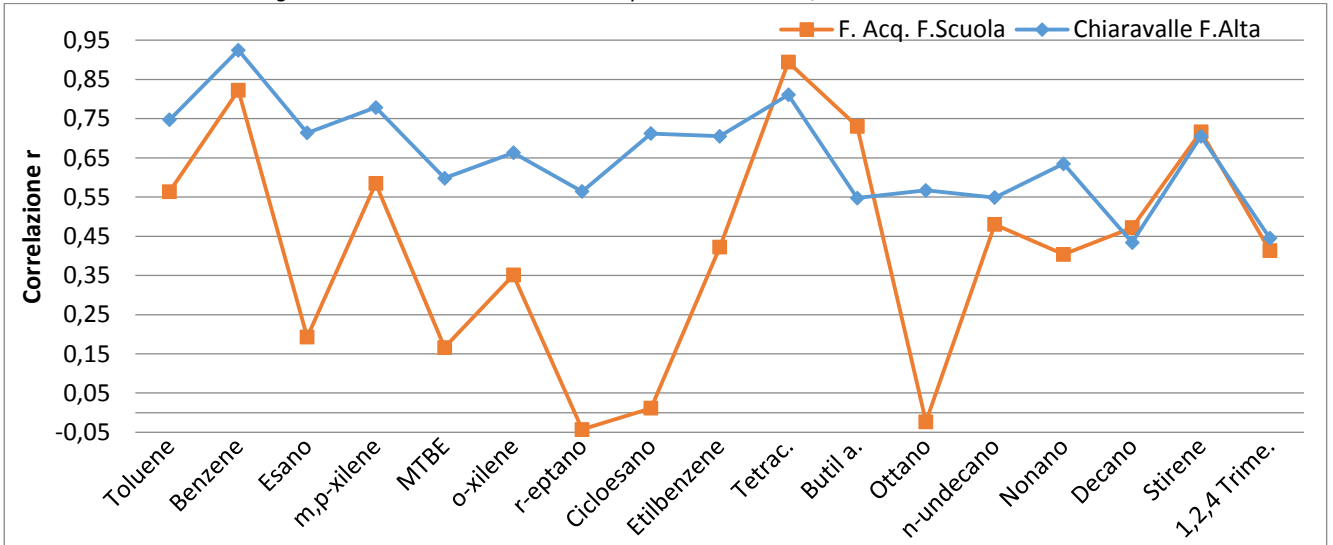


Figura 23. Correlazione tra COV: F. Castelferretti VS F. Alta; Castelferretti vs Chiaravalle.

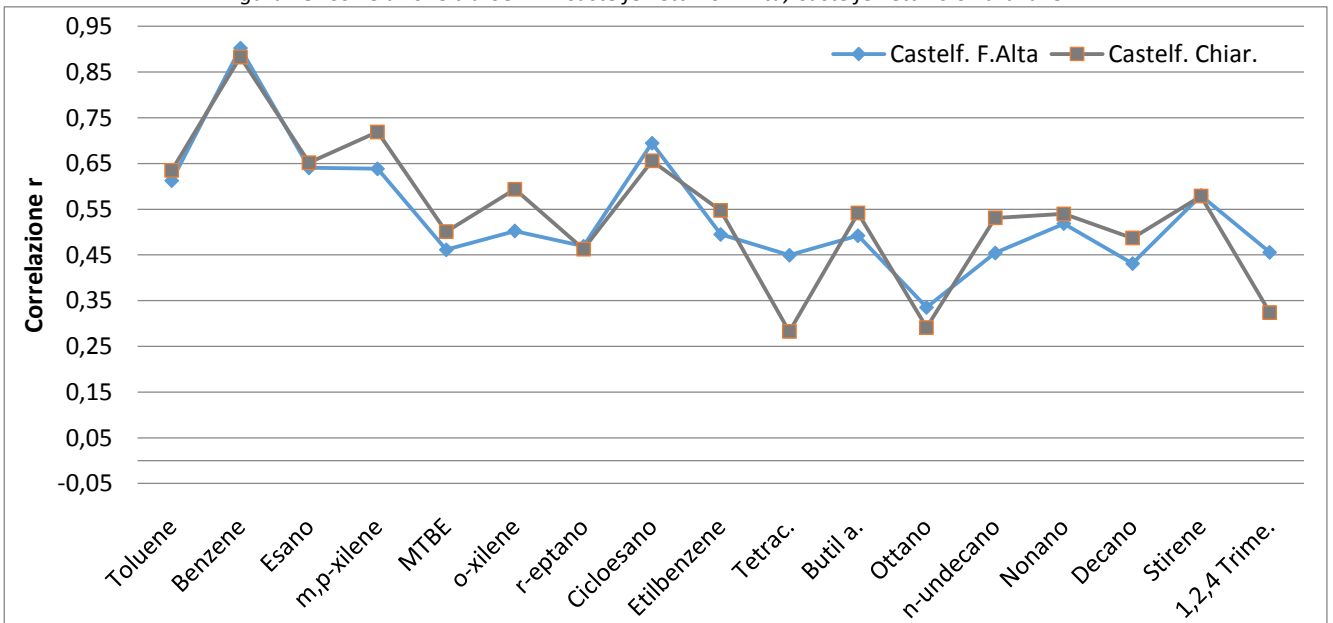
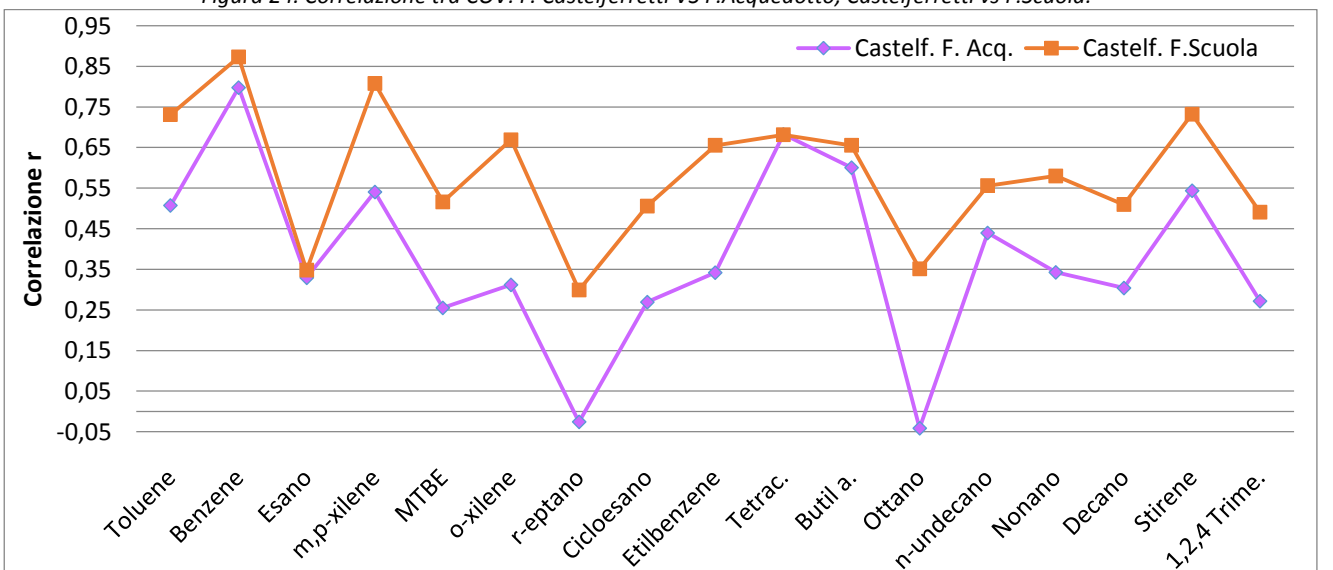


Figura 24. Correlazione tra COV: F. Castelferretti VS F. Acquedotto; Castelferretti vs F. Scuola.



5.3. Analisi degli eventi estremi delle concentrazioni dei COV

Sul totale delle analisi effettuate nel periodo in studio, con l'esclusione di quelle influenzate dall'incidente presso la raffineria API di Falconara, risulta che il 5% si colloca in una posizione più estrema rispetto al resto dei dati (scostamento dal 75-esimo percentile della distribuzione di più di 1,5 volte il range interquartile); per le singole stazioni il dato varia dal 3,8% per F. Acquedotto a 5,9% per F. Scuola (Tabella 12, Figura 25). Il maggior numero di valori estremi si osserva per il Butil acetato (11%) e per il tetracloroetilene, quest'ultimo quantificato solo a Castelferretti, per via dell'elevato numero di valori inferiori al limite di quantificazione (oltre il 50% per tutte le stazioni), mentre il minore si osserva per il Benzene e per l'Etilbenzene con l'1% di valori estremi sul totale delle analisi (Figura 26).

Tabella 12. Valori estremi dei COV nel periodo in studio.

Statistica	Area	Castelferretti*	Chiaravalle	F. Acquedotto	F. Alta	F. scuola
N. Campionamenti	11979	2750	2258	2278	2356	2337
N. Valori estremi	540	124	97	86	94	139
% Valori estremi	5%	5%	4%	4%	4%	6%

*Sono inclusi 1-Metossi-2-propanolo e tetracloroetilene analizzati solo a Castelferretti

Figura 25. Percentuale dei valori estremi per stazione di monitoraggio.

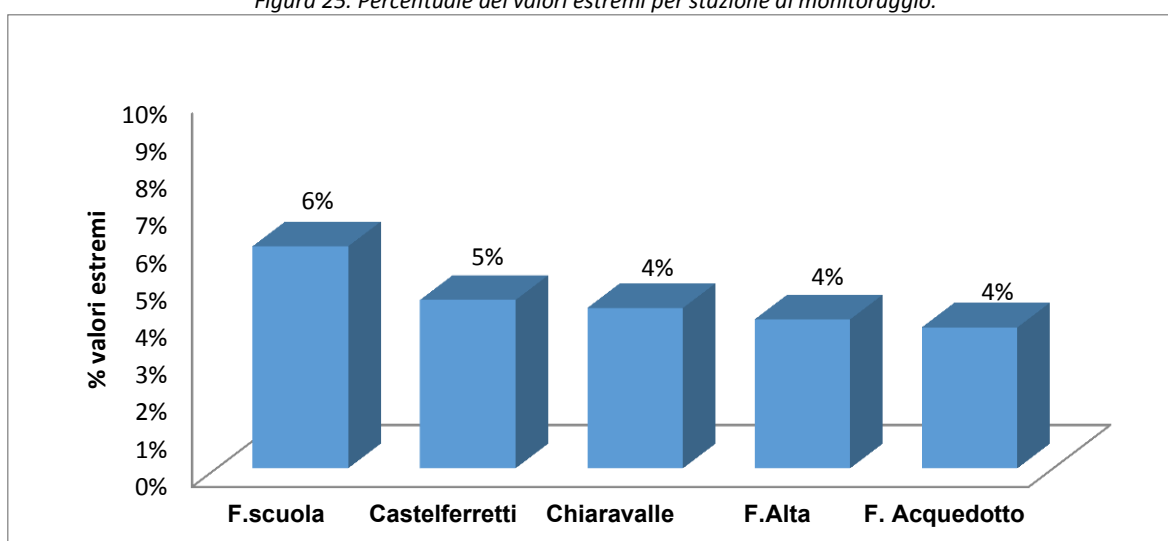
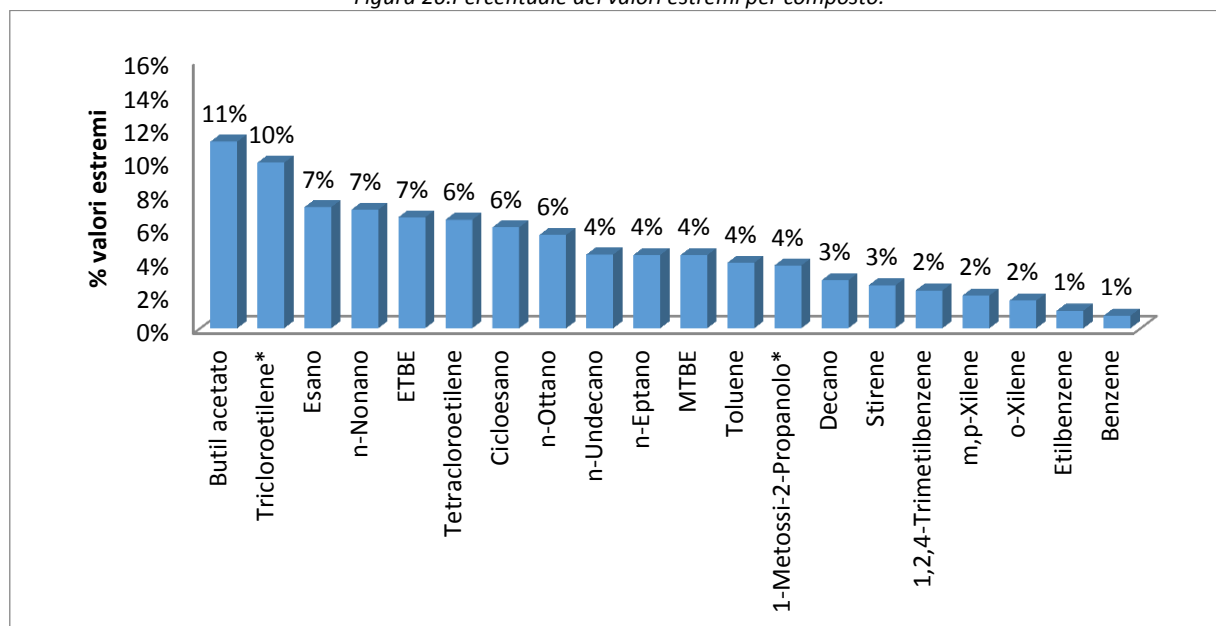


Figura 26. Percentuale dei valori estremi per composto.



*Quantificati solo a Castelferretti

Il valore medio rilevato nell'area in studio e quello relativo al sottogruppo dei valori estremi è stato determinato per ciascun composto (Tabella 13). Il benzene, che ha il minor numero di valori estremi (1%), presenta un valore medio nell'area e nel periodo in studio di $1 \mu\text{g}/\text{m}^3$ mentre nell'1% dei valori estremi risulta mediamente un valore di $2,9 \mu\text{g}/\text{m}^3$.

Tabella 13. Percentuale dei valori estremi, medie dei COV nell'area in studio e nel sottogruppo dei valori estremi

Famiglia	COV	% Valori estremi	Media COV $\mu\text{g}/\text{m}^3$	
			Area in studio	Gruppo Valori estremi
Idrocarburi aromatici	Benzene	1%	1,0	2,9
	Toluene	4%	1,6	3,8
	Stirene	3%	0,1	0,4
	1,2,4-Trimetilbenzene	2%	0,2	0,6
	m,p-Xilene	2%	0,7	2,1
	o-Xilene	2%	0,3	0,7
	Etilbenzene	1%	0,3	0,8
Idrocarburi non aromatici	Esano	7%	1,2	5,1
	n-Eptano	4%	0,5	2,2
	n-Nonano	7%	0,2	1,2
	n-Ottano	6%	0,2	0,7
	Cicloesano	6%	0,3	0,9
	n-Undecano	4%	0,2	0,9
	Decano	3%	0,2	1,0
Solventi alogenati	Tetracloroetilene	6%	0,3	1,7
	Tricloroetilene	10%	0,1	0,6
Solventi ossigenati	n-Butilacetato	11%	0,3	0,7
	ETBE	7%	0,0	0,3
	MTBE	4%	0,7	2,6
	1-Metossi-2-propanolo	4%	0,1	0,5

5.3.1. Segnalazioni telefoniche e valori estremi

I periodi in cui sono stati registrati i valori estremi sono stati confrontati con le segnalazioni pervenute per via telefonica al Comune di Falconara per segnalare la presenza di odori molesti.

Escludendo l'episodio dell'incidente, descritto al capitolo successivo, durante il periodo di monitoraggio del 2017, dal 16/01/2017 al 31/12/2017 (349 giorni), sono pervenute 273 segnalazioni telefoniche complessive in 102 giorni (29% dei giorni); i giorni in cui sono pervenute almeno 3 segnalazioni sono stati 32 (9% dei giorni), i giorni in cui sono pervenute almeno 10 segnalazioni sono stati 3, in particolare il 15/03/2017 (12 segnalazioni), il 27/09/2017 (11 segnalazioni), 14/10/2017 (10 segnalazioni) (1% dei giorni).

Nel periodo di monitoraggio del 2018, dal 01/01/2018 al 06/08/2018 (217 giorni), sono pervenute 213 segnalazioni telefoniche complessive in 62 giorni (29% dei giorni); i giorni in cui sono pervenute almeno 3 segnalazioni sono stati 27 (12% dei giorni), i giorni in cui sono pervenute almeno 10 segnalazioni sono stati 2, in particolare il 06/01/2018 (14 segnalazioni) e il 06/05/2018 (19 segnalazioni) (1% dei giorni).

Tabella 14. Analisi delle segnalazioni telefoniche pervenute al Comune di Falconara per la presenza di odori molesti 2017-2018

Anno	Periodo di monitoraggio	N. totale segnalazioni	N. giorni con almeno 1 segnalazione	N. giorni con almeno 3 segnalazioni	N. giorni con almeno 10 segnalazioni
2017	16/01/2017-31/12/2017	273	102	32	3
2018	01/01/2018-06/08/2018	213	62	27	2

Su 486 segnalazioni telefoniche totali nel periodo di monitoraggio, è stato riscontrato che il 78% delle segnalazioni (n.380) risultano in corrispondenza dei giorni in cui si sono verificati valori estremi dei COV misurati in concentrazione. Dei 5 giorni in cui sono state registrate almeno 10 segnalazioni, 4 corrispondono a valori di concentrazione estremi.

5.3.2. Analisi dei valori estremi tra il 10 e 30 aprile 2018

Nella Tabella 15 sono riportati i valori estremi, per ciascun COV e sito, rilevati dopo l'incidente presso la raffineria API di Falconara e relativi ai campionamenti effettuati tra il 10/04/2018 e il 30/04/2018 (data di inizio rilevamento). Le stazioni di F. Scuola e F. Alta presentano il maggior numero di valori anomali, rispettivamente il 34% e il 22% dei campionamenti effettuati, mentre per tutte le altre stazioni ne risulta mediamente il 5% (Figura 27); inoltre Falconara Alta e Falconara Scuola presentano valori estremi per la quasi totalità dei COV ad eccezione di ETBE, n-Undecano e Butil acetato, che non presentano valori estremi per nessuna stazione, Tetracloroetilene e MTBE, che hanno 1 valore estremo nella sola stazione di Castelferretti. L'esano e n-Nonano hanno valori estremi per tutte le stazioni di monitoraggio.

Il benzene ha mostrato 4 valori estremi a F. Scuola con valori superiori a $5 \mu\text{g}/\text{m}^3$ nei campionamenti iniziati il 13, 16 e 18 (risp.: $20,1 \mu\text{g}/\text{m}^3$, $37,3 \mu\text{g}/\text{m}^3$, $6,2 \mu\text{g}/\text{m}^3$); a Falconara Alta ne sono risultati 3 con un valore superiore a $5 \mu\text{g}/\text{m}^3$ nel campionamento iniziato il 16 ($5,8 \mu\text{g}/\text{m}^3$) e a Falconara Acquedotto ne risulta uno nel rilevamento del 10 aprile con $3,2 \mu\text{g}/\text{m}^3$.

Figura 27. Percentuale di valori estremi tra il 10 e il 30 aprile 2018.

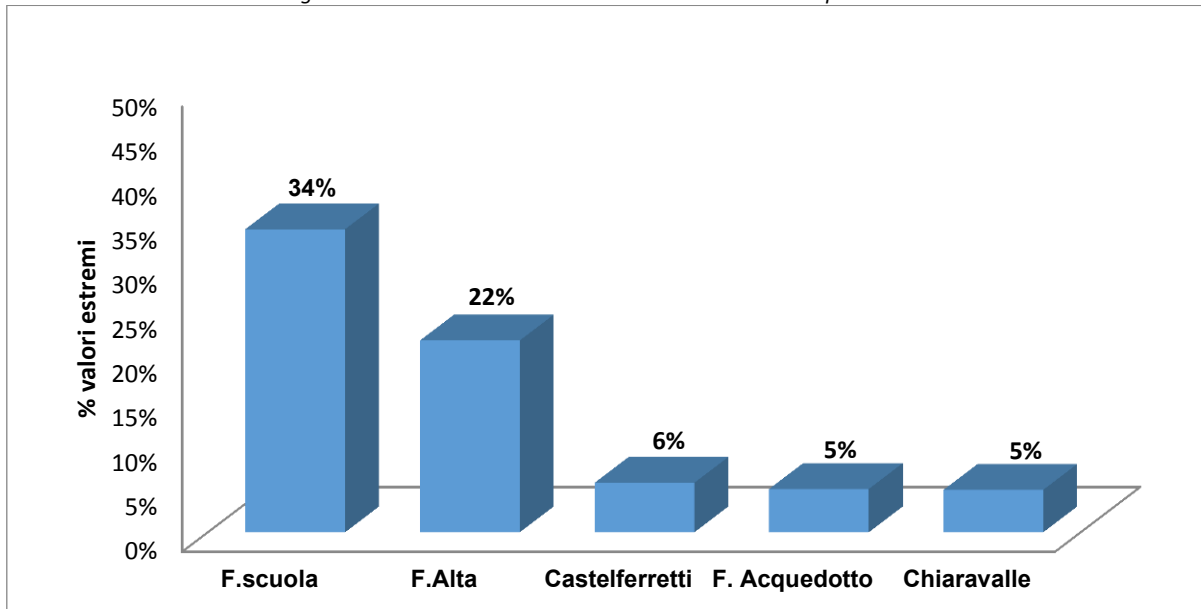


Tabella 15. Valori estremi delle distribuzioni dei COV $\mu\text{g}/\text{m}^3$ nei campionamenti dal 10/04/2018 al 30/04/2018

COV	Dist.*	Data inizio camp.	Stazione	$\mu\text{g}/\text{m}^3$	COV	Dist.*	Data inizio camp.	Stazione	$\mu\text{g}/\text{m}^3$	COV	Dist.*	Data inizio camp.	Stazione	$\mu\text{g}/\text{m}^3$
Benzene	1.5 RI	10/04/2018	F.Acq.	3,2	n-nonano	1.5 RI	13/04/2018	Castel.	1,4	Etilbenzene	1.5 RI	13/04/2018	F.Alta	0,4
	3 RI	13/04/2018		3,7		1.5 RI	18/04/2018				1,1	3 RI		16/04/2018
	3 RI	16/04/2018	F.Alta	5,8		1.5 RI	10/04/2018	Chiar.	0,8		1.5 RI	18/04/2018		0,4
	1.5 RI	18/04/2018		2,2		1.5 RI	18/04/2018				0,7	3 RI	13/04/2018	
	3 RI	10/04/2018		4,0		3 RI	10/04/2018	F.Acq.	1,3		3 RI	16/04/2018	F.Scuola	5,4
	3 RI	13/04/2018	F.Scuola	20,1		1.5 RI	13/04/2018		0,4		3 RI	18/04/2018		1,4
	3 RI	16/04/2018		37,3		3 RI	16/04/2018	F.Alta	0,9		m,p-xilene	1.5 RI	16/04/2018	F.Alta
	3 RI	18/04/2018		6,2		3 RI	18/04/2018		1,0			3 RI	13/04/2018	
3 RI	10/04/2018	F.Acq.	2,7	3 RI	13/04/2018		3,7	3 RI	16/04/2018	F.Scuola	9,9			
Cicloesano	3 RI	10/04/2018		0,8	3 RI	16/04/2018	F.Scuola	10,6	o-xilene	3 RI	18/04/2018		2,6	
	3 RI	13/04/2018	F.Alta	3,3	3 RI	18/04/2018				3,3	3 RI	16/04/2018	F.Alta	0,6
	3 RI	16/04/2018			5,2	1.5 RI	20/04/2018			0,5	3 RI	13/04/2018		1,9
	3 RI	18/04/2018		1,7	3 RI	10/04/2018	F.Acq.	1,5		3 RI	16/04/2018	F.Scuola	4,5	
	3 RI	10/04/2018		3,2	1.5 RI	10/04/2018		0,2		3 RI	18/04/2018	Castel.	0,7	
	3 RI	13/04/2018		17,8	3 RI	13/04/2018	F.Alta	1,4		3 RI	30/04/2018	F.Acq.	0,4	
	3 RI	16/04/2018	F.Scuola	24,3	3 RI	16/04/2018				3,0	3 RI	18/04/2018	F.Alta	0,5
	3 RI	18/04/2018			6,6	3 RI	18/04/2018			1,3	Stirene	1.5 RI	13/04/2018	
3 RI	30/04/2018		1,9	3 RI	10/04/2018		1,2	3 RI	16/04/2018	F.Scuola		0,6		
Esano	1.5 RI	13/04/2018	Castel.	3,3	3 RI	13/04/2018		10,5	1.5 RI	18/04/2018		0,4		
	1.5 RI	18/04/2018		2,9	3 RI	16/04/2018	F.Scuola	24,9	3 RI	13/04/2018		0,4		
	3 RI	10/04/2018	Chiar.	2,5	3 RI	18/04/2018			7,1	Toluene	1.5 RI	13/04/2018	Chiar.	2,6
	3 RI	13/04/2018			2,6	3 RI	30/04/2018		1,6		1.5 RI	13/04/2018		2,1
	3 RI	10/04/2018	F.Acq.	24,3	1.5 RI	10/04/2018	Chiar.	0,4	3 RI	16/04/2018	F.Alta	3,4		
	3 RI	10/04/2018		5,9	3 RI	10/04/2018	F.Acq.	4,8	3 RI	13/04/2018		12,5		
	3 RI	13/04/2018	F.Alta	32,7	3 RI	10/04/2018		1,3	3 RI	16/04/2018	F.Scuola	23,9		
	3 RI	16/04/2018			40,0	3 RI	13/04/2018		6,8	3 RI	18/04/2018		6,0	
3 RI	18/04/2018		11,0	3 RI	16/04/2018	F.Alta	13,9	1,2,4-Trimetilbenzene	1.5 RI	13/04/2018	F.Scuola	0,6		
3 RI	10/04/2018		31,5	3 RI	18/04/2018				3,6	3 RI		16/04/2018		1,4
3 RI	13/04/2018		203,2	1.5 RI	30/04/2018		0,5	Decano	1.5 RI	13/04/2018		0,5		
3 RI	16/04/2018	F.Scuola	245,4	3 RI	10/04/2018		6,2		3 RI	16/04/2018	F.Scuola	1,1		
3 RI	18/04/2018			66,1	3 RI	13/04/2018		53,8	1.5 RI	18/04/2018		0,5		
1.5 RI	20/04/2018		4,6	3 RI	16/04/2018	F.Scuola	138,3	MTBE	1.5 RI	18/04/2018	Castel.	3,0		
3 RI	30/04/2018		13,9	3 RI	18/04/2018				20,2	Tetracloroetilene	3 RI	26/04/2018	Castel.	3,8
					3 RI	30/04/2018		4,2						

Dist: distanza dal 75° percentile della distribuzione

RI: Range Interquartile

NB. Il 10/04/2018 a Castelferretti non è stato effettuato il rilevamento

5.4. Confronto dei risultati del monitoraggio con dati bibliografici

La normativa nazionale di riferimento per la valutazione della qualità dell'aria, D.lgs. 155/2010, non riporta per i composti organici volatili di cui è stata quantificata la concentrazione come $\mu\text{g}/\text{m}^3$ alcun valore limite normativo di riferimento, con la sola eccezione del benzene. Al fine di comprendere al meglio i risultati ottenuti dalla campagna di monitoraggio svolta, può essere quindi utile operare un confronto tra i dati in Tabella 13 rispetto ad altri dati disponibili in letteratura.

L'Organizzazione Mondiale della Sanità O.M.S. (World Health Organization W.H.O.) ha pubblicato le "Linee guida della qualità dell'aria per l'Europa" (Air quality guidelines for Europe, 2000), che forniscono alcune indicazioni in merito alle concentrazioni di COV in aria ambiente, in relazione anche ai rischi per la salute umana. Secondo tali linee guida le concentrazioni medie in aria ambiente dei seguenti inquinanti sono:

- Benzene: circa $1 \mu\text{g}/\text{m}^3$ in zona rurale e comprese tra $5\text{-}20 \mu\text{g}/\text{m}^3$ in area urbana;
- Stirene: inferiori a $1 \mu\text{g}/\text{m}^3$ in zona rurale, fino a $20 \mu\text{g}/\text{m}^3$ in aree fortemente urbanizzate;
- Tetracloroetilene: inferiori a $1 \mu\text{g}/\text{m}^3$ in zona rurale e inferiori a $5 \mu\text{g}/\text{m}^3$ in area urbana;
- Toluene: inferiori a $5 \mu\text{g}/\text{m}^3$ in zona rurale e tra $5\text{-}150 \mu\text{g}/\text{m}^3$ in area urbana;

Si riportano in Figura 28 e in Figura 29 due tabelle desunte da altri dati di letteratura (Abtahi et al. 2018, Montero-Montoya et al. 2018), che riassumono i livelli di concentrazione $\mu\text{g}/\text{m}^3$ in aria ambiente (outdoor levels) di Benzene, Toluene, Etilbenzene, o-xylene e m,p-xylene, misurati in campagne di monitoraggio condotte in diverse parti del mondo.

Figura 28. Comparazione di concentrazioni di BTEX in aria ambiente di Tehran con altri regioni del mondo, da Abtahi et al. 2018

Table 3. A comparison of the concentration of BTEX in ambient air of Tehran with other regions in the world ($\mu\text{g}/\text{m}^3$).

City/Country	Sample Size	Monitoring Periods	Benzene	Toluene	Ethylbenzene	O-Xylene	Method	Type of Source	References
Bari/Italy	NM ¹	April, September and October 2008	2.29 ± 1.59	4.76 ± 3.41	0.92 ± 0.66	1.3 ± 0.94	GC/MS	Urban	[67]
18 areas/Canada	NM	September 2009 and December 2011	0.58	1.55	0.24	0.24	GC/MS	Urban	[68]
Aliaga/Western Turkey	13	2005 and 2007	0.68 ± 0.68	1.6 ± 1.1	0.25 ± 0.17	0.16 ± 0.13	GC/FID	Urban	[69]
Kocaeli/Turkey	49	July 2006	2.26 ± 3.20	35.51 ± 39.55	9.72 ± 9.20	12.46 ± 12.46	GC/FID	Urban	[6]
Beijing/China	41	26 February and 7 March 2013	1.73 ± 1.68	2.21 ± 2.10	0.38 ± 0.38	0.19 ± 0.17	GC/FID	Urban	[70]
Orleans/France	56	Winter 2011	0.95	0.27	0.95	0.14	(TD-GC-MSD)	Semi-urban	[33]
Navarra/Spain	932	June 2006 to June 2007	2.84	13.26	2.15	2.63	GC/MS	Urban	[71]
Samia/Canada	37	2004-2005	0.93	2.84	0.46	0.49	GC/MS	Urban	[72]
Windsor/Canada	42	2004-2005	0.76	2.88	0.44	0.45	GC/MS	Urban	[72]
Kuala Lumpur/Malaysia	28	December 2013 and January 2014	58.374	113.805	661.3	NM	GC/MS	Urban	[73]
Seoul/South Korea	8003	2004	2.829	32.76	80.75	NM	GC/FID	Urban	[74]
Present study	1678	2007-2018	149.18	87.97	110.12	127.14			

¹ Not Mentioned.

Figura 29. Concentrazioni di BTEX in diversi studi, da Montero-Montoya et al. 2018

Table 3: Concentrations of BTEX in different studies ($\mu\text{g}/\text{m}^3$).

*Benzene $\mu\text{g}/\text{m}^3$	Toluene $\mu\text{g}/\text{m}^3$	Ethylben- zene $\mu\text{g}/\text{m}^3$	o-xylene $\mu\text{g}/\text{m}^3$	m, p-xylene $\mu\text{g}/\text{m}^3$	Country	Type of measurement	Reference
1.21	14.33	2.55	2.16	5.97	USA population	Personal exposure	[66]
0.63	1.09	0.32	0.26	.	Canada	Outdoor levels	[67]
0.78-0.88	Stenungsund, Sweden, Petrochemical area	Outdoor levels	[68]
2.15	6.83	1.28	1.46	3.56	USA population	Outdoor levels	[21]
3.64	19.2	2.78	2.87	8.07	USA population	Personal exposure	[21]
1.5-6.95	7.17-26.9	0.59-2.06	0.94-4.16	3.07-13.3	Review of studies in the world	Outdoor levels	[10]
1.21-2.8	14.33	2.55	2.16	5.97	Review of studies in the world	Personal exposure	[10]
15.07	139.35	24.68	13.39	27.88	Kwai Chung in Hong Kong industrial area	Outdoor levels	[8]
0.7-3.5	2.3-6.0	0.4-5	.	1.9-2.3	Viseu, Portugal	Outdoor levels	[40]
13.42	18.9	1.8	2.3	10.91	La Plata industrial area, Argentina	Outdoor levels	[69]
0.58-3.0	2.8-5.9	0.2-1.6	0.26-1.3	1.3-3.5	Curitiba, Brazil, suburban area	Outdoor levels	[70]
0.58-6.0	4.3-73	0.19-2.5	0.24-45	1.3-6.9	Curitiba, Brazil, suburban area	Personal exposure	[70]
5.9	37.9	5	5.9	14.9	Mexico City	Outdoor levels	[24]
10.6	86.1	8.1	9.1	25.2	Mexico City	Personal exposure	[24]
2.18-3.7	17.17-46.9	2.4-7.2	2.8-11.3	3.8-11.7	Mexico City	Outdoor levels	[17]
1.1-5.3	2.3-14.0	0.4-2.2	0.5-3.2	1.4-8.0	Industrial area, Tlaxcala, Mexico	Outdoor levels	[74]
0.03	5	1	0.1	0.1	USA	Outdoor levels	Rfc (mg/m^3) [71]
1.01	6.95	1.5	1.5	4.1	Global	Personal exposure	** $\mu\text{g}/\text{m}^3$

* Bold numbers in the benzene column represent increased risk of leukemia for those populations.

** Lowest concentrations found to produce health effects [10].

I dati bibliografici presentano un intervallo di valori molto ampio. Al fine di agevolare il confronto, si riportano in Tabella 16 i dati risultanti dal monitoraggio ARPAM, estratti dalla Tabella 13 e gli intervalli di valori delle Linee guida OMS, della Figura 28 e della Figura 29. Occorre sottolineare che i valori superiori estremi desumibili dai dati bibliografici di cui in Figura 28 e Figura 29 sono relativi a condizioni ambientali ed urbane non comparabili all'area oggetto del presente studio (e.g. Tehran, Kuala Lumpur, Seoul, Hong Kong); per un confronto più corretto, sono stati considerati esclusivamente i dati rilevati da monitoraggi condotti in Europa (Viseu, Portogallo; Bari, Italia; Orleans, Francia; Regione Navarra, Spagna). I valori rilevati da ARPAM per i parametri benzene, etilbenzene, toluene, m,p-xylene, o-xylene, stirene, tetracloroetilene espressi come media aritmetica, sono inferiori o comparabili con le concentrazioni indicate dalle linee guida OMS per zona rurale e molto vicini se non addirittura in alcuni casi inferiori all'estremo minore dell'intervallo di riferimento desumibile dalle Figura 28 e Figura 29.

Tabella 16. Medie dei COV nell'area in studio e Medie dei valori estremi, confronto con dati di letteratura

Famiglia	COV	Concentrazione ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)		Linee guida della qualità dell'aria per l'Europa OMS – Concentrazioni medie in aria ambiente		Intervallo Valori letteratura Europa ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)
		Media	Media dei valori estremi	Zona Rurale	Area Urbana	
Idrocarburi aromatici	Benzene	1,0	2,9	1	5 - 20	0,7 - 3,88
	Toluene	1,6	3,8	5	5 - 150	0,27 - 13,26
	Stirene	0,1	0,4	1	20	-
	1,2,4-Trimetilbenzene	0,2	0,6	-	-	-
	m,p-Xilene	0,7	2,1	-	-	1,9 - 2,3
	o-Xilene	0,3	0,7	-	-	0,14 - 2,63
	Etilbenzene	0,3	0,8	-	-	0,4 - 5
Idrocarburi non aromatici	Esano	1,2	5,1	-	-	-
	n-Eptano	0,5	2,2	-	-	-
	n-Nonano	0,2	1,2	-	-	-
	n-Ottano	0,2	0,7	-	-	-
	Cicloesano	0,3	0,9	-	-	-
	n-Undecano	0,2	0,9	-	-	-
	Decano	0,2	1,0	-	-	-
Solventi alogenati	Tetracloroetilene	0,3	1,7	1	5	-
	Tricloroetilene	0,1	0,6	-	-	-
Solventi ossigenati	n-Butilacetato	0,3	0,7	-	-	-
	ETBE	0,0	0,3	-	-	-
	MTBE	0,7	2,6	-	-	-
	1-Metossi-2-propanolo	0,1	0,5	-	-	-

5.5. Approfondimento sul Benzene

5.5.1. Dati rilevati dalle stazioni della rete RRQA

Tra i COV rilevati, solo per il Benzene è presente nella normativa di riferimento D.lgs. 155/2010 un valore limite di concentrazione nell'aria ambiente, pari a $5 \mu\text{g}/\text{m}^3$ come media annuale.

Si riporta in Tabella 17 il confronto tra le concentrazioni di Benzene, di cui in Tabella 9, con le medie aritmetiche dei dati rilevati dalle centraline della rete RRQA nello stesso periodo di riferimento, dal 16/01/2017 al 06/08/2018 (Chiaravalle/2, Falconara Acquedotto, Falconara Alta, Falconara Scuola).

Tabella 17. Medie del Benzene $\mu\text{g}/\text{m}^3$ nei campionamenti dal 16/01/2017 al 06/08/2018 e Medie del Benzene misurato dalle centraline RRQA

Stazione di monitoraggio	Benzene Radiello® $\mu\text{g}/\text{m}^3$		Benzene RRQA $\mu\text{g}/\text{m}^3$
	M. Geom.	M. Aritm.	Media Aritm. dati giornalieri
F. Acquedotto	0,9	1,0	1,17
F. Scuola	0,9	1,0	0,83
Chiaravalle	0,7	0,9	1,12
F. Alta	0,7	0,8	0,79
Ancona Cittadella	\	\	0,69
Ascoli Piceno	\	\	0,89
Fano	\	\	1,55
Jesi	\	\	1,18
Macerata	\	\	0,80
Montemonaco	\	\	0,34

I dati rilevati da Radiello® e dalle centraline RRQA sono paragonabili e ampiamente sotto il valore limite normativo di $5 \mu\text{g}/\text{m}^3$, pur considerando che il periodo di mediazione dei dati è di 19 mesi, mentre il valore limite normativo è espresso come media annuale.

Nella tabella n.17 sono riportate le medie aritmetiche dei dati giornalieri di benzene monitorati presso le restanti stazioni afferenti alla Rete Regionale Qualità dell’Aria: le concentrazioni misurate a Falconara e Chiaravalle si frappongono tra valori più bassi registrati presso le stazioni di fondo di Ancona Cittadella e Montemonaco, e i valori più elevati registrati presso le stazioni da traffico di Fano e Jesi.

Si sottolinea inoltre che il metodo di campionamento mediante Radiello® non è tra quelli previsti dal D.lgs. 155/2010 per la valutazione del rispetto del valore limite.

5.5.2. Dati nazionali ISPRA

Nel report “Qualità dell’ambiente urbano - XIII Rapporto, Edizione 2017”, ISPRA ha riassunto i dati di concentrazione di benzene in aria ambiente disponibili per il 2016. I dati riportati sono relativi a 87 aree urbane. Nella Mappa tematica 5.1.8 (riportata in Figura 30) è illustrata la situazione relativa al 2016: il valore limite è rispettato in tutte le aree urbane. Nel report è inoltre riportato che valori ritenuti particolarmente bassi, non superiori a $1,0 \mu\text{g}/\text{m}^3$ si riscontrano in 44 aree urbane, tra le quali, per la Regione Marche, sono indicate: Ancona, Macerata e Ascoli Piceno.

Figura 30. C_6H_6 (2016) – Superamenti del valore limite annuale nelle aree urbane (da Qualità dell'ambiente urbano - XIII Rapporto, Edizione 2017 ISPRA)



6. Profili Emissivi

I profili emissivi o profili di speciazione sono stime della composizione chimica di una data sorgente emissiva basate su dati osservati. L'Agencia di Protezione Ambientale degli Stati Uniti (E.P.A.) ha realizzato "Speciate", un database dei profili emissivi, ciascuno identificato da un ID univoco, relativi a gas organici e particolato, consultabile al seguente indirizzo web: <https://www.epa.gov/air-emissions-modeling/speciate>. I profili emissivi contenuti nel database sono realizzati a partire da dati di diversa natura ed origine, pertanto non è possibile adottarli a priori per sorgenti emissive specifiche, quale ad esempio un determinato processo produttivo, ma costituiscono esclusivamente un riferimento qualitativo a livello di settore. Al fine di valutare il contributo alle concentrazioni degli inquinanti in aria ambiente da parte delle principali sorgenti esistenti nell'area oggetto del presente studio, sono stati analizzati i profili emissivi dei seguenti settori, disponibili nel database e ritenuti significativi per il contesto territoriale in esame:

- Traffico veicolare;
- Riscaldamento domestico mediante biomasse;
- Settore industriale raffinazione del petrolio greggio;
- Aeroporto;
- Depurazione di acque reflue.

Per le altre sorgenti di emissione caratteristiche del territorio in esame, identificate al Capitolo 2.2, non sono disponibili nel database EPA profili emissivi di riferimento. I profili identificati sono riportati in allegato e per ciascuno è elencata la composizione di specie chimiche, caratterizzate da un codice interno del database EPA "Species_ID", dal numero CAS e dal peso percentuale in percentuale in ordine decrescente.

Nelle tabelle dei profili sono evidenziati in grassetto i COV rilevati nella presente campagna di monitoraggio.

Per il settore traffico veicolare è disponibile il profilo ID 2508 “Vehicle Exhaust - Juarez rush hour traffic - 1996” (Tabella 22). Circa le emissioni associabili al traffico veicolare, studi di letteratura (Bustaffa et. al. 2016) evidenziano come:

- gli alcheni e gli alchini siano prodotti caratteristici dei motori a combustione interna;
- gli NMHC saturati C5-C8 siano generalmente associati alle emissioni di incombusti veicolari;
- gli alcani siano emessi dall’evaporazione della benzina, dalle fuoriuscite di GPL e di gas naturale.

Numerosi studi sui VOC (cfr. bibliografia in Hsieh et. al. 2011), individuano inoltre nel traffico veicolare la sorgente prevalente dei composti BTEX (Benzene, Toluene, Etilbenze ed isomeri dello xylene) e del MTBE (Metil-ter-butil etere) nelle aree urbane. In particolare, dal momento che MTBE è un comune additivo del gasolio, è considerato il composto tracciante delle emissioni da traffico.

Il riscaldamento domestico mediante biomasse è rappresentato nel database EPA mediante diversi profili, distinti per tipologia di biomassa utilizzata e di tecnologia di combustione. È stato preso in considerazione il profilo ID 5650 “Residential Wood Combustion” (Tabella 23).

Il settore industriale della raffinazione del petrolio greggio è rappresentato nel database EPA mediante numerosi profili, distinti per tipologia di dati di input utilizzati. In allegato è riportato il profilo ID 7119 “Petroleum Refineries” (Tabella 24). Nel database sono presenti altri profili legati alla raffinazione del petrolio, in particolare i numeri ID 4713-4717 e 7122, 7135, 7146 e 8862. Per avere un miglior quadro di insieme, in allegato sono riportati in Tabella 25 tutti i composti contenuti nei profili citati con peso percentuale superiore al 0,1%.

Lo studio “Idrocarburi non metanici nell’atmosfera in prossimità di impianti di primo trattamento del greggio” (Bustaffa et. al. 2016), effettua una rassegna bibliografica allo scopo di individuare i principali inquinanti in atmosfera presenti in prossimità degli impianti petrolchimici e di raffinazione del petrolio greggio. I principali composti che lo studio individua come caratteristici di tali impianti sono:

- i BTEX, tra cui il composto presente a maggiore concentrazione è il toluene;
- gli idrocarburi a catena lineare: propano, butano, pentano, esano, ottano; tra essi il composto più abbondante è l’esano;
- gli alcheni, in particolare: etilene, propene, 1-butene, 1-pentene, trans-2-pentene, 2-metil-1,3-butadiene, 1-ottene, oltre al derivato alogenato 2-metil-dicloroetilene;
- gli alcani ramificati, in particolare l’iso-pentano;
- acetilene;
- acetone;
- etanolo.

Per l’aeroporto è disponibile il profilo ID 2571 “Airport - Atlanta - August 27, 1990” (Tabella 26).

Per la depurazione di acque reflue è disponibile il profilo ID 3003 “Wastewater Treatment Plants” (Tabella 27). Prendono a riferimento i COV misurati nella presente campagna di monitoraggio con percentuale in peso giornaliera superiore al 1% in almeno una postazione di misura (cfr. Tabella 7), nella seguente Tabella 18 è indicato a quale profilo emissivo potrebbero potenzialmente appartenere.

Tabella 18. Inquinanti misurati presenti nei profili emissivi analizzati

COV	Traffico veicolare		Riscaldamento domestico mediante biomasse Tabella 23 ID 5650	Settore industriale raffinazione di petrolio greggio		Aeroporto Tabella 26 ID 2571	Depurazione di acque reflue Tabella 27 ID 3003
	Tabella 22 ID 2508	Hsieh et. al. 2011		Tabella 25	Bustaffa et. al. 2016		
Toluene	X	X	X	X	X	X	X
Pentano	X				X	X	
m,p-xilene	X	X	X	X	X	X	X
Benzene	X	X	X	X	X	X	X
Acetone					X		X
Esano	X			X	X	X	
MTBE		X					
Eptano	X					X	
o-xilene	X	X	X	X	X	X	X
Etilbenzene	X	X		X		X	
Tetracloroetilene							X
Etilacetato							
Carboniotetracloruro							X
Cicloesano	X			X		X	
2-Metilesano	X		X			X	
3-Metilesano	X		X			X	
Metilcicloesano	X		X			X	
MEK				X			
n-Butilacetato							
Isobutilacetato							
1-metossi-2-propanolo							
2-butossietanolo							
Dodecano						X	
1,2,4-trimetilbenzene	X			X		X	
2,2,4-trimetilpentano			X			X	
Decano	X					X	
n-nonano	X					X	
Stirene	X					X	X
3-etiltoluene	X					X	
n-ottano	X					X	
2,3-dimetilpentano	X					X	
1,2-dicloropropano							
Triclorofluorometano							

Da tale confronto emerge che alcuni dei composti misurati, soprattutto quelli rilevati in maggior quantità, sono presenti in diversi profili, cioè emessi potenzialmente da molteplici fonti di emissione.

7. Profilo sanitario e soglia di odore dei risultati del monitoraggio

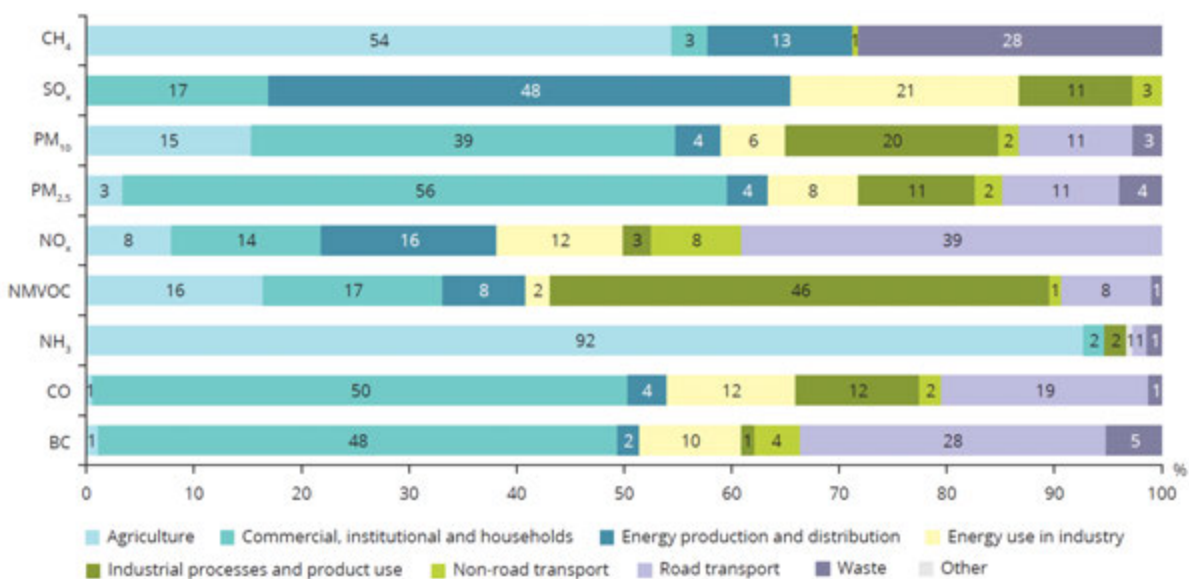
7.1. Origine e rilascio ambientale dei composti organici volatili

I COV rappresentano un gruppo molto ampio ed eterogeneo di sostanze chimiche organiche che condividono la caratteristica comune di elevata volatilità nell'ambiente. I COV più noti comprendono: idrocarburi aromatici (ad es. benzene, toluene, stirene) e alifatici (ad es. butano, n-esano), alogenoderivati (ad es. diclorometano), aldeidi (ad es. formaldeide), chetoni (ad es. acetone), alcoli (ad es. etanolo, butanolo), esteri (ad es. acetato di etile), idrocarburi clorinati (cloroformio, diclorometano, clorobenzeni) (Montero-Montoya R, 2018; Sarno G, 2013).

I COV possono essere suddivisi in due categorie in base alla loro origine: biogenici, se i composti sono emessi in natura, e antropogenici, se provengono da attività umane. Le emissioni naturali dei COV provengono dalla vegetazione (isoprene, monoterpeni, sesquiterpeni e composti ossigenati), dagli oceani (ioduro di metile, nitrato di metile, dimetil solfuro) e dai suoli (solfuro di carbonile); le emissioni antropiche, invece, sono principalmente dovute alle emissioni da parte di fonti mobili, per la combustione incompleta degli idrocarburi nel settore dei trasporti, e di fonti fisse, per le emissioni convogliate e diffuse da cicli produttivi, quali l'evaporazione nell'uso di solventi industriali e nei processi di produzione e stoccaggio, nonché nei processi industriali di combustione (Lo Vullo E, 2016; Bustaffa E, 2016). Alcuni idrocarburi non metanici sono precursori chiave dell'ozono (O_3) nell'atmosfera e possono influire in modo significativo sulla fotochimica atmosferica e sulla salute umana.

I COV provengono principalmente da fonti naturali, come gli incendi boschivi e la trasformazione di precursori biogenici; tuttavia, le attività antropogeniche sono diventate importanti fonti di emissioni tossiche di COV nell'atmosfera, al punto che rappresentano il 25% dei COV nella nostra atmosfera globale. Secondo l'ultimo rapporto dell'Agenzia europea per l'ambiente sulla qualità dell'aria in Europa (EEA, 2019), in generale, il contributo emissivo più consistente per i composti volatili non metanici deriverebbe dalla produzione industriale (46%), seguirebbero le attività legate al commercio (17%) e all'agricoltura (16%), quindi, in misura minore, il traffico veicolare (8%), la produzione e la distribuzione di energia (8%) e, in modo quasi trascurabile, l'utilizzo di energia nei processi industriali (2%), il trasporto non-stradale (1%) e la gestione dei rifiuti (1%) (Figura 31).

Figura 31. Contributo alle emissioni nell'Unione Europea – EU 28 – nel 2017 da parte dei settori rappresentanti le maggiori sorgenti emissive di SO_x, NO_x, PM₁₀ e PM_{2.5} primari, NH₃, NMVOC, CO, BC e CH₄



Fonte: EEA - Air quality in Europe - 2019 report

Per quanto sopra riportato, è verosimile che nel contesto urbano di Falconara Marittima l'origine dei composti organici volatili sia plausibilmente da ricondurre in misura preponderante al settore industriale chimico e petrolifero e al trasporto, sia su strada che non.

Nello specifico, come indicato nel dettaglio in una precedente sezione di questo rapporto (7.Profili Emissivi), i principali composti che la letteratura di settore individua come caratteristici di impianti petrolchimici e di raffinerie sono in particolare i BTEX, gli idrocarburi a catena lineare, gli alcheni e gli alcani ramificati, mentre per le emissioni associabili al traffico veicolare sono indicati gli alcheni, gli alcani, gli alchini e gli NMHC C5-C8 (Bustaffa E, 2016).

Un'ulteriore distinzione dei COV, oltre a quella basata sulla loro origine naturale o antropica, può essere svolta in base alla modalità di rilascio nell'ambiente, distinguendo un ambiente esterno (outdoor) e un ambiente interno (indoor). A tal proposito è opportuno precisare che per indoor si intendono tutti quegli ambienti di vita e di lavoro non industriali che sono adibiti a dimora, svago, lavoro e trasporto, includendo quindi in questa definizione gli uffici pubblici e privati, le strutture comunitarie (scuole, ospedali, caserme, banche, alberghi, ecc.) e quelle destinate ad attività ricreative e sociali (cinema, ristoranti, bar, negozi, strutture sportive, ecc.), i mezzi di trasporto pubblici e privati (auto, treno, aereo, nave, ecc.) e, ovviamente, le abitazioni (ISS, 2013). In ambiente indoor i COV sono prodotti dall'evaporazione a temperatura ambiente di pitture, legno, colle, tessuti, detersivi, deodoranti, disinfettanti, cosmetici, arredamenti, rivestimenti di pavimenti/pareti, fumo di sigaretta e apparecchi per il riscaldamento; i livelli dei COV in ambiente indoor possono talvolta risultare più elevati di quelli outdoor (Bustaffa E, 2016).

7.2. Esposizione ai composti organici volatili

L'esposizione umana a inquinanti aerodispersi, convenzionalmente, può essere definita come l'evento che si determina a seguito del contatto di un recettore con un inquinante di una particolare concentrazione per un certo periodo di tempo.

La stima dell'entità delle esposizioni è importante sia per la valutazione dell'impatto di un inquinante sulla salute sia per la gestione del rischio, che spesso mira (direttamente o indirettamente) alla riduzione dell'esposizione a livello di popolazione (Sarno G, 2013; Sexton K, 1988).

Riguardo i COV, le proprietà fisiche e chimiche di questi composti e la loro durata media nell'atmosfera, che varia da pochi minuti a diversi mesi, consentono loro di percorrere grandi distanze dalla fonte di emissione. E' da rilevare che la modalità di contatto dell'organismo umano con tali sostanze avviene principalmente per via inalatoria (Montero-Montoya R, 2018).

All'interno della vasta famiglia dei COV, i composti che rivestono un ruolo centrale sia dal punto di vista sanitario che per il fatto di essere ubiquitari e presenti in maniera massiccia nelle aree urbane, soprattutto laddove insistono sul territorio impianti di raffinazione del greggio, sono gli idrocarburi non metanici (NMHC). L'origine naturale degli NMHC è stimata pari al 69% delle emissioni totali, mentre il rimanente 31% è fornito dalle sorgenti antropogeniche (Bustaffa E, 2016).

Sebbene per quanto riportato in precedenza, le sostanze da includere nell'ambito dei composti organici volatili siano estremamente numerose, si rileva che il gruppo dei BTEX, rappresentato da benzene, toluene, etilbenzene e xileni, risulta essere il più rilevante dal punto di vista quantitativo negli ambienti esterni, comprendendo oltre il 60% dei COV individuati nelle aree urbane; per tale motivo i BTEX vengono utilizzati come riferimento per valutare i livelli ambientali e l'esposizione ai COV (Montero-Montoya R, 2018).

E' bene ricordare in tale contesto, che l'esposizione ai COV non si verifica solo negli ambienti outdoor, ma che gran parte dell'esposizione umana agli inquinanti atmosferici avviene prevalentemente negli ambienti confinati; la qualità dell'aria indoor, infatti, pur dipendendo in modo consistente dalla qualità dell'aria esterna, specie in talune circostanze dovute alla presenza di specifiche fonti emissive e condizioni microclimatiche favorevoli, può venire notevolmente influenzata anche dalla presenza di sorgenti interne (ISS, 2015).

Occorre sottolineare, inoltre, che l'estensione e la gravità dell'effetto dovuto all'esposizione a inquinanti per via inalatoria sono funzione della concentrazione, misurata o stimata, e del tempo di esposizione in termini di frequenza e durata dello stesso. A tal proposito e in riferimento all'esposizione agli inquinanti presenti negli ambienti confinati, si osserva che, da quanto è stato registrato in alcune indagini condotte a livello europeo, la popolazione dei centri urbani trascorre in media oltre il 90% del tempo negli ambienti confinati e che risultati del tutto sovrapponibili sono rilevabili anche per i cittadini italiani con una permanenza media giornaliera negli ambienti indoor pari all'89% (ISS, 2013).

7.3. Effetti sanitari associati all'esposizione a COV

L'esposizione a sostanze rilasciate nell'ambiente può condurre al manifestarsi di effetti tossici sull'organismo intesi come un cambiamento biologico, un danno funzionale oppure una lesione patologica che ne altera la funzionalità o che ne riduce la capacità di difesa nei confronti degli stimoli provenienti dall'ambiente esterno.

Il tipo e l'intensità dell'effetto tossico dipendono dalle caratteristiche chimico-fisiche della sostanza, dalla sua concentrazione, dalla dose assorbita, dalla via di esposizione, nonché dalle caratteristiche proprie dell'organismo esposto quali ad esempio l'età del soggetto, il sesso, la suscettibilità individuale, la presenza di malattie concomitanti e la presenza di altri agenti che possono esercitare effetti additivi, sinergici o antagonisti. Nell'ambiente, infatti, gli inquinanti sono presenti solitamente in miscele complesse, ovvero in un insieme di composti con diverse caratteristiche chimico-fisiche e con meccanismi e modi d'azione altrettanto differenti. Data la difficoltà e a volte l'impossibilità di distinguere il contributo di ogni singolo inquinante alla pericolosità della miscela o discriminare il responsabile di un effetto osservato, è consuetudine in ambito tossicologico considerare l'effetto combinato come additivo, ovvero come la sommatoria degli effetti individuali associati all'esposizione ad ogni composto chimico.

Nel caso di effetti particolarmente importanti, gli agenti tossici vengono classificati sulla base dell'effetto indotto sull'organismo per cui, in tali casi, una sostanza che causa il cancro viene definita cancerogena più che tossica, e una sostanza che causa mutazioni o alterazioni a carico del materiale genetico viene definita mutagena.

Gli effetti sulla salute degli inquinanti atmosferici possono anche essere distinti sulla base del tempo di esposizione in cronici (a lungo termine) o acuti (a breve termine). In linea generale, gli effetti cronici possono manifestarsi dopo un'esposizione prolungata a livelli di concentrazione anche modesti, mentre gli effetti acuti sono associabili ad un'esposizione di breve durata (ore, giorni) ma ad elevate concentrazioni di inquinanti (Sarno G, 2013).

I COV sono composti lipofili piuttosto inerti in grado di passare attraverso le membrane biologiche, con una tossicità che sostanzialmente dipende dalla loro biotrasformazione all'interno del corpo e causare sintomi che possono portare a patologie, tra cui asma, dermatite atopica e problemi neurologici. Alcuni COV, come benzene, 1,3-butadiene e cloruro di vinile sono classificati dall'Agenzia internazionale per la ricerca sul cancro (IARC) nel gruppo 1 dei cancerogeni per l'uomo (Montero-Montoya R, 2018).

Per l'area urbanizzata di Falconara Marittima, data l'individuazione di peculiari insediamenti industriali e del traffico veicolare quali maggiori sorgenti emissive di COV, si ritiene opportuno riportare alcune informazioni di carattere tossicologico di alcuni composti che, da una revisione bibliografica, risultano rappresentativi delle fonti di pressione ambientali citate e/o che rivestono interesse dal punto di vista

sanitario per l'impatto sulla salute che può derivare alla popolazione potenzialmente esposta (Montero-Montoya R, 2018; Bustaffa E, 2016):

- gruppo 1: cancerogeno per l'uomo
 - benzene
 - cloruro di vinile
 - 1,3-butadiene
 - tricloroetilene
 - 1,2-dicloropropano
- gruppo 2A: probabile cancerogeno per l'uomo
 - diclorometano
 - 1,2,3-tricloropropano
- gruppo 2B: possibile cancerogeno per l'uomo
 - etilbenzene
 - 1,2-dicloroetano
 - 1,4-diclorobenzene
 - stirene
- gruppo 3: non classificabile come cancerogeno per l'uomo
 - toluene
 - xileni

In merito alle sostanze sopra richiamate, è stata effettuata un'analisi delle fonti dati disponibili al fine di individuare eventuali limiti normativi nazionali, laddove disponibili, e i valori di qualità dell'aria nonché i parametri di riferimento individuati da Agenzie/Enti, regolatori e scientifici, internazionali e nazionali.

A tal fine, nella tabella di seguito riportata (Tabella 19) sono indicati, per i vari contaminanti, i limiti normativi nazionali (D. Lgs. 155/2010⁴), i valori di qualità dell'aria indicati dall'Organizzazione Mondiale della Sanità⁵ e, infine, i parametri di riferimento individuati dall'Agency for Toxic Substances and Disease Registry (ATSDR)⁶, dall'Environmental Protection Agency, Region 9 (EPA)⁷ e dall'Istituto Superiore di Sanità (ISS)⁸.

⁴ Decreto Legislativo 13 agosto 2010, n.155 "Attuazione della direttiva 2008/50/CE relativa alla qualità dell'aria ambiente e per un'aria più pulita in Europa". Gazzetta Ufficiale n. 216 del 15 settembre 2010 - Suppl. Ordinario n. 217.

⁵ WHO Regional Office for Europe, 2nd edition 2000. Air Quality Guidelines. WHO Regional Publications, European Series, No. 91. ISBN 92 890 1358 3.

⁶ ATSDR - Agency for Toxic Substances and Disease Registry, Minimal Risk Levels (MRLs) for Hazardous Substances. Last updated: december, 2019.

⁷ EPA - Environmental Protection Agency, Region 9. Regional Screening Levels (Formerly PRGs). Last updated: november, 2019.

⁸ ISS. Banca Dati ISS-INAIL per Analisi di Rischio Sanitario Ambientale. Ultimo aggiornamento: marzo, 2018.

Tabella 19. Parametri tossicologici, per esposizione inalatoria, dei COV rappresentativi delle fonti di pressione ambientali dell'area e di interesse sanitario, rilevati nelle campagne di misura effettuate in ambiente outdoor nel periodo Gen. 2017 – Ago 2018 nel territorio comunale di Falconara Marittima. Valori limite normati, valori di qualità dell'aria e parametri di riferimento indicati da D.Lgs. 155/2010, WHO, ATSDR, EPA e ISS-INAIL, sia per effetti cancerogeni che non cancerogeni.

SOSTANZE	D.Lgs. 155/10 VL ⁽¹⁾ µg/m ³	WHO VQ ⁽²⁾ µg/m ³	ATSDR MRL ⁽³⁾ µg/m ³		EPA RSL c. ⁽⁴⁾ µg/m ³	EPA RSL n.c. ⁽⁴⁾ µg/m ³	ISS-INAIL IUR ⁽⁵⁾ [µg/m ³] ⁻¹	ISS-INAIL RfC ⁽⁶⁾ µg/m ³
			<i>in. acuta</i>	<i>in. cronica</i>				
Benzene	5.0E+00	1.7E-01*	2.9E+01	9.6E+00	3.6E-01	3.1E+01	7.8E-06	3.0E+01
Toluene		2.6E+02	7.5E+03	3.8E+03		5.2E+03	-	5.0E+03
Etilbenzene			2.2E+04	2.6E+02	1.1E+00	1.0E+03	2.5E-06	1.0E+03
Xileni			8.7E+03	2.2E+02		1.0E+02	-	1.0E+02
Stirene		2.6E+02	2.1E+04	8.5E+02		1.0E+03	5.0E-07	1.0E+03
1,2-dicloropropano □			9.2E+01		7.6E-01	4,2E+00	3.7E-06	4.0E+00
Diclorometano ●		3.0E+03**	2.1E+03	1.0E+03	1.0E+02	6.3E+02	1.0E-08	6.0E+02
1,2,3-tricloropropano □			6.0E+00			3.1E-01		3.0E-01
1,3-butadiene ○					9.4E-02	2.1E+00	(▲)	(▲)
1,2-dicloroetano □		7.0E+02**		2.4E+03	1.1E-01	7,3E+00	2.6E-05	7.0E+00
1,4-diclorobenzene ●			1.2E+04	6.0E+01	2.6E-01	8,3E+02	1.1E-05	8.0E+02
Tricloroetilene		2.3E+00*		2.2E+00	4.8E-01	2.1E+00	4.1E-06	2.0E+00
Tetracloroetilene		2.5E+02**	4.1E+01	4.1E+01	1.1E+01	4.2E+01	2.6E-07	4.0E+01
Cloruro di vinile ●		1.0E+00*	1.3E+03		1,7E-01	1.0E+02	8.8E-06 (bambino) 4.4E-06 (adulto)	1.0E+02

- (1) VL, Valore Limite: livello fissato in base alle conoscenze scientifiche, incluse quelle relative alle migliori tecnologie disponibili, al fine di evitare, prevenire o ridurre gli effetti nocivi per la salute umana o per l'ambiente nel suo complesso, che deve essere raggiunto entro un termine prestabilito e che non deve essere successivamente superato.
- (2) VQ, Valori guida di qualità dell'aria: livelli di concentrazione in aria degli inquinanti per i quali non sono attesi effetti avversi per la salute. *Poiché il Benzene, il Tricloroetilene e il Cloruro di Vinile sono cancerogeni per l'uomo, il WHO non raccomanda alcun valore di qualità dell'aria. Le concentrazioni di 0.17 µg/m³, di 2.3 µg/m³ e di 1 µg/m³ possono, rispettivamente, essere ritenute un valore di accettabilità del rischio cancerogeno in quanto sono quelle che il WHO stima essere associate ad un rischio, per un'esposizione alla singola sostanza e per tutta la vita, di 1.0E-06. **Per la definizione del valore di qualità del Tetracloroetilene, del 1,2 dicloroetano e del Diclorometano, l'OMS ha considerato i soli effetti non cancerogeni. Nel caso del Diclorometano è stato considerato come effetto non cancerogeno l'incremento di COHb per un'esposizione di 24 ore.
- (3) MRL, *Minimal Risk Level*: livelli di concentrazione minima di una sostanza alla cui esposizione non si verificano rischi per la salute. I MRL sono individuati per la determinazione dei soli effetti non cancerogeni, per una esposizione inalatoria, acuta e cronica.
- (4) RSL, *Regional Screening Level*: stima dei livelli di inquinante a cui anche i soggetti sensibili possono essere esposti, giornalmente e per tutta la vita, senza che si verificano rischi per la salute. Sono riportate le concentrazioni per la determinazione degli effetti cancerogeni (c.) e non cancerogeni (n.c.). *Carcinogenic Cancer Risk* = 1.00E-06 e *Hazard Index* = 1.
- (5) IUR, *Inhalation Unit Risk*: l'unità di rischio inalatorio rappresenta la probabilità di casi incrementali di tumore per esposizione giornaliera per via inalatoria e per tutta la vita a una concentrazione di 1 µg/m³ della sostanza.
- (6) RfC, *Reference Concentration*: la concentrazione di riferimento è una stima dell'esposizione continua per via inalatoria alla sostanza da parte di una popolazione, compresi i gruppi sensibili, in assenza di un rischio apprezzabile di effetti sanitari avversi in tutto l'arco della vita.
- (▲) Il composto 1,3-butadiene non è presente all'interno della tabella ISS-INAIL utilizzata quale banca dati tossicologica di riferimento. Per tale sostanza l'EPA riporta valori di IUR pari a 3.0E-05 [µg/m³]⁻¹ e valori di RfC pari a 2.0E+00 µg/m³.
- (●) Composti ricercati ma non individuati nei campioni analizzati nella presente campagna di monitoraggio
- (□) Composti individuati nei campioni analizzati ma determinati esclusivamente in massa nanogrammi/fiala
- (○) Composto che non è stato possibile ricercare con la strumentazione utilizzata

Per quanto esposto in precedenza circa l'importanza dei BTEX in ambiente urbano e la loro rappresentatività nella valutazione dei livelli ambientali e dell'esposizione ai COV, si riporta di seguito una scheda sintetica di tale gruppo di sostanze e informazioni specifiche sui singoli composti in esso rappresentati.

7.4. BTEX

Una classe importante di inquinanti costituenti i COV è rappresentata da quattro composti che nel loro insieme sono noti con il nome di BTEX (benzene, toluene, etilbenzene e xileni). I BTEX si trovano nel petrolio greggio, nel gasolio e nella benzina e vengono rilasciati nell'ambiente indipendentemente dal fatto che questi combustibili vengano bruciati o meno. Le sorgenti più comuni di BTEX sono rappresentate da scarichi di veicoli, stazioni di servizio, attività industriali, discariche, centri di trattamento di rifiuti solidi urbani e riscaldamento domestico.

I BTEX, inoltre, sono largamente utilizzati nell'industria come additivi e precursori di altre sostanze come nella produzione di materiali sintetici e in un gran quantità di prodotti di utilizzo e consumo, tra cui materie plastiche, insetticidi, vernici, rivestimenti, gomme, oli e resine.

L'importanza dei BTEX risiede sia nella loro larga presenza negli ambienti outdoor, sia nel loro potenziale impatto negativo sulla salute pubblica, nonché nel loro ruolo chiave nella chimica atmosferica (Montero-Montoya R, 2018; Dehghani M, 2018).

7.4.1. Benzene

Il benzene è una sostanza chimica organica che si presenta in forma liquida ed incolore. Altamente infiammabile, caratterizzato da un odore dolciastro ed aromatico, evapora facilmente nell'aria a temperatura ambiente.

Componente dei derivati del petrolio e del petrolio greggio, è praticamente ubiquitario a causa di:

- eventi naturali (incendi dei boschi o fuoriuscita di gas dai vulcani);
- attività umane ed industriali che utilizzano petrolio greggio e suoi derivati come combustibili o per la produzione di lubrificanti, solventi e collanti;
- gas di scarico di veicoli a motore.

In aria, in pochi giorni, si degrada reagendo con altri composti; il vento e la pioggia, a loro volta, aiutano a diluire e ridurre i livelli di benzene nell'aria facendolo ricadere e deporre al suolo.

Il benzene, inoltre, può anche contaminare l'acqua a causa della diffusione nell'ambiente di sostanze derivate dal petrolio o per la presenza di scarichi derivanti da specifici impianti industriali (come industrie chimiche o fonderie).

Negli ambienti indoor, il benzene può trarre origine per lo più da fumo di sigaretta; combustioni domestiche dovute all'uso di camini, stufe, bastoncini d'incenso, deodoranti, diffusori per ambiente; prodotti utilizzati in edilizia come vernici, collanti, solventi; penetrazione negli ambienti confinati del benzene outdoor, specie se in vicinanza di aree ad alto traffico, parcheggi e autofficine.

L'esposizione a benzene avviene essenzialmente per inalazione. Si accumula in particolare nei tessuti ricchi di grasso (tessuto adiposo, midollo osseo e fegato), dove viene metabolizzato per essere poi rapidamente eliminato nelle urine e nell'aria espirata.

L'intossicazione acuta da benzene non avviene di frequente. In tali casi gli organi bersaglio sono rappresentati fondamentalmente dal sistema nervoso centrale e dal miocardio con sintomi quali sonnolenza, cefalea, nausea, vertigini, tachicardia e, per concentrazioni elevate, tremori, confusione e perdita di coscienza, fino alla morte nei casi più gravi.

Periodi di esposizione di maggiore durata e a basse dosi di benzene hanno effetti sul sistema emopoietico. Il benzene infatti, provoca tossicità al midollo osseo causandone un esaurimento funzionale (aplasia midollare) con una progressiva riduzione di globuli rossi, globuli bianchi e piastrine. I sintomi di solito si sviluppano lentamente e sono caratterizzati da pallore, debolezza e affaticamento per l'anemia, da un maggior rischio di contrarre le infezioni per la leucopenia e dalla facilità al sanguinamento e formazione di ematomi per la trombocitopenia.

La IARC ha classificato il benzene nel gruppo 1 delle sostanze cancerogene per l'uomo; evidenze di letteratura, infatti, mostrano un'associazione tra esposizioni a lungo termine al benzene e la leucemia mieloide acuta, il linfoma non-Hodgkin, la leucemia linfatica cronica e il mieloma multiplo (ISS, 2018; De Donno A, 2018).

7.4.2. Toluene

Il toluene è un liquido volatile, infiammabile e incolore dall'odore caratteristico fruttato e pungente; è meno denso dell'acqua e insolubile in essa.

Trova utilizzo in sostituzione del più tossico benzene, cui somiglia sotto molti aspetti ed inoltre sia come reattivo che come solvente in vernici, rivestimenti, colle, coloranti, fragranze sintetiche, resine, grassi, oli, inchiostri e prodotti di pulizia. Nei processi di produzione dei polimeri, il toluene viene usato, come prodotto intermedio, nella sintesi di nylon, bottiglie di plastica, poliuretano, esplosivi, farmaci, tinte e prodotti cosmetici per le unghie.

Può essere contenuto nella benzina in funzione anti-detonante, ossia per aumentare il numero di ottano. L'emissione veicolare rappresenta la principale fonte di toluene nell'aria ambiente. In un'area impattata dal traffico veicolare il toluene, raggiunge concentrazioni 3 volte maggiori rispetto il benzene.

Il toluene raggiunge concentrazioni più alte negli ambienti indoor, in quanto presente in prodotti di uso comune nelle abitazioni (vernici, adesivi, fragranze sintetiche e smalti per unghie) e nel fumo di sigaretta. L'esposizione professionale a toluene avviene principalmente nelle industrie di vernici o grafiche dove viene usato come solvente. Nei soggetti che fanno abuso di solventi, l'inalazione deliberata può determinare una esposizione ad alte concentrazioni.

Il toluene può essere tossico per inalazione, ingestione o contatto cutaneo. Viene assorbito dal tratto gastrointestinale dopo l'ingestione e viene distribuito preferenzialmente nel tessuto adiposo, quindi nei reni, nel fegato e nel cervello. Il toluene e i suoi metaboliti possono essere dosati nel sangue e nelle urine per verificare l'avvenuta esposizione.

Nell'intossicazione acuta e cronica prevalgono segni e sintomi a carico del sistema nervoso centrale; l'esposizione per via inalatoria in acuto a dosi basse o moderate di toluene sono associate a disfunzioni del SNC (spesso reversibili), con astenia, ansia, vertigine, sonnolenza, cefalea quali sintomi più evidenti. A livelli maggiori di esposizione può manifestarsi depressione del SNC ed exitus. Sono stati, inoltre, registrati casi di aritmia cardiaca a seguito di esposizione acuta.

L'esposizione cronica a toluene per via inalatoria si associa a irritazione delle vie respiratorie e degli occhi, sonnolenza, cefalea e disturbi del sonno. Sono state, inoltre, evidenziate alterazioni comportamentali nei lavoratori esposti. Nei soggetti che abusano in modo cronico e ad alte dosi di toluene per via inalatoria, sono stati riportati eventi avversi, quali sonnolenza, atassia, tremori, atrofia cerebrale, nistagmo, disturbi del linguaggio, dell'udito e della vista.

In alcuni studi svolti su bambini nati da donne esposte a livelli elevati e per lunghi periodi a solventi sono stati rilevate disfunzioni del SNC, deficit dell'attenzione, anomalie minori cranio facciali e degli arti e ritardo nello sviluppo. L'associazione causale tuttavia non è ben definita a causa della esposizione contemporanea a più prodotti chimici durante l'uso di solventi. L'esposizione professionale paterna e/o materna a toluene è stata associata ad un aumentato odds ratio negli aborti spontanei. Questi studi risultano però non conclusivi, a causa del numeroso numero di variabili confondenti.

L'OMS ha indicato un valore guida di $260 \mu\text{g}/\text{m}^3$ come media settimanale al di sopra del quale possono riscontrarsi effetti sulla salute della popolazione non esposta professionalmente.

La IARC ritiene che dalle evidenze di letteratura disponibili il toluene non possa essere classificato come cancerogeno per l'uomo (gruppo 3) (US NLM, 2020; EPA, 2012).

7.4.3. Etilbenzene

L'etilbenzene è una sostanza chimica organica, che si presenta in forma liquida ed incolore, insolubile in acqua, caratterizzata da un odore aromatico, pungente e dolciastro.

L'etilbenzene viene utilizzato quasi esclusivamente nei processi di sintesi dello stirene (99%).

A partire dal secondo dopoguerra si è assistito ad un consistente incremento dell'impiego dell'etilbenzene a seguito dell'aumento della richiesta di gomma stirene-butadiene, utilizzata per produrre oggetti di largo consumo quali ad esempio pneumatici, tubi, guarnizioni, tacchi e soles per le scarpe. L'etilbenzene viene inoltre impiegato come solvente nelle vernici, nella produzione dell'asfalto e come additivo nella nafta e nella benzina, per le sue proprietà antidetonanti. L'etilbenzene può essere presente anche in natura; è stato, infatti, isolato nella buccia delle arance, nei legumi secchi, nelle foglie di prezzemolo e in numerosi altri alimenti.

L'esposizione professionale all'etilbenzene può avvenire in diversi processi industriali, quali la sintesi di plastica e di gomma. L'etilbenzene è stato identificato nei fumi prodotti durante il rilascio di bitume per la pavimentazione stradale e nella produzione e lo stoccaggio della benzina e altri combustibili, di cui è un componente. Si riscontra, inoltre, in insetticidi, adesivi, prodotti per le fotocopie e nel trattamento di pellami e stoffe. Gli operatori sanitari potrebbero essere esposti all'etilbenzene presente nei fumi prodotti durante l'elettrocauterizzazione di tessuti e vasi e nei solventi utilizzati nei laboratori di istopatologia.

In generale, l'etilbenzene si riscontra a concentrazioni non elevate sia in ambienti indoor che outdoor. Discrete quantità possono essere rilasciate durante la produzione, l'utilizzo e lo smaltimento; nell'ambiente outdoor, infatti, l'etilbenzene si riscontra presso i siti di rifiuti pericolosi, dove risulta essere una delle sostanze più comunemente isolata.

I livelli di concentrazione indoor sono solitamente equiparabili a quelli outdoor; in talune circostanze, tuttavia, negli ambienti confinati possono essere riscontrati livelli più elevati di etilbenzene a causa della sua presenza in prodotti di pulizia e vernici. Negli ambienti indoor, inoltre, il fumo di sigaretta ne rappresenta indubbiamente una delle principali fonti di inquinamento.

L'etilbenzene, inoltre, può essere riscontrato anche nelle acque, per lo più in modeste concentrazioni, di zone industrializzate e urbane; le fonti principali di inquinamento delle acque possono essere rappresentate da rifiuti industriali, dispersione da serbatoi di petrolio e inappropriato smaltimento di rifiuti.

L'etilbenzene, infine, può essere rilevato anche nel suolo e nei sedimenti.

L'esposizione umana avviene principalmente per inalazione e, in misura minore, per contatto cutaneo e ingestione. A causa della sua alta pressione di vapore e bassa solubilità, l'etilbenzene rilasciato nell'atmosfera viene facilmente disperso; studi compiuti negli Stati Uniti hanno stimato una sua emivita in aria pari a circa 65 ore.

L'esposizione professionale può essere valutata mediante dosaggio dei metaboliti della sostanza nelle urine. Per l'etilbenzene, come indicatore biologico di esposizione (Biological Exposure Index – BEI), viene raccomandata una concentrazione nelle urine della somma degli acidi mandelico e fenilgliosilico di 0,7 g / g di creatinina.

A seguito di inalazione acuta di etilbenzene sono stati registrati disturbi dell'apparato respiratorio, quali irritazione alla gola e senso di costrizione toracica, irritazione oculare e sintomi neurologici, come la sensazione di stordimento. Studi che hanno indagato gli effetti sanitari nell'uomo a seguito di esposizione cronica inalatoria ad etilbenzene, hanno mostrato risultati non sempre concordanti.

Riguardo la cancerogenicità dell'etilbenzene, le conoscenze attuali non consentono di associare con certezza l'esposizione al composto all'insorgenza di tumore nell'uomo; sulla base delle evidenze disponibili sugli animali, la IARC ha classificato l'etilbenzene come un possibile cancerogeno per l'uomo (gruppo 2B) (EPA, 2000; IARC, 2000).

7.4.4. Xileni

Con il termine di xileni si fa riferimento ad un gruppo di tre derivati del benzene indicati con i suffissi orto, meta e para. In generale, lo xilene è un liquido incolore, di odore gradevole, facilmente infiammabile, presente naturalmente nel petrolio, carbone e catrame di legno. È insolubile in acqua, ma si miscela facilmente con molti solventi organici; è meno denso dell'acqua e galleggia sulla sua superficie.

Lo xilene è ottenuto principalmente da petrolio greggio e viene utilizzato come solvente nelle industrie della stampa, della gomma, della vernice, degli antiparassitari e del cuoio. È ampiamente usato come agente sgrassante e come diluente e solvente in vernici, inchiostri, adesivi e molti altri prodotti. Si trova in piccole quantità nel carburante per aerei, benzina e fumo di sigaretta.

Lo xilene può trovarsi nelle diverse matrici ambientali a seguito di una sua emissione durante i cicli di produzione o di utilizzo. Lo xilene può rimanere nell'ambiente per mesi prima di subire una degradazione in altre sostanze chimiche. La facile evaporazione, tuttavia, fa sì che tale composto si diffonda in breve tempo in aria e che la maggior parte di esso venga scomposto dalla luce solare in altri prodotti chimici meno dannosi entro pochi giorni.

Gli xileni sono rilevati anche se a modesti livelli di concentrazione negli ambienti indoor; gli xileni sono anche utilizzati in prodotti per uso domestico come fragranze sintetiche e vernici.

L'esposizione professionale a xileni può verificarsi soprattutto in luoghi di lavoro in cui vengono prodotti e utilizzati come solventi industriali. L'esposizione a xilene avviene prevalentemente per inalazione, in misura minore può avvenire per ingestione e contatto con gli occhi o la cute. Lo xilene viene prontamente assorbito a livello polmonare e dopo essere principalmente metabolizzato nel fegato viene escreto nelle urine; piccole quantità vengono eliminate invariate nell'aria espirata.

Lo xilene provoca effetti sulla salute sia in caso di esposizione acuta (<14 giorni) che cronica (> 365 giorni). La tipologia e la gravità degli effetti sulla salute dipendono da diversi fattori, tra i quali la concentrazione della sostanza a cui si è esposti e il periodo di tempo di esposizione, nonché le caratteristiche personali e i comportamenti individuali.

L'esposizione a breve e a lungo termine può causare effetti sul sistema nervoso centrale come ad esempio cefalea, vertigini, confusione e agitazione; in particolare l'esposizione a lungo termine può causare irritabilità, depressione, insonnia, estrema stanchezza, tremori, ridotta concentrazione e riduzione della memoria a breve termine. L'esposizione a concentrazioni elevate di xileni può causare anche irritazione delle vie aeree, dolore toracico e respiro corto.

Il contatto frequente o prolungato con la cute può causare irritazione e dermatite, secchezza, desquamazione e screpolature della pelle. L'esposizione cronica professionale a xilene è stata associata a anemia, trombocitemia, leucopenia, dolore toracico con alterazioni dell'ECG, dispnea e cianosi.

Sulla base delle evidenze di letteratura disponibili la IARC ritiene che lo xilene non sia classificabile per la sua cancerogenicità per l'uomo (gruppo 3) (Kandyala R, 2010; ATSDR, 2019; EPA, 2016).

7.4.5. 1,3-Butadiene

L'1,3-butadiene, anche noto semplicemente come butadiene, è un gas incolore sintetico, poco solubile in acqua, solubile in etanolo, etere, acetone e benzene, con un odore lievemente simile alla benzina. Quando surriscaldato il butadiene emette fumi acri e risulta infiammabile. In presenza di aria, va incontro ad ossidazione formando perossidi esplosivi.

Il butadiene risulta essere uno tra i composti chimici di maggiore produzione e utilizzo negli Stati Uniti. Viene sintetizzato principalmente (95%) come coprodotto nei processi di pirolisi degli idrocarburi (stream cracking) durante la sintesi di etilene. Risulta, inoltre, essere sintetizzato durante la processazione del petrolio.

Il butadiene è usato, nella sintesi di vari tipi di gomme (75%) e polimeri, con lo scopo di aumentarne la sicurezza e ridurre i costi. I prodotti a base di butadiene sono componenti di automobili, compresi gli pneumatici, materiali edili, computer e sistemi di telecomunicazione, prodotti di imballaggio, abiti e articoli per la casa. Piccole quantità sono reperite nella benzina.

I lavoratori che risultano maggiormente esposti al butadiene sono impiegati nell'industria chimica, della gomma, della plastica e della raffinazione del petrolio e nella costruzione di edifici.

Il butadiene viene largamente identificato anche nell'aria ambiente, ma con concentrazioni più basse rispetto ai livelli rilevabili in ambito occupazionale. In ambiente rurale le concentrazioni sono in media $0.1 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (con un massimo pari a $1.7 \mu\text{g}/\text{m}^3$). Il butadiene presente in ambiente deriva dall'emissione veicolare e industriale, da incendi di piante o plastiche, per volatilizzazione della benzina. Elevate concentrazioni

possono riscontrarsi in prossimità delle possibili fonti emmissive, quali città altamente industrializzate, raffinerie, poli chimici e industrie di gomma e plastica. L'esposizione indoor origina principalmente dalla combustione della legna domestica e dal fumo di sigaretta. A causa delle sue proprietà chimiche e fisiche, il butadiene raramente può essere rilevato in acqua o nel suolo.

Diversi Paesi hanno imposto limiti di esposizione occupazionale al butadiene. Nel Regno Unito, inoltre, è stato individuato anche uno standard di qualità dell'aria per il butadiene pari a $2.25 \mu\text{g}/\text{m}^3$ [1.00 ppb] come media annuale (AEA Energy & Environment, 2002).

La via principale di esposizione umana potenziale è quella inalatoria. L'esposizione acuta può causare irritazione oculare. A concentrazioni molto alte, inoltre, può determinare visione offuscata, cefalea, astenia, riduzione della pressione arteriosa e del ritmo cardiaco, disturbi del sistema nervoso centrale, fino alla perdita di conoscenza.

L'esposizione cronica per via inalatoria si associa ad un aumento delle malattie cardiovascolari, quali cardiopatia arteriosclerotica e reumatica. L'EPA ha individuato una concentrazione di riferimento (RfC) per gli effetti cronici associabili all'esposizione ad etilbenzene pari a $2 \mu\text{g}/\text{m}^3$.

Evidenze di letteratura hanno messo in luce nei lavoratori dell'industria della gomma stirene-butadiene e butadiene-monomerica un incremento del rischio dell'insorgenza di tumori emolinfopoietici. La IARC ha inserito l'1,3-butadiene nel gruppo 1 delle sostanze cancerogene per l'uomo (EPA, 2009; IARC, 2008; IARC, 2012).

7.4.6. Solventi Clorurati

I solventi clorurati sono composti derivati dagli idrocarburi alifatici o dagli idrocarburi ciclici, nei quali uno o più atomi di idrogeno sono sostituiti da altrettanti atomi di cloro. I più noti sono il cloroformio, il tricloroetilene, il percloroetilene, il tetracloruro di carbonio, il tricloroetano. Si tratta di sostanze dotate, nella massima parte, di un ottimo potere solvente, propellente, refrigerante e di scarsa infiammabilità.

Per le loro caratteristiche trovano largo impiego nell'industria chimica, tessile, della gomma e delle materie plastiche; vengono impiegati inoltre nella produzione degli estintori di incendio, dei liquidi refrigeranti, nelle operazioni di sgrassaggio e pulitura di metalli, pelli e tessuti.

Il largo utilizzo fatto negli ultimi decenni, gli smaltimenti scorretti e la scarsa biodegradabilità hanno causato una notevole diffusione ambientale di questi composti sia nelle acque superficiali sia in quelle sotterranee. Per la loro volatilità, queste sostanze possono contaminare le acque superficiali essenzialmente in prossimità dei siti di sversamento. Più facilmente interessano le falde acquifere, in quanto la densità di questi composti, generalmente più alta di quella dell'acqua, e la viscosità considerevolmente minore ne favoriscono il movimento verticale verso le falde.

A causa della scarsa biodegradabilità di questi composti, gli effetti sull'ambiente di contaminanti sversati nel passato sono tuttora presenti. L'esposizione ai solventi clorurati si attua prevalentemente per via respiratoria, ma è possibile anche un'esposizione per contatto cutaneo e per ingestione. Gli effetti tossici riguardano principalmente il fegato, il rene e il sistema nervoso centrale.

7.4.7. Tetracloroetilene

Il tetracloroetilene, noto anche con il nome di percloroetilene, è ampiamente usato come solvente industriale; è un liquido prontamente volatile, non infiammabile, incolore e con un odore etereo. Non vi sono fonti naturali conosciute di tetracloroetilene.

I principali usi industriali del tetracloroetilene sono: solvente nel lavaggio a secco, agente sgrassante per metalli e precursore nella produzione di clorofluorocarburi. Il tetracloroetilene divenne il solvente per il lavaggio a secco più comunemente usato negli anni '50, sostituendo il tetracloruro di carbonio, che era considerato più tossico, e il tricloroetilene, che era più aggressivo sui tessuti. A partire dagli anni '80 il suo utilizzo nelle lavanderie a secco è andato scemando e oggi l'uso più comune del tetracloroetilene è come materia prima per la produzione di fluorocarburi. Altre applicazioni includono la finitura e la lavorazione di tessuti, la produzione di svernicianti e inchiostri da stampa. I prodotti di consumo che contengono tetracloroetilene includono detersivi per autoveicoli, smacchiatori, adesivi e detersivi per legno.

Circa il 75–85% della quantità di tetracloroetilene utilizzata annualmente viene emessa in aria; in piccola parte la sostanza si ritrova nelle acque di superficie da cui si volatilizza a causa della sua relativamente bassa solubilità in acqua e dell'alta pressione di vapore.

In generale, pertanto, il partizionamento del tetracloroetilene nelle matrici ambientali viene stimato nel modo seguente: aria, 99.7%; acqua, 0.3%; suolo, <0.01%; sedimento <0.01%.

L'esposizione outdoor della popolazione a tetracloroetilene si verifica principalmente per inalazione a seguito della presenza del composto nell'aria ambiente, in particolare nelle aree urbane. Per quanto concerne gli ambienti confinati, la via di esposizione più seguita resta senza dubbio quella dell'inalazione; le concentrazioni di tetracloroetilene negli ambienti indoor possono essere più elevate che all'esterno a causa del possibile rilascio della sostanza da indumenti puliti a secco o dall'uso di acqua contaminata durante la doccia, il lavaggio delle stoviglie o la pulizia dei locali.

Il tetracloroetilene penetrato nell'organismo umano viene prontamente assorbito nel tratto gastrointestinale e nei polmoni. L'assorbimento cutaneo dei vapori di tetracloroetilene da parte dell'uomo viene ritenuto relativamente insignificante (solo l'1%) rispetto all'assorbimento per inalazione.

I gruppi di popolazione con livelli di esposizione superiori alla media sono i lavoratori che utilizzano il tetracloroetilene per motivi professionali. Alcuni studi, principalmente svolti in Germania e negli Stati Uniti, hanno valutato l'esposizione al tetracloroetilene in diverse popolazioni non esposte professionalmente

evidenziando che le concentrazioni del composto in aria ambiente sono generalmente basse ma che la residenza nelle vicinanze di una lavanderia ne aumenta notevolmente il livello di esposizione.

Gli effetti derivanti dall'esposizione acuta per inalazione ai vapori di tetracloroetilene includono irritazione del tratto respiratorio superiore e degli occhi, disfunzione renale ed effetti neurologici, come cambiamenti d'umore e disturbi comportamentali, compromissione della coordinazione motoria, vertigini, cefalea, sonnolenza e incoscienza.

I principali effetti dell'esposizione cronica per inalazione al tetracloroetilene nell'uomo sono gli effetti neurologici, inclusi sintomi sensoriali, cefalea, alterazioni del funzionamento cognitivo e neurocomportamentale e decremento della visione dei colori. Altri effetti osservati nell'uomo, generalmente a esposizioni più elevate e in particolare per motivi professionali, possono includere danni al fegato e ai reni, alterazioni immunitarie ed ematologiche, effetti sullo sviluppo e sulla riproduzione.

Alcuni studi condotti su donne esposte per ingestione ad acqua potabile contaminata da tetracloroetilene e da altri solventi durante la gravidanza suggeriscono un'associazione causale tra esposizione e difetti alla nascita; dai risultati di tali studi, tuttavia, non è possibile trarre conclusioni certe a causa dei numerosi limiti metodologici che li accompagnano.

Esistono prove limitate nell'uomo della cancerogenicità del tetracloroetilene. Per tale motivo la IARC ha classificato il tetracloroetilene nel gruppo 2A delle sostanze probabili cancerogene per l'uomo. Associazioni positive sono state osservate per il cancro della vescica; esistono limitate evidenze che suggeriscono associazioni con il cancro esofageo, renale, alla cervice uterina e alla mammella (EPA, 2000; DORS, 2019; IARC, 2014).

7.4.8. Tricloroetilene

Il tricloroetilene, noto anche con il nome commerciale di trielina, è un composto largamente utilizzato in campo industriale come solvente per molti composti organici e sgrassante dei metalli. Il tricloroetilene è un liquido incolore non infiammabile con un odore dolce simile all'etere o al cloroformio.

Il suo utilizzo si ritrova principalmente nello sgrassaggio di metalli, come intermedio di sintesi del PVC, come solvente di estrazione per prodotti naturali (caffè, olio di palma, cocco, semi di soia, spezie, luppolo), nell'industria farmaceutica, cosmetica e tessile, come solvente per gomma, adesivi, lubrificanti, coloranti, inchiostri, vernici, agente decolorante, reagente di laboratorio.

All'apice della sua produzione, negli anni '20, il suo impiego principale era nell'ambito dell'estrazione di oli vegetali da piante quali la soia, il cocco e la palma. Tra gli altri usi nell'industria alimentare si annoveravano anche la decaffeinazione del caffè e l'estrazione di essenze. Ha trovato uso anche come solvente per il lavaggio a secco, fino a quando non è stato soppiantato negli anni '50 dal tetracloroetilene. Attualmente l'uso principale del tricloroetilene è come materiale di base per produrre altri prodotti chimici, come gli

idrocarburi fluorurati e i polimeri fluorurati. A tale scopo viene utilizzata circa l'80% della produzione attuale nell'Unione Europea.

Il tricloroetilene è ampiamente distribuito nell'ambiente a causa delle emissioni industriali ed è emesso principalmente nell'atmosfera soprattutto nelle attività di sgrassaggio dei metalli; può anche trovarsi come contaminante nelle acque profonde e a volte in quelle superficiali a causa degli scarichi industriali. La concentrazione media rilevata in aria negli ambienti esterni, generalmente si equivale a quella riscontrabile negli ambienti confinati; la presenza in quest'ultimi di fonti specifiche emissive, specie se associata ad una scarsa ventilazione, può comportare un incremento delle concentrazioni della sostanza negli ambienti indoor.

La tendenza alla ripartizione del tricloroetilene nelle matrici ambientali viene individuata nel modo seguente: aria, 97.7%; acqua, 0.3%; suolo, 0.004%; sedimento, 0.004%.

La principale modalità di esposizione per l'uomo è rappresentata dall'inalazione di aria contaminata, sebbene in alcune situazioni, sia possibile l'assorbimento cutaneo di quantità significative. Riguardo quest'ultima via di esposizione, alcune osservazioni sull'uomo suggeriscono un modesto livello di assorbimento a seguito di brevi periodi di esposizione; periodi di esposizione prolungati, invece, possono comportare un maggiore assorbimento della sostanza, in parte facilitato dalla sua possibile azione lesiva sullo strato corneo della pelle. Il tricloroetilene una volta penetrato nell'organismo viene prontamente assorbito nel tratto gastrointestinale e nei polmoni.

Per esposizioni di breve periodo, la sostanza risulta irritante per gli occhi, la cute e il tratto respiratorio; può provocare effetti soprattutto sul sistema nervoso centrale, ma anche su fegato e reni. L'esposizione ad alte concentrazioni può provocare la perdita di coscienza. Anche nell'esposizione cronica, il tricloroetilene esplica i suoi effetti prevalentemente sul sistema nervoso centrale. Alcuni casi clinici conseguenti ad esposizioni professionali subcroniche e croniche hanno fatto registrare sintomi quali cefalea, sonnolenza, nausea, vertigini, confusione, visione offuscata, intorpidimento del viso e debolezza muscolare. Contatti cutanei ripetuti o prolungati possono provocare dermatiti. Effetti su fegato, reni e sui sistemi immunitario ed endocrino sono stati osservati negli esseri umani esposti al tricloroetilene in ambito occupazionale. Alcuni studi hanno evidenziato come il contemporaneo consumo di alcol, associato all'inalazione di tricloroetilene, ne aumenti la sua tossicità.

In merito all'azione cancerogena del tricloroetilene, si segnala l'inclusione della sostanza da parte della IARC tra i composti cancerogeni per l'uomo (gruppo 1). Le evidenze epidemiologiche disponibili circa la cancerogenicità del tricloroetilene mostrano un'associazione per diversi tipi di tumore nell'uomo, in particolare a carico del rene, fegato, cervice uterina e sistema linfatico (EPA, 2000; IARC, 2014; DORS, 2019).

7.4.9. Cloruro di Vinile

La maggior parte del cloruro di vinile prodotto negli Stati Uniti viene utilizzato per produrre polivinilcloruro (PVC), un materiale usato per fabbricare una varietà di prodotti in plastica e vinile inclusi tubi, rivestimenti di fili e cavi e materiali da imballaggio. Piccole quantità di cloruro di vinile sono utilizzate in mobili e tappezzerie di automobili, rivestimenti murali, casalinghi e parti automobilistiche; in passato è stato usato anche come refrigerante.

Le concentrazioni in aria di cloruro di vinile sono generalmente piuttosto basse; in tali circostanze, tuttavia, la presenza di cloruro di vinile può essere per lo più collegata ad emissioni provenienti da attività di produzione o trasformazione della sostanza o dall'evaporazione di cloruro di vinile da aree in cui sono immagazzinati rifiuti chimici. Talvolta l'aria all'interno degli abitacoli delle auto nuove può contenere cloruro di vinile in concentrazioni più elevate rispetto a quelle che si riscontrano in ambiente outdoor, per il rilascio della sostanza dalle nuove parti in plastica.

L'acqua potabile può contenere cloruro di vinile rilasciato dal contatto con tubi di polivinile. Nell'ambito dei siti inquinati, inoltre, il cloruro di vinile può essere presente nelle acque sotterranee in quanto prodotto di degradazione di tricloroetilene e tetracloroetilene; si trova raramente nelle acque superficiali a causa della sua elevata volatilità, ad eccezione delle zone altamente contaminate. È possibile trovare tracce di cloruro di vinile nei cibi per rilascio da parte del materiale in PVC usato per la confezione. E' presente anche nel fumo di sigaretta.

L'esposizione professionale al cloruro di vinile può verificarsi nei lavoratori interessati alla produzione, all'uso, al trasporto, alla conservazione e allo smaltimento della sostanza.

La via inalatoria è la più importante via di esposizione a cloruro di vinile, anche se l'ingestione di acqua contaminata può rappresentare un'ulteriore via di esposizione alla sostanza nel caso del passaggio in tubazioni in PVC.

Circa gli effetti sulla salute, l'esposizione acuta ad alti livelli di cloruro di vinile per inalazione può provocare effetti sul sistema nervoso centrale, con sintomi quali vertigini, sonnolenza e cefalea. L'esposizione acuta a livelli estremamente elevati di cloruro di vinile può causare perdita di conoscenza, danni a carico di polmoni e reni, inibizione della coagulazione del sangue.

L'esposizione cronica al cloruro di vinile, sia per inalazione che per ingestione, è stata associata a danni epatici; una piccola percentuale di individui esposti in ambito occupazionale ad alti livelli di cloruro di vinile per via inalatoria ha sviluppato una serie di segni e sintomi che nel loro insieme vanno sotto il nome di "malattia da cloruro di vinile", caratterizzata da fenomeno di Raynaud, alterazioni delle porzioni distali delle ossa delle dita, dolori articolari e muscolari e lesioni della pelle quali ispessimento, ridotta elasticità e leggero edema. Esposizioni professionali hanno anche evidenziato l'insorgenza di effetti a carico del SNC con vertigini, sonnolenza, affaticamento, cefalea, disturbi visivi e/o uditivi, perdita di memoria e disturbi del

sonno, nonché sintomi del sistema nervoso periferico con formicolio, intorpidimento, debolezza e dolore alle dita.

A seguito, in particolare, di evidenze di associazione tra l'esposizione a cloruro di vinile e l'insorgenza di tumori del fegato, angiosarcomi e carcinomi epatocellulari, la IARC ha inserito il cloruro di vinile nel gruppo 1 delle sostanze cancerogene per l'uomo (EPA, 2000; IARC, 2012).

7.5. Odore e disturbi olfattivi

L'inquinamento olfattivo – odori molesti – viene a configurare una forma di inquinamento atmosferico a tutti gli effetti che può essere associato a pesanti disagi per l'ambiente e per la qualità della vita della popolazione esposta.

Con 'sostanza odorigena' ci si riferisce al composto chimico responsabile della generazione di una sensazione olfattiva, mentre con 'odore' si intende una qualsiasi emanazione gassosa percepibile attraverso il senso dell'olfatto.

Le caratteristiche che definiscono un odore sono identificabili in:

- **tono edonico**: è la proprietà che lega un odore allo stimolo di piacere o di repulsione che può provocare, esprimendone il grado di sgradevolezza o di accettabilità;
- **qualità**: rappresenta la caratteristica propria di una sostanza odorigena che permette d'identificare il tipo di odore (per esempio "oleoso", "grasso" o "piccante") ed offre una possibilità di classificazione;
- **concentrazione**: è identificabile nella misura quantitativa di sostanza odorigena presente in un campione di aria. La concentrazione degli inquinanti gassosi, determinata mediante tecniche analitiche classiche, viene espressa in massa/volume (moli/volume o ppm); la concentrazione di odore determinata mediante analisi sensoriali (olfattometria) è invece espressa in OU/m³ (Unità Odorimetriche);
- **intensità**: è la proprietà che esprime la forza dello stimolo olfattivo e ne rappresenta l'effetto a valori di concentrazione dell'odorante superiori alla soglia di percezione.

Concentrazione ed intensità rappresentano quindi due caratteristiche dell'odore ben distinte. L'intensità porta un'informazione complementare rispetto alla concentrazione; la concentrazione è infatti una misura della quantità di odore presente nella miscela gassosa, l'intensità è una misura della grandezza della sensazione che lo stimolo genera.

Riguardo le caratteristiche dell'odore sopra riportate, inoltre, è bene precisare che una sostanza può essere percepita quando raggiunge in atmosfera una concentrazione minima, detta soglia, richiesta per provocare uno stimolo nel sistema ricettivo. A tal proposito si possono distinguere diverse soglie legate alla percezione dell'odore:

- **soglia di percezione assoluta o di rilevabilità:** concentrazione a cui è certa la rilevabilità dell'odore. Viene indicata con la sigla ATC (Absolute Threshold Concentration) o con l'equivalente OT (Odor Threshold);
- **soglia di riconoscimento** delle sostanze responsabili dell'odore: concentrazione a cui l'individuo è in grado, non solo di rilevare l'odore, ma anche di riconoscerne le sostanze responsabili;
- **soglia di fastidio o di contestazione:** concentrazione a cui un odore viene percepito come sgradevole.

Tali soglie olfattive rappresentano la percentuale di un gruppo di persone (rino-analisti o popolazione) che riconosce la presenza di un odore (possono riferirsi al 50% o al 100% delle persone esposte).

Nel seguito, sulla base dei dati disponibili, sono state riportate per le sostanze rilevate nelle campagne di monitoraggio effettuate i relativi valori di soglia olfattiva estratte dalla letteratura e determinate con il metodo "Triangle Odor Bag" (Tabella 20).

Tabella 20. Valori di soglia olfattiva OT misurati con il metodo "Triangle odor bag" (ppm, v/v) in ordine di odosità

Sostanza	Soglia di odore (ppm)	Sostanza	Soglia di odore (ppm)	Sostanza	Soglia di odore (ppm)
n-Propilbenzene	0,0038	Metilcicloesano	0,15	n-Undecano	0,87
Isobutilacetato	0,008	Etilbenzene	0,17	2,4-Dimetilpentano	0,94
p-Etiltoluene	0,0083	Metilisobutilchetone	0,17	n-Pentano	1,4
Isopropilbenzene	0,0084	1,3,5-Trimetilbenzene	0,17	n-Esano	1,5
n-Butilbenzene	0,0085	Toluene	0,33	4-Metileptano	1,7
n-Butilacetato	0,016	o-Xilene	0,38	n-Ottano	1,7
m-Etiltoluene	0,018	2-Metilesano	0,42	n-Nonano	2,2
Stirene	0,035	Metiletilchetone	0,44	Cicloesano	2,5
m-Xilene	0,041	n-Decano	0,62	Benzene	2,7
2-n-Butossietanolo	0,043	n-Eptano	0,67	Cloroformio	3,8
p-Xilene	0,058	2,2,4-Trimetilpentano	0,67	Tricloroetilene	3,9
o-Etiltoluene	0,074	Tetracloroetilene	0,77	2,3-Dimetilpentano	4,5
n-Dodecano	0,11	3-Metilesano	0,84	Tetracloruro di Carbonio	4,6
1,2,4-Trimetilbenzene	0,12	Etilacetato	0,87	Acetone	42

I valori di soglia olfattivi sono riportati in tabella secondo un ordine di odosità; è possibile osservare come sostanze con bassa soglia odorigena e quindi potenzialmente causa di molestia olfattiva per la popolazione esposta, ma con una minore pericolosità dal punto di vista tossicologico, siano posizionate nella parte più alta della tabella rispetto a sostanze con maggiore soglia olfattiva e contestuale pericolosità tossicologica, quali ad esempio il benzene e il tricloroetilene, posizionate invece nella parte più bassa della stessa tabella.

Occorre precisare, inoltre, che i composti odorigeni non sono necessariamente associati ad un reale rischio per la salute umana, sia per la natura non sempre pericolosa degli odoranti, sia per le concentrazioni generalmente basse in cui gli stessi si riscontrano nell'ambiente.

L'inquinamento odorigeno tuttavia può costituire comunque una causa importante di disagio ambientale in quanto può compromettere la fruibilità di ambienti e luoghi di residenza, lavoro o svago con conseguente peggioramento della qualità della vita, anche nel caso in cui le sostanze emesse, per caratteristiche tossicologiche, concentrazione e periodo di esposizione, non siano pericolose per la salute umana.

Talvolta in letteratura vengono riportati alcuni possibili effetti avversi associati al "fastidio olfattivo", quali disturbi gastrici, mal di testa, disturbo del sonno e perdita di appetito, tuttavia i dati che collegano le molestie olfattive con effetti sulla salute umana sono pochissimi, inconcludenti e mal supportati da evidenze oggettive. Sebbene quindi non sia ancora stato dimostrato un effetto diretto sulla salute umana, le emissioni odorigene sono comunque causa di disagio per la popolazione che risiede in prossimità della fonte; talvolta, specie in certi soggetti, lo stimolo olfattivo, può determinare un effetto sinergico negativo sullo stato psicofisico fino a concorrere a configurare la cosiddetta sindrome da Sensibilità Chimica Multipla (MCS - Multiple Chemical Sensitivity anche detta IEI - Idiopathic Environmental Intolerance), termine usato per descrivere un disordine caratterizzato da disturbi somatici, cognitivi e sintomi affettivi la cui causa è da attribuire all'esposizione a livelli anche estremamente bassi di una varietà di sostanze chimiche.

Ad oggi tuttavia, la teoria secondo cui la MCS si svilupperebbe in risposta a stimolazione dei recettori olfattivi in soggetti ipersensibili è alquanto dibattuta e verrebbe smentita dai risultati di studi che, al contrario, evidenzerebbero una minore attivazione del centro olfattivo, per un'esposizione a sostanze chimiche, in individui con MCS rispetto a quella riscontrata in normali controlli.

Al di là degli aspetti sopra riportati è importante sottolineare che la percezione di un odore è un segnale di un certo tipo di esposizione e ciò non significa che necessariamente vi sia il rischio di effetti avversi per la salute umana, a meno che vengano identificate le sostanze chimiche e sia nota la loro tossicità, questo perché il meccanismo coinvolto nella percezione di un odore non è correlato con i meccanismi coinvolti nella tossicità indotta da sostanze chimiche e nella cancerogenesi.

E' tuttavia di interesse il fatto che la percezione di un odore, associata ad informazioni riguardo l'identità chimica e la tossicità di una sostanza, sia comunque un'indicazione utile, specialmente in quei casi in cui è nota la soglia di percettibilità olfattiva e in cui la stessa può essere confrontata con un valore limite soglia per gli effetti tossici. Sebbene pertanto la percezione di un odore non indichi necessariamente un rischio per la salute, è indicativo di un'esposizione a sostanze chimiche che dovrebbero essere analizzate e quantificate (LG Piemonte, 2009; LG Lombardia, 2012; ISPRA, 2003; SNPA, 2018).

8. Discussione

La campagna di monitoraggio condotta da ARPAM nel 2017 e 2018 ha permesso di acquisire maggiori informazioni nell'area di studio circa i livelli di concentrazione in aria ambiente di specifici COV, che normalmente non vengono misurati nelle ordinarie attività di controllo e monitoraggio della qualità dell'aria.

Sono stati prelevati ed analizzati 685 campioni, identificando 56 Composti Organici Volatili al sopra del limite di quantificazione. Tra i composti captati, il 58% della massa totale è costituito dal toluene, pentano, m,p-xilene, benzene, acetone, esano, MTBE, Carboniotetracloruro ed etilacetato.

Di questi 56 composti, 20 sono stati inoltre quantificati mediante la concentrazione media nel periodo di esposizione, espressa in $\mu\text{g}/\text{m}^3$: benzene, cicloesano, decano, etil-ter-butyl etere (ETBE), esano, etilbenzene, metil-ter-butyletere (MTBE), n-nonano, n-ottano, 1-metossi-2-propanolo, n-eptano, n-undecano, stirene, tetracloroetilene, toluene, tricloroetilene, 1,2,4-trimetilbenzene, m,p-xilene, butil acetato, o-xilene.

Il 4,5% delle analisi effettuate presenta delle concentrazioni più estreme rispetto al resto dei dati, le quali, verosimilmente, sono identificabili come alterazioni anomale delle condizioni ambientali dovute ad effetti meteorologici locali, quali fenomeni di alta pressione e inversione termica, o ad attività antropiche atipiche. L'incidente presso la raffineria API di Falconara, accaduto ad aprile 2018, è ritenuto un evento eccezionale e ha influenzato principalmente i siti di monitoraggio di F. scuola e F. Alta, che hanno rilevato concentrazioni più elevate, rispetto al valore medio del periodo in studio, per la quasi totalità dei COV, ad eccezione dei solventi ossigenati e alogenati.

Si evidenzia un effetto stagionale e una variabilità spaziale delle concentrazioni legati alle condizioni meteorologiche, alla tipologia dei processi produttivi e ai cicli di attività civili, quali il riscaldamento e i flussi di traffico.

Le concentrazioni rilevate, espresse come media aritmetica del campione di dati, sono inferiori ai limiti di legge (Benzene, D.lgs. 155/2010), e confrontabili con le concentrazioni medie in aria ambiente indicate dalle "Linee guida della qualità dell'aria per l'Europa" O.M.S. per zona urbana, oltre che comprese negli intervalli di riferimento desumibili da dati di letteratura.

Sulla base dell'analisi dei profili emissivi, è apparso evidente il carattere ubiquitario dei COV maggiormente presenti in aria ambiente.

Al fine di poter svolgere valutazioni di carattere tossicologico, da una revisione della normativa e della letteratura di settore, sono stati individuati i limiti normativi e i valori di qualità e di riferimento in aria per il sottogruppo di COV ritenuti significativi sia dal punto di vista dei potenziali effetti sanitari associabili alla loro esposizione e sia delle sorgenti emissive e fonti di pressione ambientale che insistono sull'area (Tabella 19). Le concentrazioni calcolate e oggetto di raffronto (Tabella 13) sono rappresentative di valori medi ottenuti da un'analisi di dati misurati sul lungo periodo; per tale motivo il confronto è stato effettuato con i

parametri tossicologici cronici, individuati sia per gli effetti tossici che cancerogeni. Si ricorda che i valori guida di qualità dell'aria e i parametri di riferimento in generale rappresentano i livelli di concentrazione in aria degli inquinanti per i quali non sono attesi effetti avversi per la salute. A tal proposito è bene precisare che per poter effettuare un confronto degli stessi con i valori di concentrazione derivanti dalle campagne di misura al fine di verificarne il rispetto, è necessario che entrambi i parametri siano ottenuti sullo stesso periodo di mediazione e calcolati con la medesima metodologia. Ciò premesso, si osserva che il confronto tra le concentrazioni medie di periodo delle sostanze e i parametri tossicologici individuati per i relativi composti chimici, pur nella consapevolezza di una valenza puramente informativa, ha mostrato il rispetto del limite normativo della qualità dell'aria per il benzene, unica sostanza normata tra quelle selezionate, e dei valori di qualità e di riferimento per tutte le altre sostanze non normate.

Dell'insieme delle sostanze ritenute significative sotto il profilo sanitario, alcune sono state ricercate ma non trovate nei campioni analizzati (Cloruro di Vinile, Diclorometano, 1,4-Diclorobenzene); altre sono state individuate nei campioni analizzati ma determinate esclusivamente in massa nanogrammi/fiala (1,2-Dicloroetano, 1,2,3-Tricloropropano, 1,2-Dicloropropano). Per queste ultime sostanze non è pertanto stato possibile fare un confronto con i valori di riferimento, inseriti all'interno della Tabella 19, espressi in concentrazione media. Un cenno a parte merita l'1,3-butadiene, composto che non è stato possibile ricercare con la strumentazione utilizzata.

In tale contesto, inoltre, sembra opportuno riportare un'ulteriore considerazione in merito alla complessa tematica dei disturbi olfattivi. La questione rilevante da sottolineare è che non c'è un razionale per fare assunzioni sul rischio per la salute umana solo in base alla percezione di un odore; una sostanza odorigena non deve necessariamente essere una sostanza tossica e una sostanza tossica non è necessariamente associata ad un cattivo odore e/o a una bassa soglia olfattiva. Indipendentemente dalla tossicità delle sostanze chimiche, tuttavia, è importante sottolineare che al di là della controversia scientifica circa l'ipotesi di un legame tra i disturbi olfattivi e gli effetti sulla salute umana, il problema della molestia olfattiva rimane comunque un fattore di forte disagio per la popolazione esposta a cui prestare attenzione.

Bibliografia

Abtahi M, Fakhri Y, Conti GO, Ferrante M, Taghavi M, Tavakoli J, Heshmati A, Keramati H, Moradi B, Amanidaz N, Khaneghah AM. The Concentration of BTEX in the Air of Tehran: A Systematic Review-Meta Analysis and Risk Assessment. *Int J Environ Res Public Health*. 2018 Aug 24;15(9). pii: E1837 <https://www.mdpi.com/1660-4601/15/9/1837>

Agency for Toxic Substances and Disease Registry (ATSDR). Toxicological Profile for Xylene. Last updated: September 2019. <https://www.atsdr.cdc.gov/ToxProfiles/tp.asp?id=296&tid=53>

Air quality guidelines for Europe, Second edition WHO Regional Publications, European Series, No. 91 2000 http://www.euro.who.int/data/assets/pdf_file/0005/74732/E71922.pdf

APAT, Agenzia per la protezione dell'ambiente e per i servizi tecnici. Metodi di misura delle emissioni olfattive. Manuali e Linee Guida 19/2003. <http://www.isprambiente.gov.it/contentfiles/00003500/3546-mlg-19-2003.pdf/>

Brantley HL, Thoma ED, Eisele AP. Assessment of volatile organic compound and hazardous air pollutant emissions from oil and natural gas well pads using mobile remote and on-site direct measurements. *J Air Waste Manag Assoc*. 2015 Sep;65(9):1072-82.

Bustaffa E, De Marinis Liotile A, Farella G et al. Idrocarburi non metanici nell'atmosfera in prossimità di impianti di primo trattamento del greggio. *Epidemiol Prev* 2016; 40 (5):290-306. http://www.epiprev.it/materiali/2016/EP5/EP5_290_art2.pdf

De Donno A, De Giorgi M, Bagordo F. Health Risk Associated with Exposure to PM10 and Benzene in Three Italian Towns. *Int J Environ Res Public Health*. 2018 Aug; 15(8): 1672. <https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pmc/articles/PMC6121301/>

Dehghani M, Fazlzadeh M, Sorooshian A et al. Characteristics and health effects of BTEX in a hot spot for urban pollution. *Ecotoxicol Environ Saf*. 2018 Jul 15; 155: 133–143. <https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pmc/articles/PMC5916771/>

European Environment Agency (EEA). Air quality in Europe - 2019 report. EEA Report No 10/2019. <https://www.eea.europa.eu/publications/air-quality-in-europe-2019>

Environmental Protection Agency (EPA). 1,3-Butadiene. Last updated: March 2009. <https://www.epa.gov/sites/production/files/2016-08/documents/13-butadiene.pdf>

Environmental Protection Agency (EPA). Ethylbenzene. Last updated: January 2000.
<https://www.epa.gov/sites/production/files/2016-09/documents/ethylbenzene.pdf>

Environmental Protection Agency (EPA). Vinyl chloride. Last updated: January 2000.
<https://www.epa.gov/sites/production/files/2016-09/documents/vinyl-chloride.pdf>

Environmental Protection Agency (EPA). Tetrachloroethylene. Last updated: January 2000.
<https://www.epa.gov/sites/production/files/2016-09/documents/tetrachloroethylene.pdf>

Environmental Protection Agency (EPA). Trichloroethylene. Last updated: January 2000.
<https://www.epa.gov/sites/production/files/2016-09/documents/trichloroethylene.pdf>

Environmental Protection Agency (EPA). Toluene. Last updated: July 2012.
<https://www.epa.gov/sites/production/files/2016-09/documents/toluene.pdf>

Environmental Protection Agency (EPA). Xylene. Last updated: January 2000.
<https://www.epa.gov/sites/production/files/2016-09/documents/xylenes.pdf>

EPA United States Environmental Protection Agency. 1996 Nonmethane Organic Compound (NMOC) and Speciated Nonmethane Organic Compounds (SNMOC) Monitoring Program. EPA-454/R-99-015. November 1997.

Hsieh, Lien-Te, et al. "Measurements and Correlations of MTBE and BETX in Traffic Tunnels." *Aerosol and Air Quality Research* 11.6 (2011): 763-775.

<http://aerosol.ieexa.cas.cn/aaqrkw/kw/wqj/201207/W020120801400716590104.pdf>

International Agency for Research on Cancer; 2000. Ethylbenzene. IARC Monographs Volume 77.
<https://monographs.iarc.fr/wp-content/uploads/2018/06/mono77-10.pdf>

International Agency for Research on Cancer; 2008. 1,3-Butadiene. IARC Monographs Volume 97.
<http://publications.iarc.fr/115>

International Agency for Research on Cancer; 2012. 1,3-Butadiene. IARC Monographs Volume 100F.
<http://publications.iarc.fr/123>

International Agency for Research on Cancer; 2012. Vinyl chloride. IARC Monographs Volume 100F.
<http://publications.iarc.fr/123>

International Agency for Research on Cancer; 2014. Tetrachloroethylene. IARC Monographs Volume 106.
<https://monographs.iarc.fr/wp-content/uploads/2018/06/mono106-002.pdf>

International Agency for Research on Cancer; 2014. Trichloroethylene. IARC Monographs Volume 106. <https://monographs.iarc.fr/wp-content/uploads/2018/06/mono106-001.pdf>

ISS-INAIL. Banca dati ISS-INAIL - Documento di supporto; marzo 2015.

Istituto Superiore di Sanità (ISS); 2013. Strategie di monitoraggio dei composti organici volatili (COV) in ambiente indoor. Rapporti ISTISAN 13/4. <http://old.iss.it/binary/iasa/cont/tredici4web.pdf>

Istituto Superiore di Sanità (ISS); 2013. Workshop Problematiche relative all'inquinamento indoor: attuale situazione in Italia. Rapporti ISTISAN 13/39. http://old.iss.it/binary/publ/cont/13_39_web.pdf

Istituto Superiore di Sanità (ISS); 2015. Parametri microclimatici e inquinamento indoor. Rapporti ISTISAN 15/25. http://old.iss.it/binary/publ/cont/15_25_web.pdf

Istituto Superiore di Sanità (ISS); 2018. ISSalute: Benzene. <https://www.issalute.it/index.php/la-salute-dalla-a-alla-z-menu/b/benzene#effetti-sulla-salute>

Kandyala R, Raghavendra SP, Rajasekharan ST. Xylene: An overview of its health hazards and preventive measures. J Oral Maxillofac Pathol. 2010;14(1):1–5. doi:10.4103/0973-029X.64299

Lo Vullo E, Furlani F, Arduini J, et al. Non-Methane Volatile Organic Compounds in the Background Atmospheres of a Southern European Mountain Site (Mt. Cimone, Italy): Annual and Seasonal Variability. Aerosol and Air Quality Research, 16: 581–592, 2016. http://www.isac.cnr.it/cimone/sites/default/files/10_AAQR-15-05-SIMtS-0364_581-592.pdf

Montero-Montoya R, López-Vargas R, Arellano-Aguilar O. Volatile Organic Compounds in Air: Sources, Distribution, Exposure and Associated Illnesses in Children. Ann Glob Health. 2018; 84(2): 225–238. <https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pmc/articles/PMC6748254/#!po=58.3333>

Nagata Y. Measurement of odor threshold by triangle odor bag method, Bull. Jpn. Environ. Sanit. Center 17 (2003) 77–89.

Pleil JD, Sobus JR, Stiegel MA, Hu D, Oliver KD, Olenick C, Strynar M, Clark M, Madden MC, Funk WE. Estimating common parameters of lognormally distributed environmental and biomonitoring data: harmonizing disparate statistics from publications. J Toxicol Environ Health B Crit Rev. 2014;17(6):341-68.

Radiello ® brevetto della FONDAZIONE SALVATOREMAUGERI-IRCCS, Centro di Ricerche Ambientali - via Svizzera, 16 - 35127 PADOVA

Regione Lombardia - Linea guida per la caratterizzazione e l'autorizzazione delle emissioni gassose in atmosfera delle attività ad impatto odorigeno. Bollettino ufficiale - Serie Ordinaria n. 8 - 20 febbraio 2012.

Regione Piemonte – Centro regionale di promozione della salute (DORS). Tetracloroetilene. Ultimo aggiornamento: Luglio 2019. https://www.dors.it/matline_scheda.php?idagente=231

Regione Piemonte – Centro regionale di promozione della salute (DORS). Tricloroetilene. Ultimo aggiornamento: Agosto 2019. https://www.dors.it/matline_scheda.php?idagente=235

Regione Piemonte - Linee Guida rivolte ai servizi di igiene e sanità pubblica sull'inquinamento olfattivo, 2009. https://www.maiind.it/document/lg_odori.pdf

Sarno G, Maio S, Simoni M et al. Inquinamento atmosferico e salute umana. Epidemiol Prev 2013; 37(4-5) suppl 2: 1-86.

Sexton K, Barry Ryan, P. Assessment of Human Exposure to Air Pollution: Methods, Measurements and Models, in Air Pollution, the Automobile, and Public Health. Washington (DC): National Academies Press (US); 1988.

SNPA, 2018. Metodologie per la valutazione delle emissioni odorigene.

United States National Library of Medicine (US NLM). Toluene. Last update: 2020-01-25. <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Toluene>

Wickham, H. 2009. Ggplot2: Elegant Graphics for data analysis. New York: Springer.

Allegati

Tabella 21. Composti organici volatili ricercati nei campioni ma sempre inferiori al limite di quantificazione strumentale

NOME COMPOSTO
Diclorodifluorometano
Clorometano
Vinilcloruro
Bromometano
Cloroetano
1,1-Dicloroetene
Diclorometano
trans-1,2-Dicloroetilene
1,1-Dicloroetano
Isopropilacetato
2,2-Dicloropropano
Bromoclorometano
1,1,1-Tricloroetano
1,1-Dicloropropene
Dibromometano
n-Propilacetato
Bromodiclorometano
cis-1,3-Dicloropropene
trans-1,3-Dicloropropene
1,1,2-Tricloroetano
1,3-Dicloropropano
Dibromoclorometano
1,2-Dibromoetano
Clorobenzene
1,1,1,2-Tetracloroetano
Cicloesanone
1,1,2,2-Tetracloroetano
Bromobenzene
2-Clorotoluene
4-Clorotoluene
sec-Butilbenzene
m-Isopropiltoluene
o-Isopropiltoluene
1,3-Diclorobenzene
1,4-Diclorobenzene
1,2-Diclorobenzene
1,2-Dibromo-3-cloropropano
1,2,4-Triclorobenzene
Esaclobutadiene
1,2,3-Triclorobenzene
1-Metilnaftalene

Tabella 22. Profilo emissivo ID 2508 "Vehicle Exhaust - Juarez rush hour traffic - 1996"

SPECIES_ID	CAS	NAME	WEIGHT_PERCENT
2284	N/A	Non identificato	13,05
717	108-88-3	Toluene	8,41
2213	N/A	Altro	8,37
508	78-78-4	Isopentano (2-Metilbutano)	7,16
522	108-38-3; 106-42-3	m,p-Xilene	4,97
282	74-86-2	Acetilene (etino)	4,29
452	74-85-1	Etilene (etene)	4,23
605	109-66-0	n-pentano	3,77
302	71-43-2	Benzene	3,66
592	106-97-8	N-butano	3,02
199	107-83-5	2-metilpentano (isoesano)	2,73
671	74-98-6	Propano	2,49
30	95-63-6	1,2,4-trimetilbenzene	2,23
601	110-54-3	n-esano	2,18
620	95-47-6	o-xylene	2
248	96-14-0	3-metilpentano	1,7
449	100-41-4	Etilbenzene	1,67
678	115-07-1	Propilene (Propene, 1-Propene)	1,63
140	565-59-3	2,3-dimetilpentano	1,61
551	96-37-7	Metilciclopentano	1,45
89	620-14-4	1-Metil-3-Etilbenzene (1-Etil-3-Metilbenzene; 3-Etiltoluene)	1,39
245	589-34-4	3-metilesano	1,36
600	142-82-5	N-eptano	1,32
194	591-76-4	2-metilesano	1,23
130	565-75-3	2,3,4-trimetilpentano	1,04
152	108-08-7	2,4-dimetilpentano	1,04
136	79-29-8	2,3-dimetilbutano	0,97
44	108-67-8	1,3,5-trimetilbenzene	0,79
742	646-04-8	Trans-2-pentene	0,79
737	624-64-6	Trans-2-butene	0,79
438	74-84-0	Etano	0,78
385	110-82-7	Cicloesano	0,73
491	75-28-5	Isobutano (2-MetilPropano)	0,7
550	108-87-2	Metilcicloesano	0,69
244	589-81-1	3-metileptano	0,57
80	611-14-3	1-Metil-2-Etilbenzene (o-etiltoluene; 1-Etil-2-metilbenzene; 2-etiltoluene; 2-EtilMetilbenzene)	0,53
608	103-65-1	n-propilbenzene	0,47
193	592-27-8	2-metileptano	0,45
604	111-65-9	n-ottano	0,43
371	627-20-3	Cis-2-pentene	0,4
390	287-92-3	Ciclopentano	0,38
698	100-42-5	Stirene	0,38

SPECIES_ID	CAS	NAME	WEIGHT_PERCENT
108	109-67-1	1-pentene	0,35
122	75-83-2	2,2-dimetilbutano	0,3
94	622-96-8	1-Metil-4-Etilbenzene (1-Etil-4-metilbenzene; 4-etiltoluene)	0,3
367	590-18-1	Cis-2-butene	0,25
514	98-82-8	Isopropilbenzene (cumene; 2-Fenilpropano)	0,24
598	124-18-5	n-decano	0,22
511	78-79-5	Isoprene (2-metil-1,3-butadiene)	0,19
603	111-84-2	n-nonano	0,16
610	1120-21-4	n-undecano	0,14

Tabella 23. Profilo emissivo ID 5650 "Residential Wood Combustion"

SPECIES_ID	CAS	NAME	WEIGHT_PERCENT
2297	N/A	Sconosciuto	52,07
452	74-85-1	Etilene (etene)	13,91
438	74-84-0	Etano	9,4
302	71-43-2	Benzene	6,99
282	74-86-2	Acetilene (etino)	4,36
678	115-07-1	Propilene (Propene, 1-Propene)	4,16
717	108-88-3	Toluene	3,78
64	106-98-9	1-butene	1,58
522	108-38-3; 106-42-3	m,p-Xilene	1,39
620	95-47-6	o-xylene	0,57
245	589-34-4	3-metilesano	0,51
199	107-83-5	2-metilpentano (isoesano)	0,38
194	591-76-4	2-metilesano	0,33
550	108-87-2	Metilcicloesano	0,28
118	540-84-1	2,2,4-trimetilpentano	0,25
130	565-75-3	2,3,4-trimetilpentano	0,04

Tabella 24. Profilo emissivo ID 7119 "Petroleum Refineries"

SPECIES_ID	CAS	NAME	WEIGHT_PERCENT
2297	N/A	Sconosciuto	61,601
452	74-85-1	Etilene (etene)	19,519
678	115-07-1	Propilene (Propene, 1-Propene)	5,284
717	108-88-3	Toluene	3,325
601	110-54-3	n-esano	2,908
302	71-43-2	Benzene	2,536
507	1330-20-7	Isomeri dello xylene	1,739
385	110-82-7	Cicloesano	1,101
30	95-63-6	1,2,4-trimetilbenzene	0,845
2368	77-73-6	Diciclopentadiene	0,502
449	100-41-4	Etilbenzene	0,391
611	91-20-3	Naftalene	0,147

SPECIES_ID	CAS	NAME	WEIGHT_PERCENT
536	78-93-3	Metil etil chetone (MEK, 2-butanone)	0,035
514	98-82-8	Isopropilbenzene (cumene; 2-FenilPropano)	0,03
46	106-99-0	1,3-butadiene	0,014
531	67-56-1	Alcol Metilico (metanolo)	0,013
539	108-10-1	Metil isobutil chetone (4-Metil-2-pentanone; Hexone, MIBK)	0,012

Tabella 25. Composti chimici presenti nei profili emissivi ID 4713-4714-4715-4716-4717-7119-7122-7135-7146-8862 legati al settore raffinazione del petrolio

SPECIES_ID	CAS	NAME
2297	N/A	Sconosciuto
452	74-85-1	Etilene (o etene)
678	115-07-1	Propilene (o Propene, 1-Propene)
601	110-54-3	n-esano
507	1330-20-7	Isomeri dello xylene
539	108-10-1	Metil isobutil chetone (or 4-Metil-2-pentanone; Hexone, MIBK)
536	78-93-3	Metil etil chetone (or MEK, 2-butanone)
717	108-88-3	Toluene
302	71-43-2	Benzene
449	100-41-4	Etilbenzene
46	106-99-0	1,3-butadiene
385	110-82-7	Cicloesano
30	95-63-6	1,2,4-trimetilbenzene
531	67-56-1	Alcol Metilico (metanolo)
2368	77-73-6	Diciclopentadiene
611	91-20-3	Naftalene
511	78-79-5	Isoprene (2-metil-1,3-butadiene)
514	98-82-8	Isopropilbenzene (cumene; 2-FenilPropano)

Tabella 26. Profilo emissivo ID 2571 "Airport - Atlanta - August 27, 1990"

SPECIES_ID	CAS	NAME	WEIGHT_PERCENT
2284	N/A	Non identificato	30,36
508	78-78-4	Isopentano (2-Metilbutano)	5,7
717	108-88-3	Toluene	5,4
522	108-38-3; 106-42-3	m,p-Xilene	3,5
452	74-85-1	Etilene (etene)	3,12
592	106-97-8	n-butano	2,89
282	74-86-2	Acetilene (etino)	2,42
605	109-66-0	n-pentano	2,11
199	107-83-5	2-metilpentano (isoesano)	2,01
671	74-98-6	Propano	1,93
610	1120-21-4	n-undecano	1,7
30	95-63-6	1,2,4-trimetilbenzene	1,61

SPECIES_ID	CAS	NAME	WEIGHT_PERCENT
302	71-43-2	Benzene	1,51
438	74-84-0	Etano	1,5
118	540-84-1	2,2,4-trimetilpentano	1,36
1889	594-56-9	2,3,3-Trimetil-1-butene	1,3
598	124-18-5	n-decano	1,3
599	112-40-3	n-dodecano	1,3
620	95-47-6	o-xylene	1,24
449	100-41-4	Etilbenzene	1,13
678	115-07-1	Propilene Propene, 1-Propene)	1,02
601	110-54-3	n-esano	1,01
89	620-14-4	1-Metil-3-Etilbenzene (1-Etil-3-Metilbenzene; 3-Etiltoluene)	0,98
491	75-28-5	Isobutano (2-MetilPropano)	0,96
248	96-14-0	3-metilpentano	0,96
609	629-50-5	N-tridecano	0,87
245	589-34-4	3-metilesano	0,76
1007	25378-22-7	Dodecene	0,69
44	108-67-8	1,3,5-trimetilbenzene	0,68
596	104-51-8	n-butilbenzene	0,68
194	591-76-4	2-metilesano	0,67
603	111-84-2	n-nonano	0,65
140	565-59-3	2,3-dimetilpentano	0,63
551	96-37-7	Metilciclopentano	0,6
600	142-82-5	n-eptano	0,59
604	111-65-9	n-ottano	0,59
25	526-73-8	1,2,3-trimEtilbenzene	0,57
139	7146-60-3	2,3-dimetilottano	0,57
22	488-23-3	1,2,3,4-tetrametilbenzene	0,56
136	79-29-8	2,3-dimetilbutano	0,55
23	527-53-7	1,2,3,5-tetrametilbenzene	0,52
122	75-83-2	2,2-dimetilbutano	0,5
130	565-75-3	2,3,4-trimetilpentano	0,47
152	108-08-7	2,4-dimetilpentano	0,44
511	78-79-5	Isoprene (2-metil-1,3-butadiene)	0,43
698	100-42-5	Stirene	0,42
80	611-14-3	1-Metil-2-Etilbenzene (o-etiltoluene; 1-Etil-2-mEtilbenzene; 2-etiltoluene; 2-EilmEtilbenzene)	0,42
497	115-11-7	Isobutilene (isobutene, 2-Metilpropene)	0,41
550	108-87-2	Metilcicloesano	0,41
193	592-27-8	2-metileptano	0,37
149	589-43-5	2,4-dimetilesano	0,36
1051	629-59-4	Tetradecano	0,34
244	589-81-1	3-metileptano	0,34
608	103-65-1	n-propilbenzene	0,34
267	2216-34-4	4-metilottano	0,33

SPECIES_ID	CAS	NAME	WEIGHT_PERCENT
742	646-04-8	Trans-2-pentene	0,33
312	1678-93-9	Butilcicloesano	0,33
155	2216-30-0	2,5-dimetileptano	0,3
185	513-35-9	2-metil-2-butene	0,3
181	563-46-2	2-metil-1-butene	0,29
108	109-67-1	1-pentene	0,26
247	2216-33-3	3-metilottano	0,26
229	617-78-7	3-etilpentano	0,25
2052	25321-09-9	Disopropil benzene	0,23
53	874-41-9	1,3-dimetil-4-Etilbenzene (or 4-Etil-m-xylene; 2,4-Dimetil-1-Etilbenzene; 4-Etil-1,3-dimEtilbenzene)	0,23
385	110-82-7	Cicloesano	0,2
371	627-20-3	Cis-2-pentene	0,2
46	106-99-0	1,3-butadiene	0,2
138	584-94-1	2,3-dimetilesano	0,19
156	592-13-2	2,5-dimetilesano	0,18
124	590-73-8	2,2-dimetilesano	0,18
390	287-92-3	Ciclopentano	0,18
514	98-82-8	Isopropilbenzene (or cumene; 2-FenilPropano)	0,17
51	141-93-5	1,3-diEtilbenzene (meta)	0,17
28	95-93-2	1,2,4,5-tetramEtilbenzene	0,17
367	590-18-1	Cis-2-butene	0,16
744	13269-52-8	Trans-3-esene	0,16
258	691-37-2	4-metil-1-pentene	0,15
737	624-64-6	Trans-2-butene	0,15
1466	2437-56-1	1-Tridecene	0,14
78	592-41-6	1-esene	0,13
740	4050-45-7	Trans-2-esene	0,12
230	563-45-1	3-metil-1-butene	0,09
184	763-29-1	2-metil-1-pentene	0,07
391	142-29-0	Ciclopentene	0,07
369	7688-21-3	Cis-2-esene	0,06

Tabella 27. Profilo emissivo ID 3003 "Wastewater Treatment Plants"

SPECIES_ID	CAS	NAME	WEIGHT_PERCENT
2297	N/A	Sconosciuto	50
401	75-09-2	Diclorometano (metilene cloruro)	10,55
4	71-55-6	1,1,1-tricloroetano	9,06
661	127-18-4	Percloroetilene (Tetracloroetilene)	8,6
343	67-66-3	Cloroformio (Triclorometano)	6,87
507	1330-20-7	Isomeri dello xylene	5,88
717	108-88-3	Toluene	4,88
747	79-01-6	Tricloroetilene	1,06
647	106-46-7	P-diclorobenzene (or 1,4-Diclorobenzene)	1,05

SPECIES_ID	CAS	NAME	WEIGHT_PERCENT
465	50-00-0	Formaldeide	0,72
302	71-43-2	Benzene	0,4
663	108-95-2	Fenolo	0,25
281	67-64-1	Acetone	0,15
279	75-07-0	Acetaldeide	0,14
333	56-23-5	Carbon tetracloruro	0,06
769	75-01-4	Vinilcloruro	0,05
454	107-06-2	Etilene dicloruro (1,2-dicloroEtano)	0,04
17	75-35-4	1,1-dicloroetene (Vinilidene cloruro)	0,04
61	123-91-1	1,4-diossano (p-Diossano; 1,4- Ossido di etilene)	0,03
394	117-81-7	Di-2-etilesilftalato	0,03
648	106-42-3	P-xylene	0,03
619	95-50-1	O-diclorobenzene (1,2-Diclorobenzene)	0,03
453	106-93-4	Etilene dibromide (1,2-Dibromometano)	0,02
49	541-73-1	1,3-diclorobenzene (m-diclorobenzene)	0,02
698	100-42-5	Stirene	0,02
340	108-90-7	Clorobenzene	0,01
342		CloroFluoroCarburi	0,01