

STRATEGIE DI CAMPIONAMENTO IN AREA VASTA:

IL CASO DELLE DIOSSINE NEL SUOLO DELLA CAMPANIA

Federico Araneo

ISPRA

Indice

- 1. Obiettivo della campagna di indagini**
- 2. Caratteristiche territoriali**
- 3. Caratteristiche del contaminante investigato**
- 4. Esperienze pregresse**
- 5. Scelte effettuate**
- 6. Risultati**

Obiettivo della campagna di indagini

Breve cronistoria

- ü il Decreto Legge n. 192/2003, convertito in Legge n° 268/2003, ha delegato ad APAT (ora ISPRA) il coordinamento delle attività da intraprendere per fronteggiare l'emergenza diossine in Regione Campania decidendo il potenziamento immediato dell'attività di indagine, analisi e monitoraggio del territorio campano
- ü Nell'ambito delle attività di indagine viene subito avviato (inizio effettivo dei campionamenti a settembre 2004) un primo **screening delle concentrazioni di Diossine, Furani e PCB_{DL}** nelle diverse matrici ambientali (suolo, sedimenti, acque superficiali e aria) della Regione Campania

Obiettivo della campagna di indagini

Lo screening di concentrazione di PCDD/F e PCB_{DL} nelle matrici ambientali si pone i seguenti scopi:

- Acquisizione delle informazioni generali riguardanti le concentrazioni tipiche dei contaminanti di interesse
- Individuazione e delimitazione delle eventuali aree a rischio attraverso indagini su tutti i comparti ambientali
- Promozione degli interventi di prevenzione controllo e monitoraggio, azioni finalizzate alla riduzione del rischio di future contaminazioni
- Avvio degli interventi di messa in sicurezza e bonifica delle aree contaminate.



Obiettivo della campagna di indagini

Lo Screening NON ha tra i suoi scopi:

- NO quadro esaustivo dello stato di contaminazione
- NO verifica ipotesi specifiche

Caratteristiche territoriali



- La Campania è la seconda regione più abitata d'Italia, ed è quella con la densità abitativa più alta (500 ab/km²).
- squilibri della distribuzione degli abitanti sul territorio sono altissimi: le province di Avellino e Benevento hanno approssimativamente 156 e 139 ab/km²; quella di Caserta ne ha il doppio (333 ab/km²) e addirittura quella di Napoli ne ha 2.632 ab/km², ed è la provincia più densamente popolata d'Italia

Caratteristiche territoriali

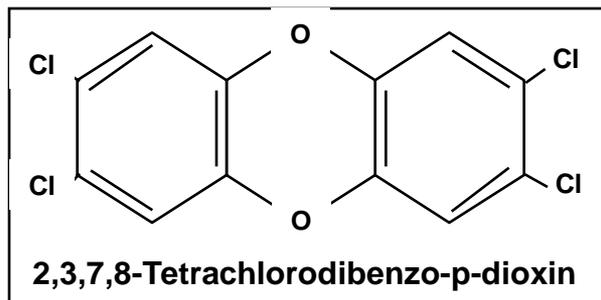
Superficie 13.650 km²

5.813.500 abitanti

501 ab./km²

Provincia	Superficie in <u>km²</u>	Abitanti	Densità (ab./ <u>km²</u>)	n. comuni
Napoli	1.170	3.078.939	2.629	92
Avellino	2.790	439.444	157	119
Benevento	2.070	289.057	139	78
Salerno	4.920	1.104.825	224	158
Caserta	2.640	901.420	341	104

Caratteristiche dei contaminanti

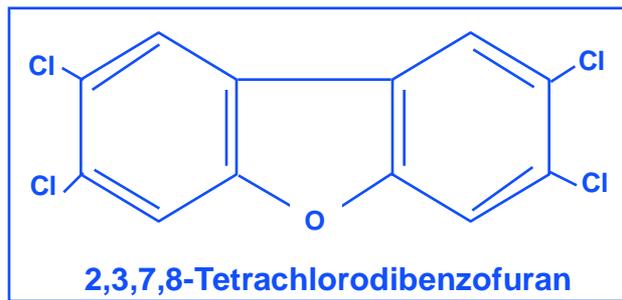


Diossine

75 congeneri

7 tossici e cancerogeni

2,3,7,8-TCDD
 1,2,3,7,8-PeCDD
 1,2,3,4,7,8-HxCDD
 1,2,3,6,7,8-HxCDD
 1,2,3,7,8,9-HxCDD
 1,2,3,4,6,7,8-HpCDD
 1,2,3,4,6,7,8,9-OCDD

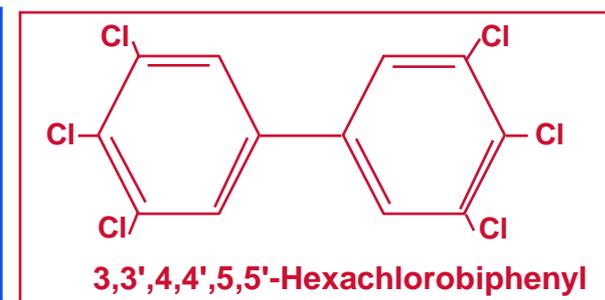


Furani

135 congeneri

10 tossici e cancerogeni

2,3,7,8-TCDF
 1,2,3,7,8-PeCDF
 2,3,4,7,8-PeCDF
 1,2,3,4,7,8-HxCDF
 1,2,3,6,7,8-HxCDF
 1,2,3,7,8,9-HxCDF
 2,3,4,6,7,8-HxCDF
 1,2,3,4,6,7,8-HpCDF
 1,2,3,4,7,8,9-HpCDF
 1,2,3,4,6,7,8,9-OCDF



PCBs

209 congeneri

12 tossici e cancerogeni

3,3',4,4'-TeCB
 3,3',4,4',5-PeCB
 3,3',4,4',5,5'-HxCB

Caratteristiche dei contaminanti

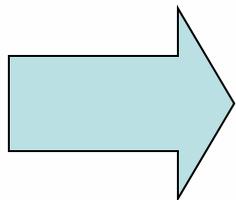
Bassa Pressione di vapore = tendenza a rimanere nella fase liquida rispetto a quella gassosa

Bassa solubilità = tendenza a non solubilizzare

Alto log Kow = proprietà lipofiliche e idrofobiche

Alto Koc = tendenza a legarsi alla sostanza organica e quindi alla matrice solida

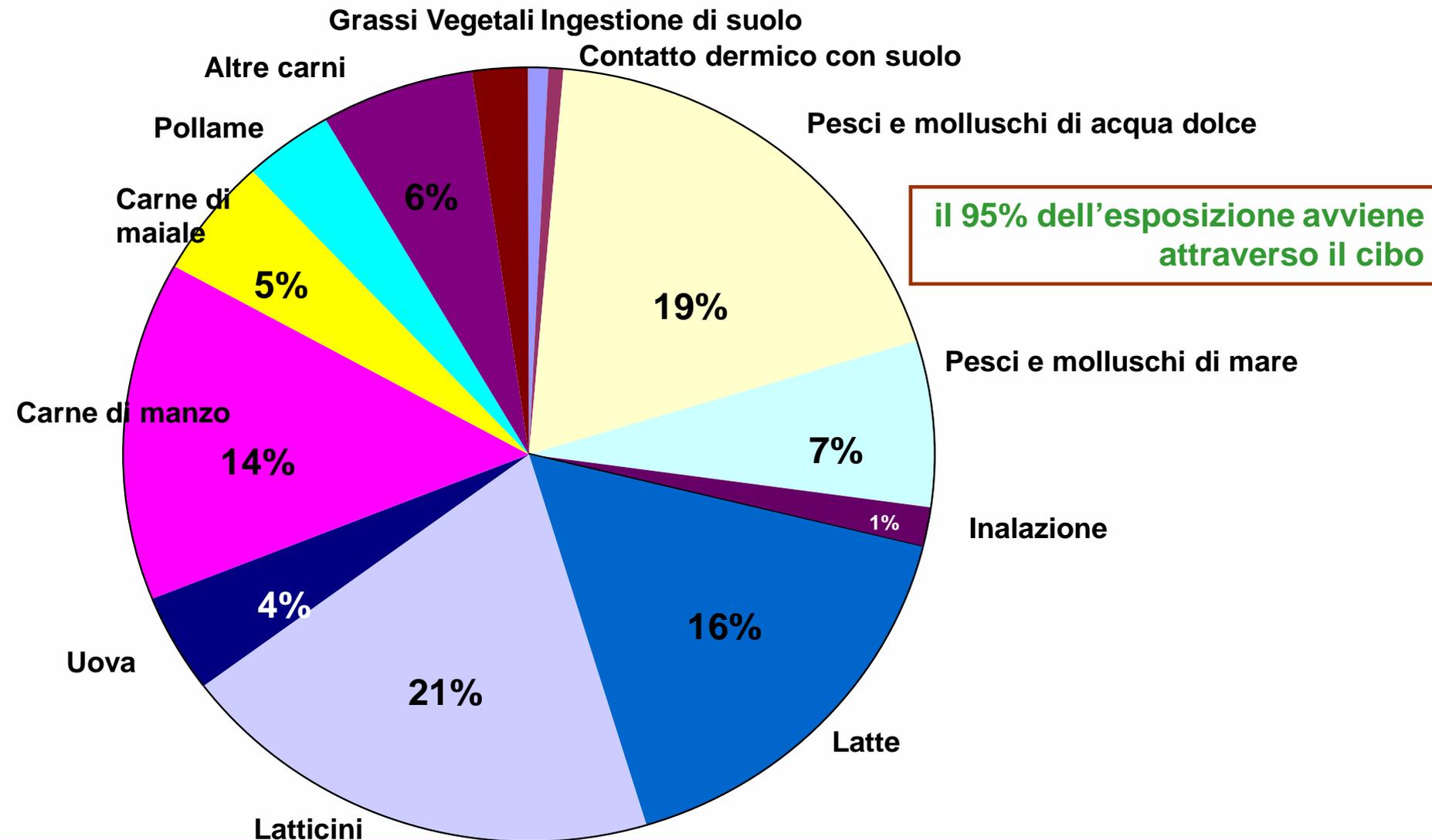
- q Semivolatili
- q Lipofiliche
- q Idrofobiche
- q Persistenti
- q Bioaccumulabili
- q Tossiche



	TCDD	OCDD	Benzene	Benzo(a)pirene
Pv	3,20E-03	8,2E-13	9,5E+01	5,68E-04
Solubilità (mg/L)	2,00E-03	7,4E-08	1,7E+03	1,62E-03
log Kow	7,02	10	2,1	6,11
Koc/Kd (ml/g)	1,46E+05	1,2E+05	6,2E+01	9,69E+05

Sostanze ubiquitarie (entrano nella catena alimentare) e particolarmente difficili da eliminare

Caratteristiche dei contaminanti



Fattori di emissione di diossine di diversi cicli tecnologici ($\mu\text{g TEQ/t}$ - ANPA, 2000)

PCDD/F ($\mu\text{g TEQ/t}$)	1990	1995	2000	2005	2010
CENTRALI ELETTRICHE:					
carbone	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1
lignite	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1
Olio combustibile	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0
gasolio	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0
legna	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1
petcoke	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1
COMBUSTIONE (terziario e agricoltura)					
carbone	10,0	10,0	10,0	10,0	10,0
Olio combustibile	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0
legna	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0
gpl	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0
gasolio	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0
cherosene	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0
coke	10,0	10,0	10,0	10,0	10,0
COMBUSTIONE NELL'INDUSTRIA:					
Impianti di combustione					
carbone	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0
lignite	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0
Olio combustibile	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0
legna	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0
coke	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0
gpl	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0
nafta	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0
cherosene	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0
gasolio	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0
petcoke	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0
Cemento	0,15	0,15	0,15	0,15	0,15
Impianti di sinterizzazione acciaio	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0
Piombo secondario	20,0	20,0	20,0	20,0	20,0
Rame secondario	20,0	20,0	20,0	20,0	20,0
Alluminio secondario	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0
PROCESSI PRODUTTIVI: forni elettrici					
	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0
TRASPORTI STRADALI					
	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5
TRATTAMENTO E SMALTIMENTO RIFIUTI:					
Incinerimento rifiuti solidi urbani	115,0	100,0	10,0	2,5	0,5
Incinerimento rifiuti solidi industriali	256,0	256,0	25,6	5,0	0,8
Incinerimento rifiuti ospedalieri	256,0	256,0	25,6	5,0	0,8
fanghi di depurazione di impianti civili	480,0	480,0	48,0	4,8	0,6
Incinerimento rifiuti agricoli	10,0	10,0	10,0	10,0	10,0

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

PARAMETRO	I-TEF	TEF-WHO ₉₈
PCDD		
2, 3, 7, 8 – Tetraclorodibenzodiossina (TCDD)	1	1
1, 2, 3, 7, 8 – Pentaclorodibenzodiossina (PeCDD)	0,5	1
1, 2, 3, 4, 7, 8 - Esaclorodibenzodiossina (HxCDD)	0,1	0,1
1, 2, 3, 7, 8, 9 - Esaclorodibenzodiossina (HxCDD)	0,1	0,1
1, 2, 3, 6, 7, 8 - Esaclorodibenzodiossina (HxCDD)	0,1	0,1
1, 2, 3, 4, 6, 7,8 - Eptaclorodibenzodiossina (HpCDD)	0,01	0,01
Octaclorodibenzodiossina (OCDD)	0,001	0,0001
PCDF		
2, 3, 7, 8 – Tetraclorodibenzofurano (TCDF)	0,1	0,1
2, 3, 4, 7, 8 . - Pentaclorodibenzofurano (PeCDF)	0,5	0,5
1, 2, 3, 7, 8 –Pentaclorodibenzofurano (PeCDF)	0,05	0,05
1, 2, 3, 4, 7, 8 - Esaclorodibenzofurano (HxCDF)	0,1	0,1
1, 2, 3, 7, 8, 9 –Esaclorodibenzofurano (HxCDF)	0,1	0,1
1, 2, 3, 6, 7, 8 - Esaclorodibenzofurano (HxCDF)	0,1	0,1
2, 3, 4, 6, 7, 8 - Esaclorodibenzofurano(HxCDF)	0,1	0,1
1, 2, 3, 4, 6, 7, 8 - Eptaclorodibenzofurano (HpCDF)	0,01	0,01
1, 2, 3, 4, 7, 8, 9 - Eptaclorodibenzofurano (HpCDF)	0,01	0,01
Octaclorodibenzofurano (OCDF)	0,001	0,0001

ESPERIENZE PREGRESSE INTERNAZIONALI

CRITERI PER UBICAZIONE PUNTI:

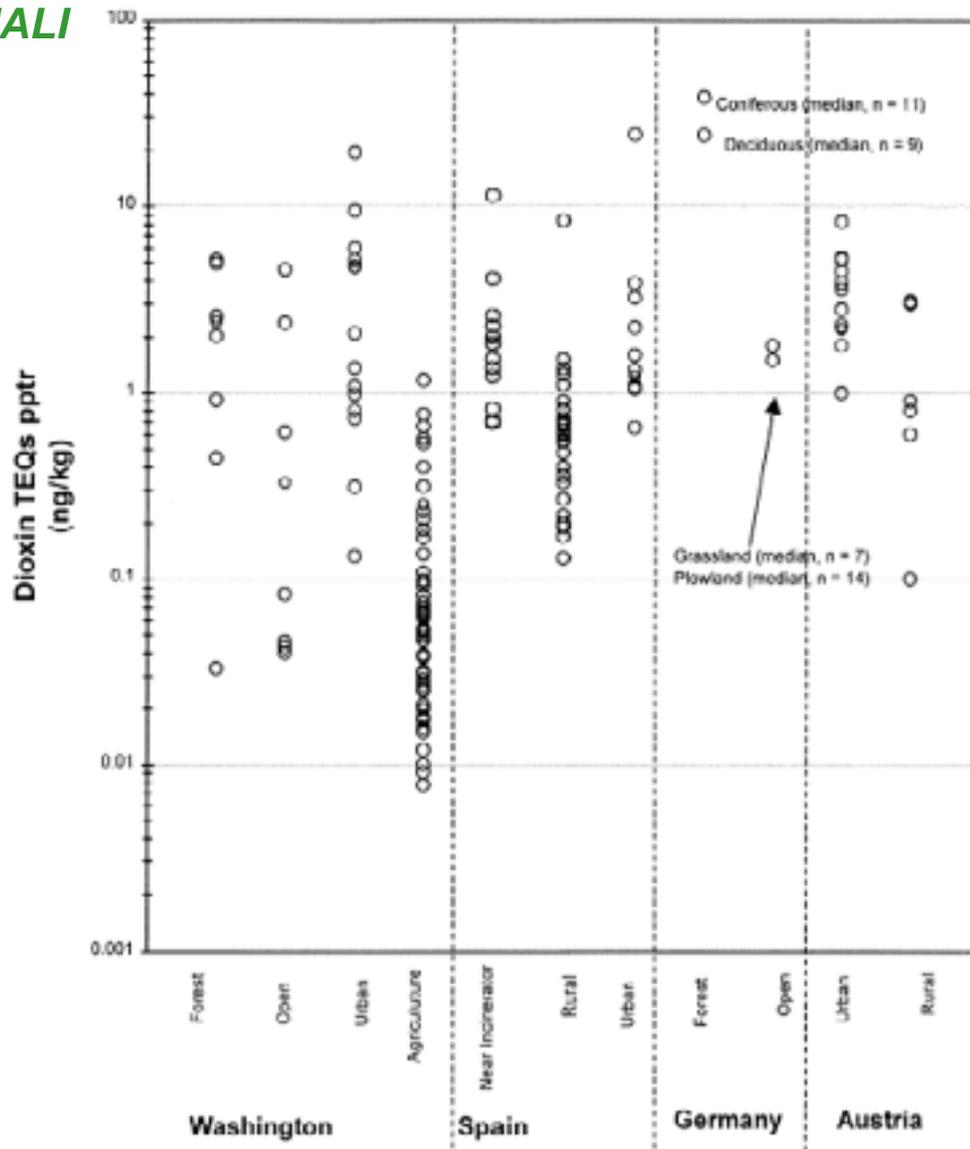
Dati di letteratura relativi a esperienze internazionali di caratterizzazione di aree vaste

concentrazione delle diossine
 ➔ uso del suolo.

BIBLIOGRAFIA:

Denver front range study dioxins in surface soil: Characterization of Dioxins, Furans and PCBs in Soil Samples Collected from the **Denver Front Range Area**, July 2001

Rogowski, D, Golding, S, Bowhay, D, and Singleton, S. 1999. Screening survey for metals and dioxins in fertilizer products and soils in Washington State. Report prepared for the **Washington State Department of Ecology**. Ecology Publication No. 99-



Quantità di diossine in TEQ nei suoli in funzione dell'uso del suolo nello Stato di Washington (Rogowski et al., 1999), Spagna (Jimenez et al., 1996), Germania (Rotard et al., 1994) e Austria (Boos et al., 1992)

LE SCELTE EFFETTUATE

CRITERI PER UBICAZIONE PUNTI

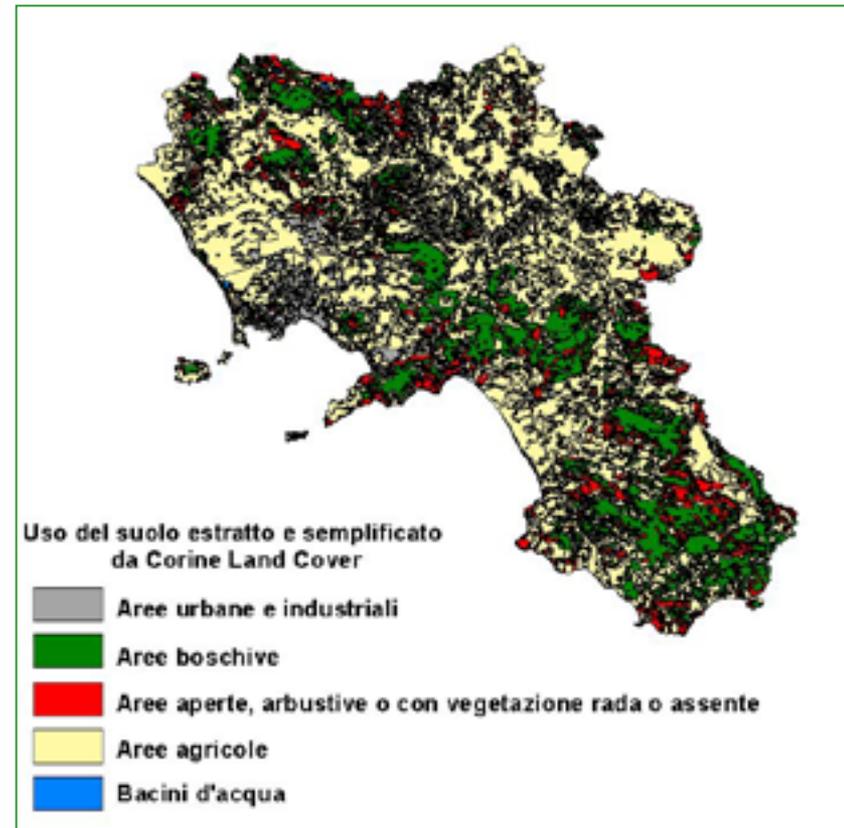
USO DEL SUOLO

Suddivisione del Territorio regionale in funzione dell'uso del suolo

CORINE LAND COVER CLC90

5 macrocategorie

- **DISTRIBUZIONE PROPORZIONALE ALLA ESTENSIONE PROVINCIALE**



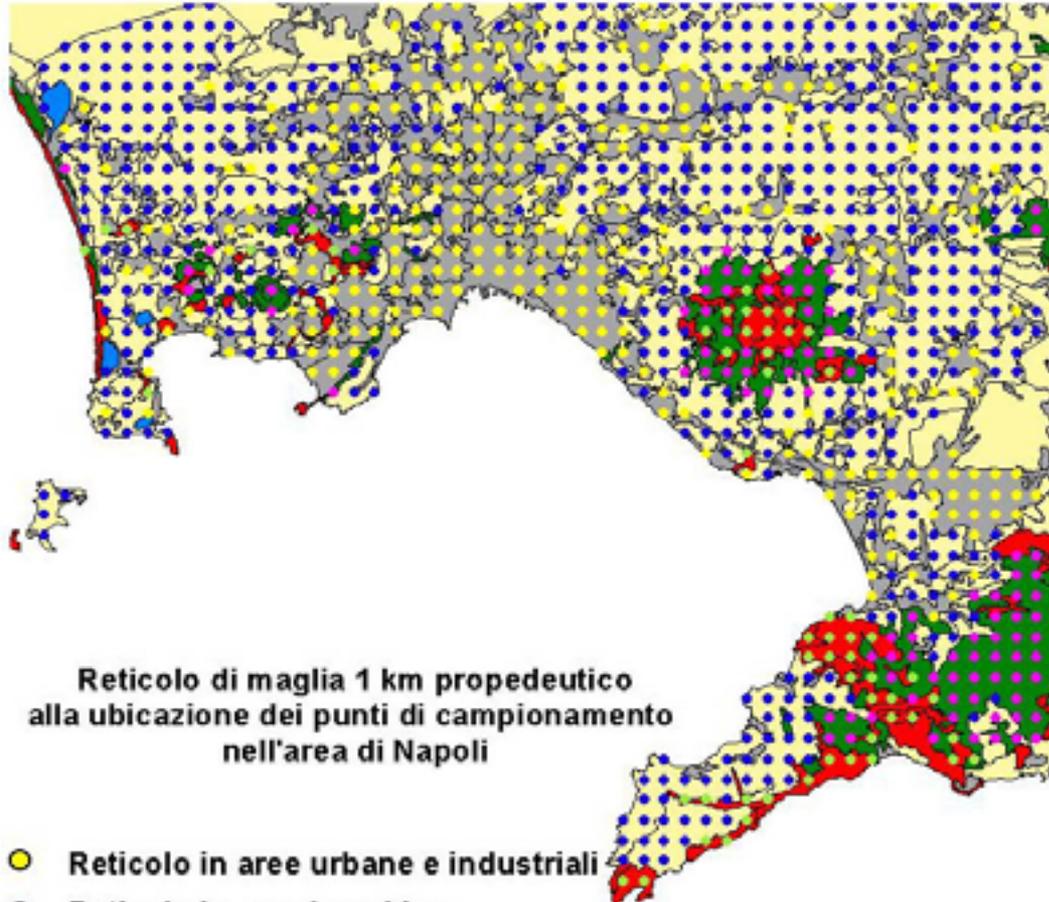
LE SCELTE EFFETTUATE

UBICAZIONE PUNTI

1. Individuazione limiti 5 province
2. Griglia di 1 km di lato distribuita su tutto il territorio regionale
3. Individuazione di 13.650 maglie di 1 km di lato
4. Sovrapposizione alla carta dell'uso del suolo (ciascuna maglia, una delle 4 classi di utilizzo suolo)

	Urbano	Agricolo	Libero	Boschi
Avellino	74	2103	165	441
Benevento	55	1687	175	143
Caserta	164	1751	281	437
Napoli	318	746	77	139
Salerno	118	2353	895	1535
TOTALE	729	8639	1593	2695

LE SCELTE EFFETTUATE



Reticolo di maglia 1 km propedeutico
alla ubicazione dei punti di campionamento
nell'area di Napoli

- Reticolo in aree urbane e industriali
- Reticolo in aree boschive
- Reticolo in aree aperte, arbustive
o con vegetazione rada o assente
- Reticolo in aree agricole

RETICOLO PER
L'UBICAZIONE
DEI PUNTI

Le scelte effettuate

NUMERO DI CAMPIONI

Obiettivo: Stima della percentuale di territorio (per ciascuna tipologia di utilizzo del suolo) con concentrazione di PCDD/F nei suoli superiore a 10^{-6} mg/kg (1 ng = 10^{-6} mg), espresso come TEQ pari a 1/10 C.L. tabella 1 colonna A del DM471/99 - uso residenziale (le CSC di cui al D.Lgs.152/06 assumono gli stessi valori) – intervallo di confidenza 95%

Per fissare la dimensione del campione (numerosità campionaria) si sceglie la quantità più piccola che soddisfi i requisiti di precisione delle stime stabiliti a priori.

Indicare la precisione delle stime significa fissare il margine di errore che si è disposti a tollerare

Le scelte effettuate

Per calcolare la numerosità campionaria necessaria a stimare, a un livello di confidenza del 95%, la prevalenza dell'evento, è stata utilizzata la seguente formula:

$$n = \frac{Nz^2p(1-p)}{d^2(N-1) + z^2p(1-p)}$$

dove:

n = numerosità campionaria

N = numerosità della popolazione

Z = z-value (1.96) corrispondente a un confidence level del 95%

d = precisione richiesta

p = prevalenza attesa

La dimensione n del campione può essere determinata una volta fissati:

- piano di campionamento
- dimensione della popolazione
- grandezza dell'errore che si è disposti a tollerare
- grado di fiducia (95% o 99% = pratica certezza)

Se, invece, a causa, per esempio, di un budget limitato, vengono fissati:

- modalità di campionamento
 - numerosità del campione
- possono essere calcolati gli errori massimi corrispondenti ai vari gradi di fiducia

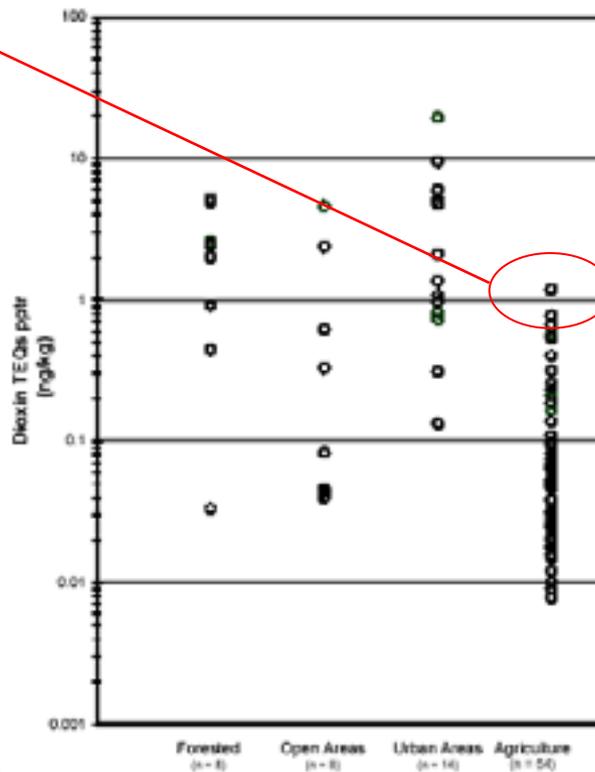
Limiti di Budget: analisi PCDD/F circa 800 euro + IVA a campione
analisi PCBdl circa 500 euro + IVA a campione

Esempio di calcolo per la numerosità campionaria relativa alle aree agricole

Numerosità popolazione di riferimento	8.639
Prevalenza attesa (%)	3,00
Precisione richiesta (%) (+)	3,00
z-value corrispondente ad alfa-level pari a 5%	1,96
SAMPLE SIZE	123

(+) Ad esempio, se prevalenza attesa è fissata a 8% e si desidera una precisione del 10%, allora occorre inserire il valore 0.8%

	Urbano	Agricolo
Avellino	74	2103
Benevento	55	1687
Caserta	164	1751
Napoli	318	746
Salerno	118	2353
TOTALE	729	8639



Le scelte effettuate

UBICAZIONE DEI PUNTI

Esempio: *Aree Agricole*

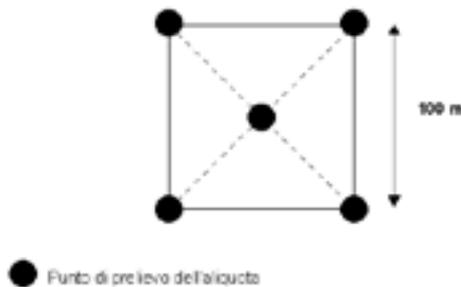
Estensione superficiale Agricola complessiva 8640 km² ⇒ 8640 maglie di campionamento 1 km di lato

A ciascuna maglia è stato attribuito un identificativo numerico

Selezione random di 127 unità suddivise per Provincia con criterio proporzionale

[software *Epi Info Ver. 6.04d (January 2001)*, Center for Diseases Control and Prevention (CDC), USA],

Unità fondamentale di campionamento



Ubicazione dei campionamenti per le aree agricole individuati con metodo random. Stralcio della provincia di Caserta

- Campioni in aree agricole
- Aree agricole

Le scelte effettuate

CRITERI ADOTTATI PER IL PRELIEVO DEI CAMPIONI:

- distanza di almeno 200 m da **strade statali e autostrade**;
- distanza di almeno 200 m da **ferrovie**;
- distanza di almeno 50 m da recinzioni trattate con **vernici**;
- evitare aree con evidenze di **abbandono di rifiuti**;
- evitare aree in cui il terreno è costituito da materiale di **riporto recente**.
- evitare aree ubicate sottovento rispetto a camini di **emissione**;
- distanza di almeno 100 m da **costruzioni**.

AREA URBANA



Le scelte effettuate

AREA AGRICOLA



Le scelte effettuate

AREA BOSCHIVA



Le scelte effettuate

DETERMINAZIONE DI PCDD PCDF PCB_{DL} DI CIRCA:

- 200 campioni compositi di suolo;
- 340 campioni di sedimento;
- 214 campioni di acqua superficiale;
- 25 campioni di particolato aria;
- 25 campioni di fase gassosa aria.

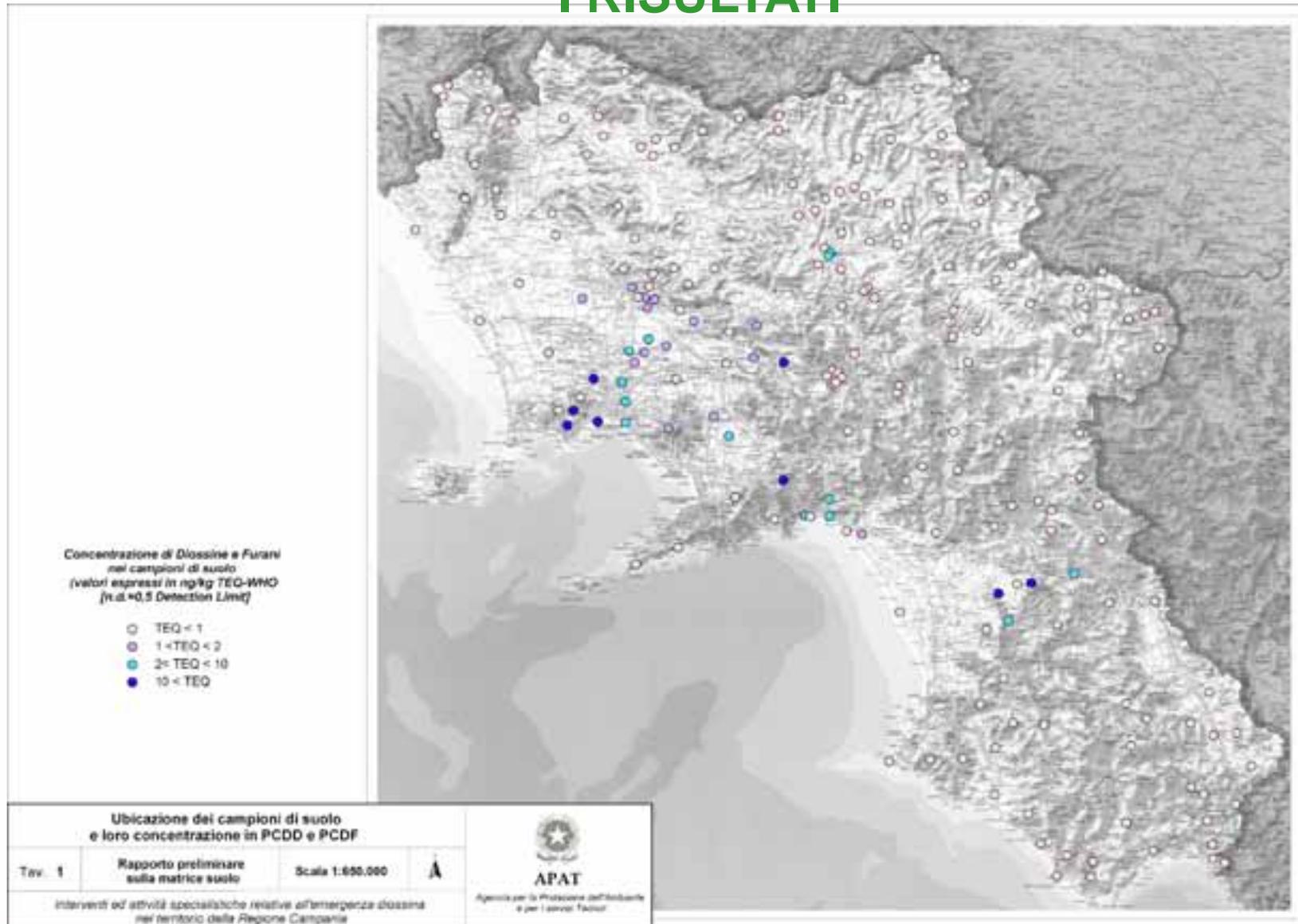
suolo e sedimento: anche scheletro, Carbonio Organico Totale, residuo a 105°C, granulometria.

PCDD PCDF PCB_{DL} c/o SGS Belgium

Metodi analitici: ECO/AV/IAC/015-108 basato su **EPA 1668**

PCDD/F ECO/AV/IAC/012 basato su **EPA 1613**

I RISULTATI



I RISULTATI

	PCDD+PCDF [n.d.=DL]	PCDD+P CDF [n.d.=0,5 DL]	PCDD +PCD F [n.d.=0]	PCD D+P CDF [n.d.= DL]	PCD D+PC DF [n.d.= 0,5DL]	PCDD +PCDF [n.d.=0]
	TEQ-WHO ₉₈			I-TEQ		
Campioni con concentrazione >10 ng/TEQ/kg	8	8	8	9	9	8
Campioni con concentrazione 2-10 ng/TEQ/kg	14	13	12	12	11	12
Campioni con concentrazione 1-2 ng/TEQ/kg	117	18	6	39	17	7
Campioni con concentrazione <1 ng/TEQ/kg	61	161	174	140	163	173

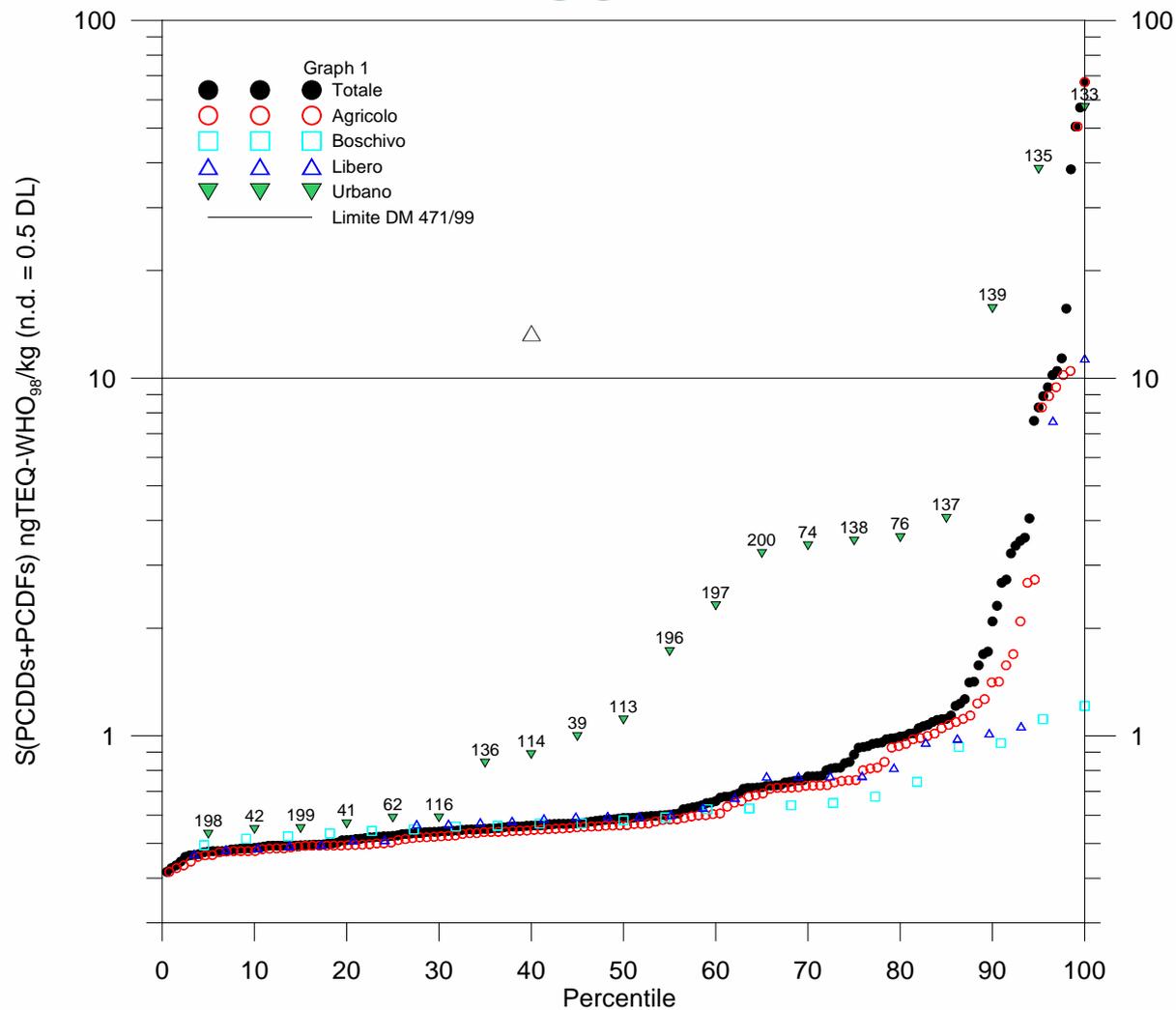
TEQ PCDD PCDF calcolati in funzione differenti TEF e D.L.



I RISULTATI

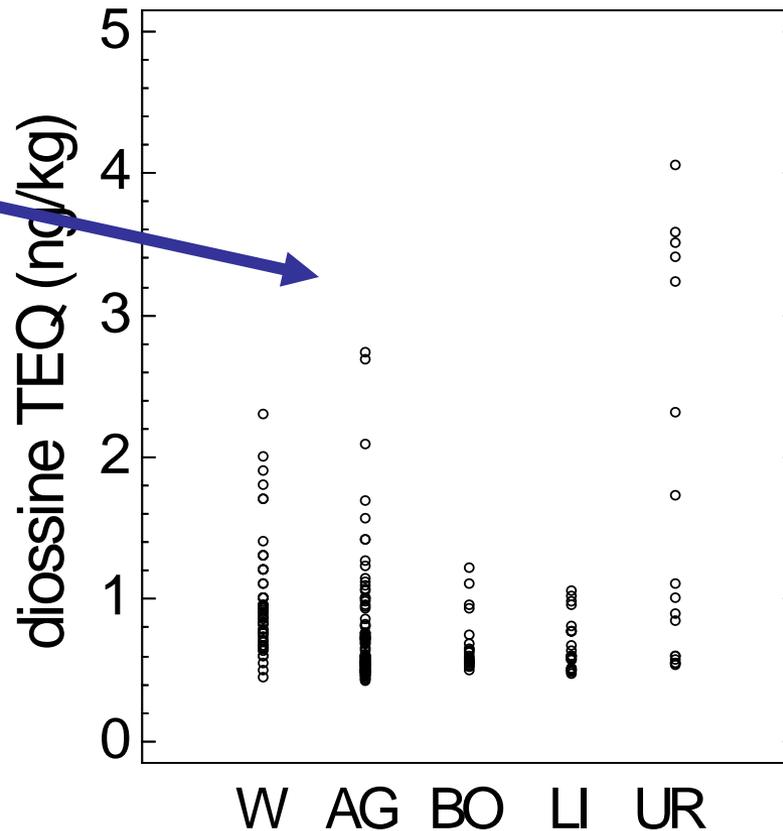
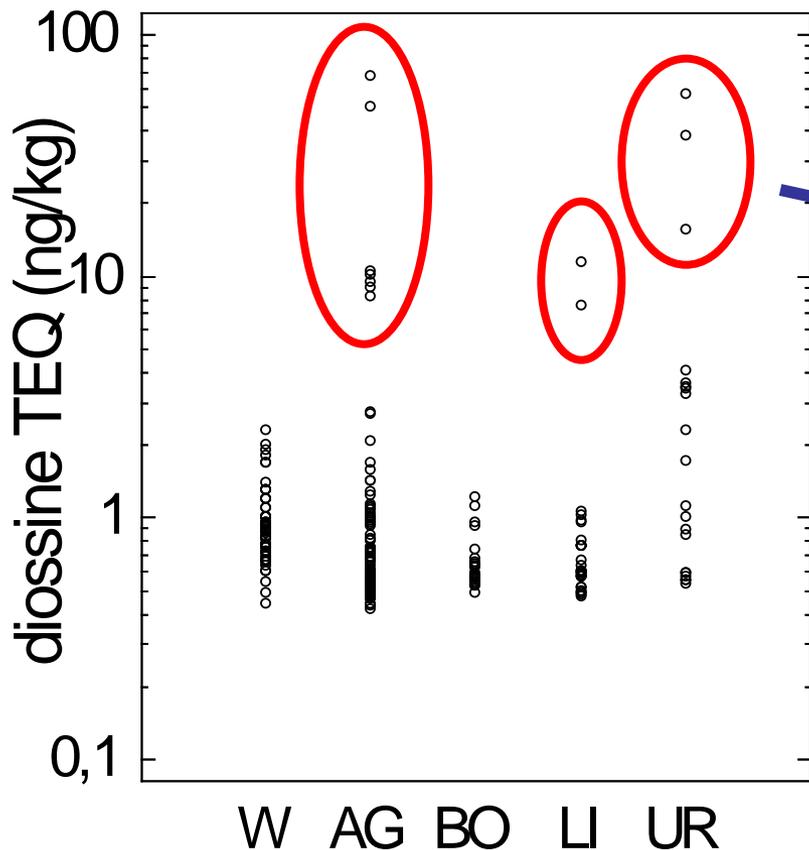
Apat	Provincia	matrice	uso del suolo	progressivo	Comune	PCDD+PCDF+P CB _{dl} (I-TEQ, n.d.=D.L.)
APAT	AV	SUO	AG	37	Mugnano del cardinale	79,21
APAT	NA	SUO	UR	133	Napoli	66,76
APAT	NA	SUO	AG	134	Napoli	59,63
APAT	NA	SUO	UR	135	Napoli	44,06
APAT	NA	SUO	UR	139	Napoli	40,78
APAT	SA	SUO	UR	200	Salerno	23,47
APAT	SA	SUO	LI	153	Postiglione	13,39
APAT	SA	SUO	AG	140	Nocera superiore	12,29
APAT	NA	SUO	AG	122	Caivano	11,69
APAT	SA	SUO	AG	151	Altavilla silentina	11,60
APAT	SA	SUO	AG	152	Castelcivita	10,72
APAT	SA	SUO	AG	150	Sicignano degli Alburni	10,25

I RISULTATI



distribuzione cumulativa concentrazione PCDD+PCDF (ng TEQ-WHO₉₈/kg)

Risultati



W= Washington, aree Agricole 54 campioni, Rogowski, 1999

AG= aree Agricole (127 campioni) Campania 2004

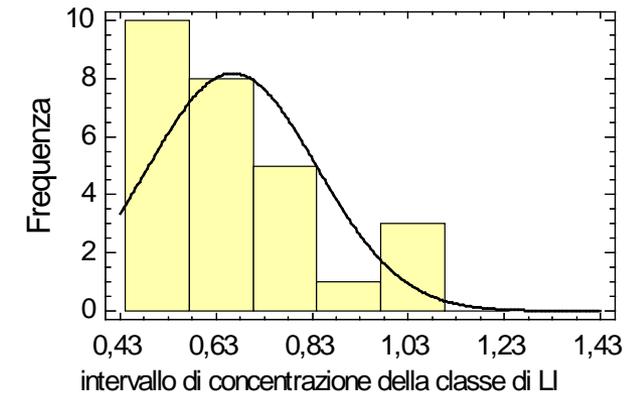
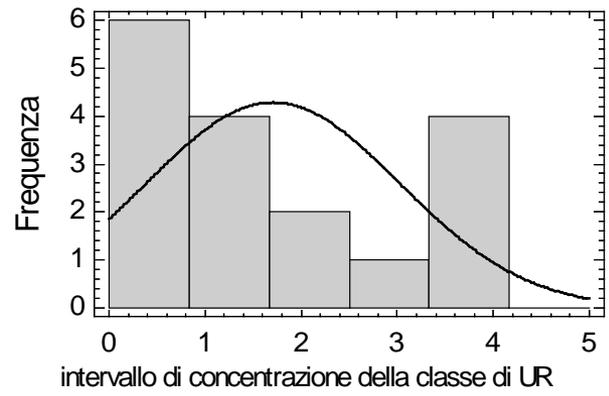
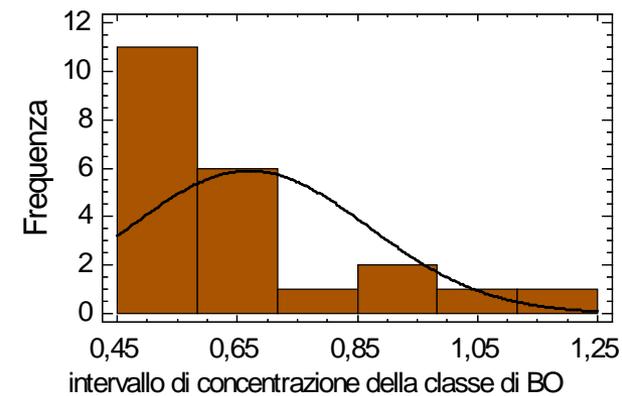
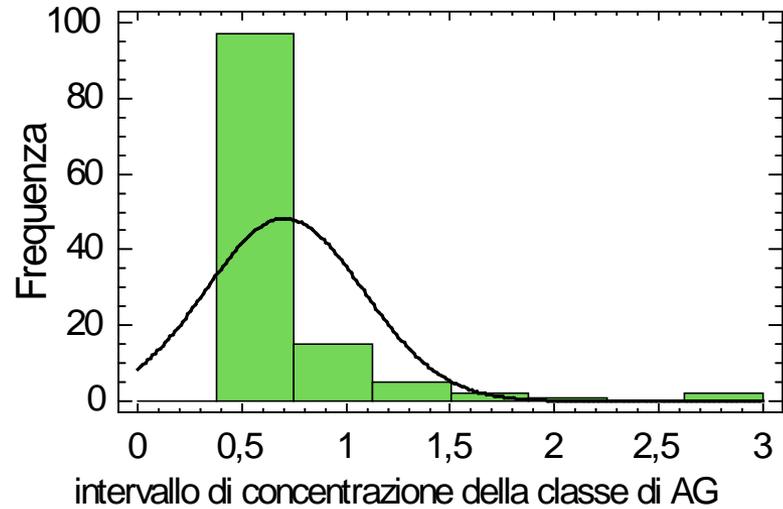
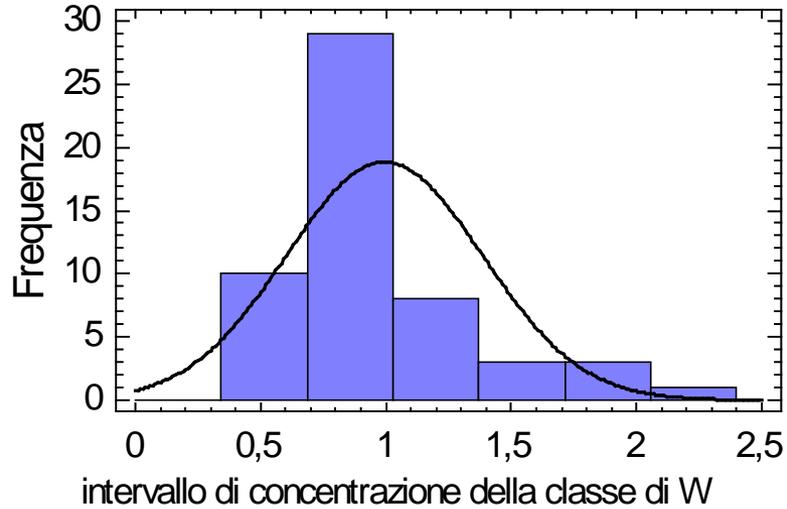
BO= aree Boschive (23 campioni) Campania 2004

LI= aree Libere (24 campioni) Campania 2004

UR= aree Urbane (26 campioni) Campania 2004

N.B. I risultati sono tutti espressi in TEQ-WHO₉₈
n.d.=0,5DL

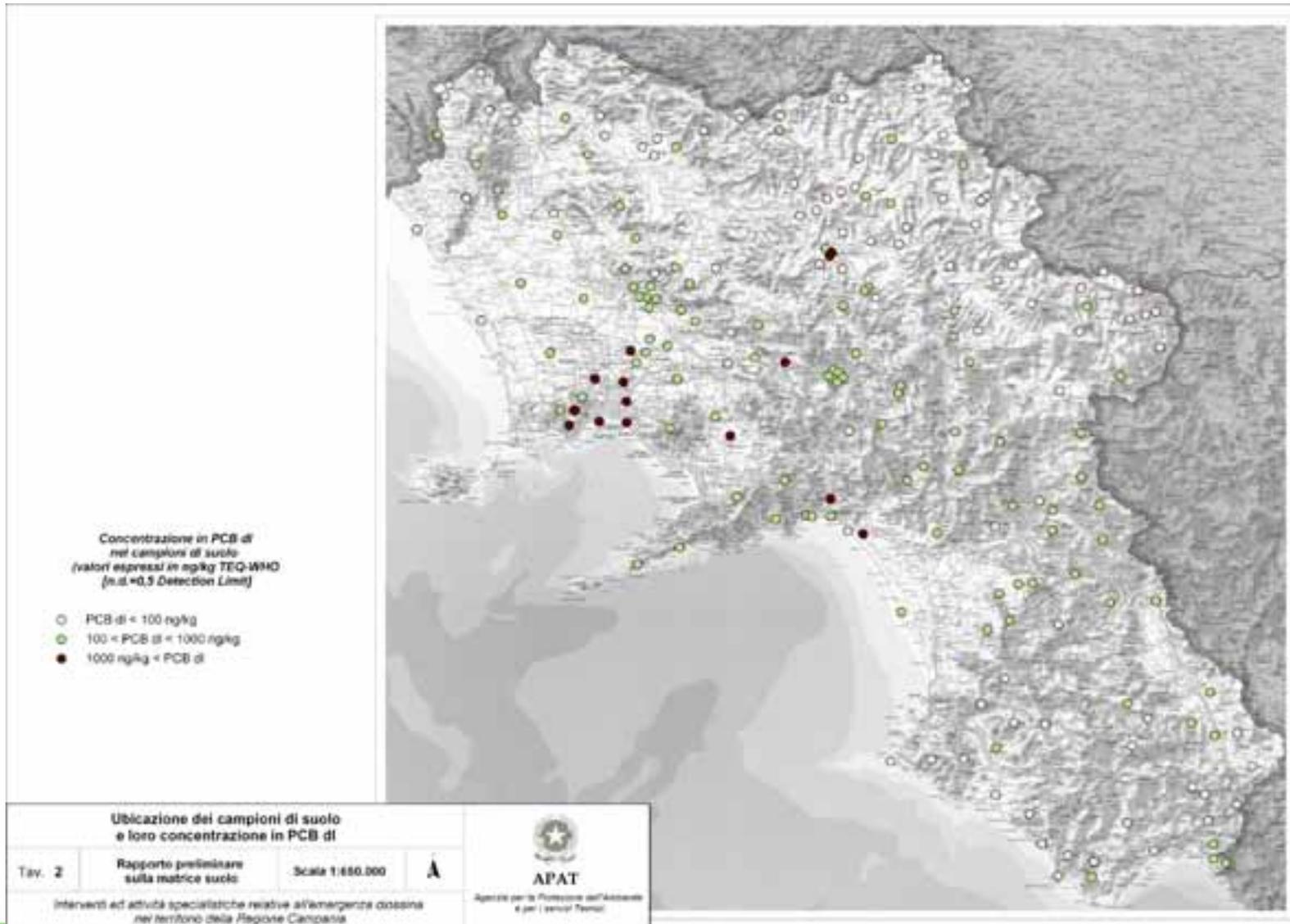
I RISULTATI

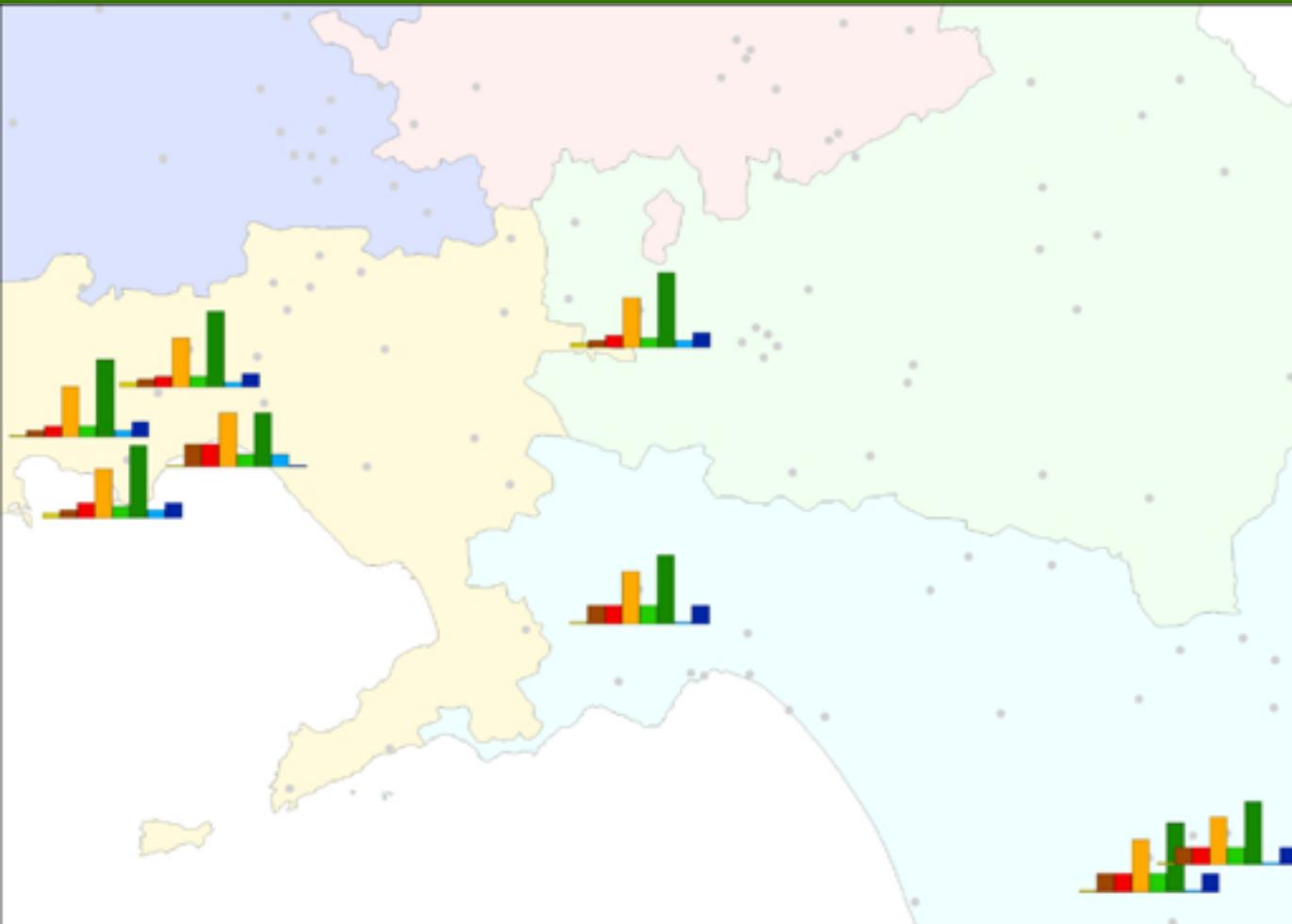


I RISULTATI

	n. outlier	n. Campioni residui	media	mediana	range	Tipo distribuzione
Washington	0	54	0.99	0.91	0.44 – 2.3	lognormale
AG	7	120	0.70	0.56	0.42 – 2.73	Non parametrica
BO	0	23	0.67	0.59	0.49 – 1.21	Non parametrica
LI	2	22	0.66	0.60	0.47 – 1.06	normale
UR	3	23	1.70	1.00	0.53 – 4.05	normale

CAMPIONI DI TERRENO: RISULTATI





Legenda

- Tcdd
- Tcdf
- Pecdd
- Pecdf
- Hxcdd
- Hxcdf
- Hpccd
- Hpcdf

● Campioni di suolo con concentrazione di PCDD e PCDF (ng/kg TEQ-WHO98) < 10

Limiti amministrativi provinciali

- Napoli
- Salerno
- Caserta
- Benevento
- Avellino

Contributo dei gruppi di PCDD e PCDF nei campioni di suolo con concentrazione (ng/kg TEQ-WHO98 [n.d.=0,5 Detection Limit]) > 10

Tav. 4 Rapporto preliminare sulla matrice suolo Scala 1:500.000

Interventi ed attività specialistiche relative all'emergenza diossina nel territorio della Regione Campania



APAT

Agenzia per la Protezione dell'Ambiente e per i servizi Tecnici

PIANO DI CAMPIONAMENTO: SEDIMENTI

UBICAZIONE PUNTI (188 stazioni)

- laghi: 1 punto di campionamento nella zona di massima deposizione;
- aste fluviali principali: 1 punto di campionamento ogni 10 km;
- aste fluviali secondarie: da 1 a 3 punti;

Fiume Sarno non sono state ubicate stazioni di prelievo in quanto già disciplinate dallo studio predisposto dal Commissario Delegato ex O.P.C.M. 2370/2003 per il superamento dell'emergenza socio-economico-ambientale del bacino idrografico del Fiume Sarno, precedentemente eseguito.

CAMPIONI DI SEDIMENTO: RISULTATI

	Totale	Volturno	Sinistra Sele	Lagni	Destra Sele	Altri ⁽¹⁾
Campioni con concentrazione di PCDD+PCDF > 10 ng/kg espressi come TE	6	0	0	5	1	0
Campioni con concentrazione di PCB > 1.000 ng/kg	35	10	1	18	3	3
Campioni con concentrazione di PCDD+PCDF+PCB _{dl} > 1,5 ng/kg espressi come TE	45	16	0	21	3	5
Campioni con concentrazione di PCB > 4.000 ng/kg	13	0	0	10	2	1

⁽¹⁾ Bacini idrografici minori

Tabella 9: campioni con concentrazioni superiori ai limiti

CAMPIONI DI SEDIMENTO: RISULTATI

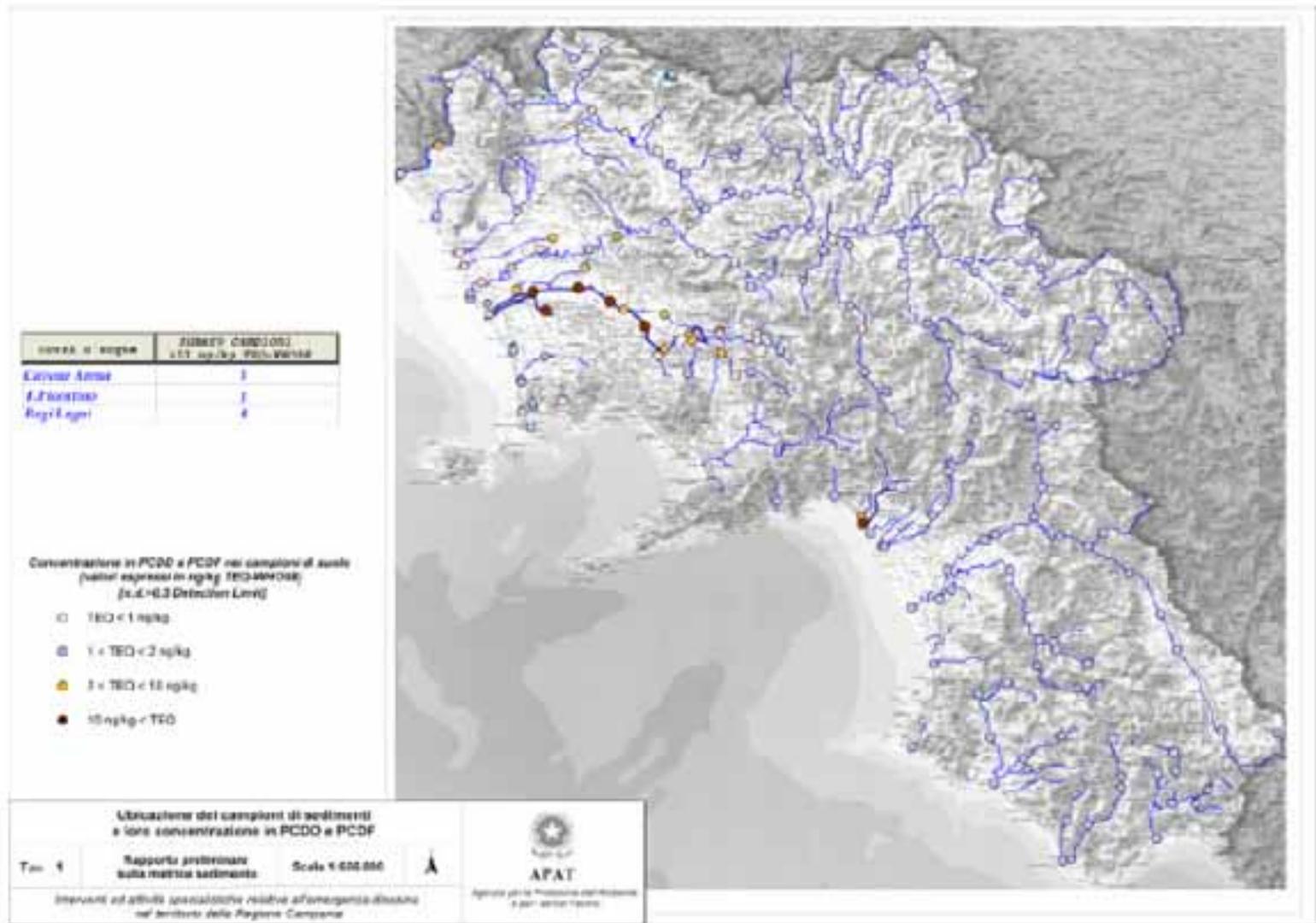
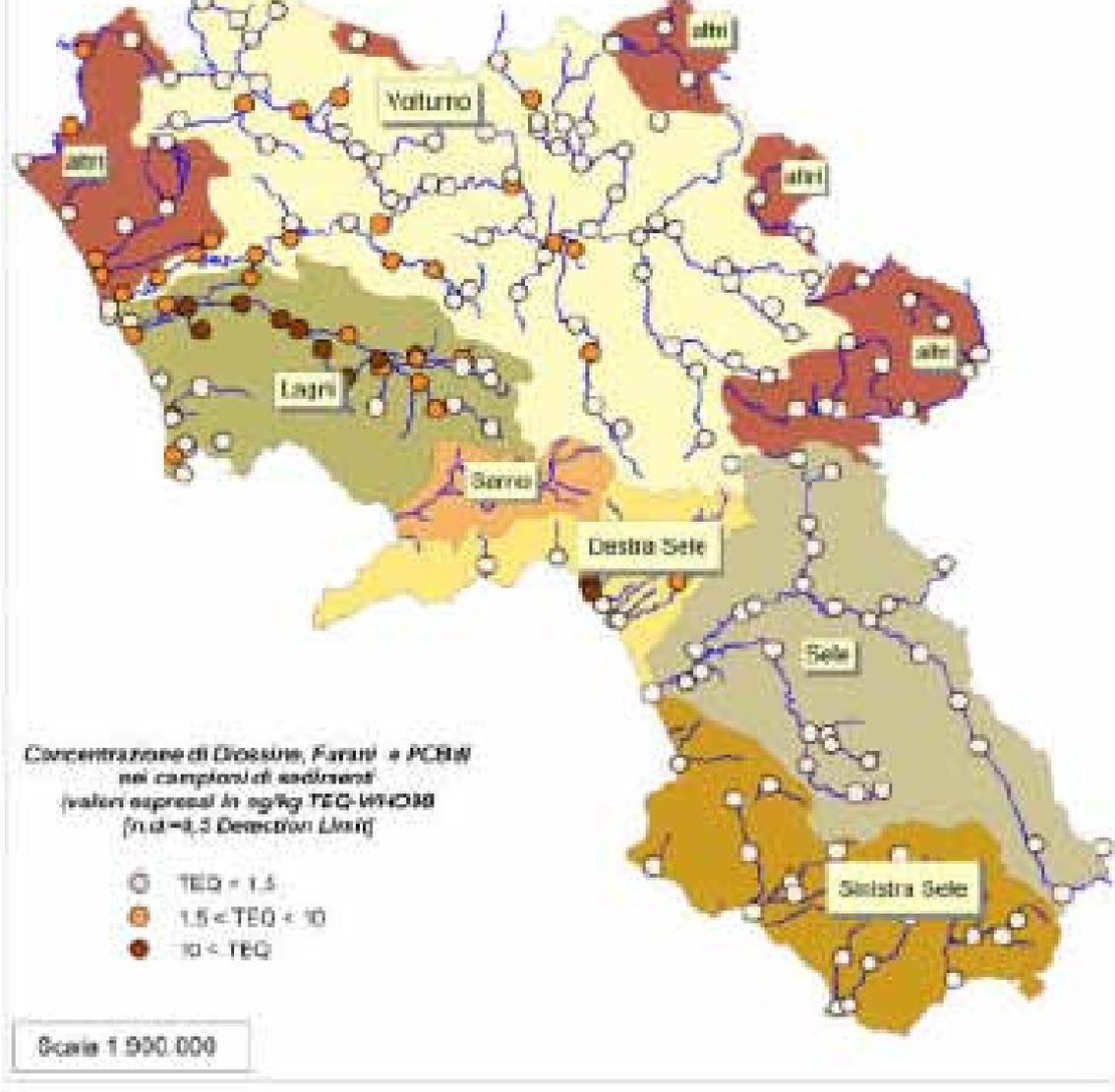


Tavola 1: ubicazione dei campioni di sedimenti e loro concentrazione in PCDD e PCDF

CAMPIONI DI SEDIMENTO: RISULTATI



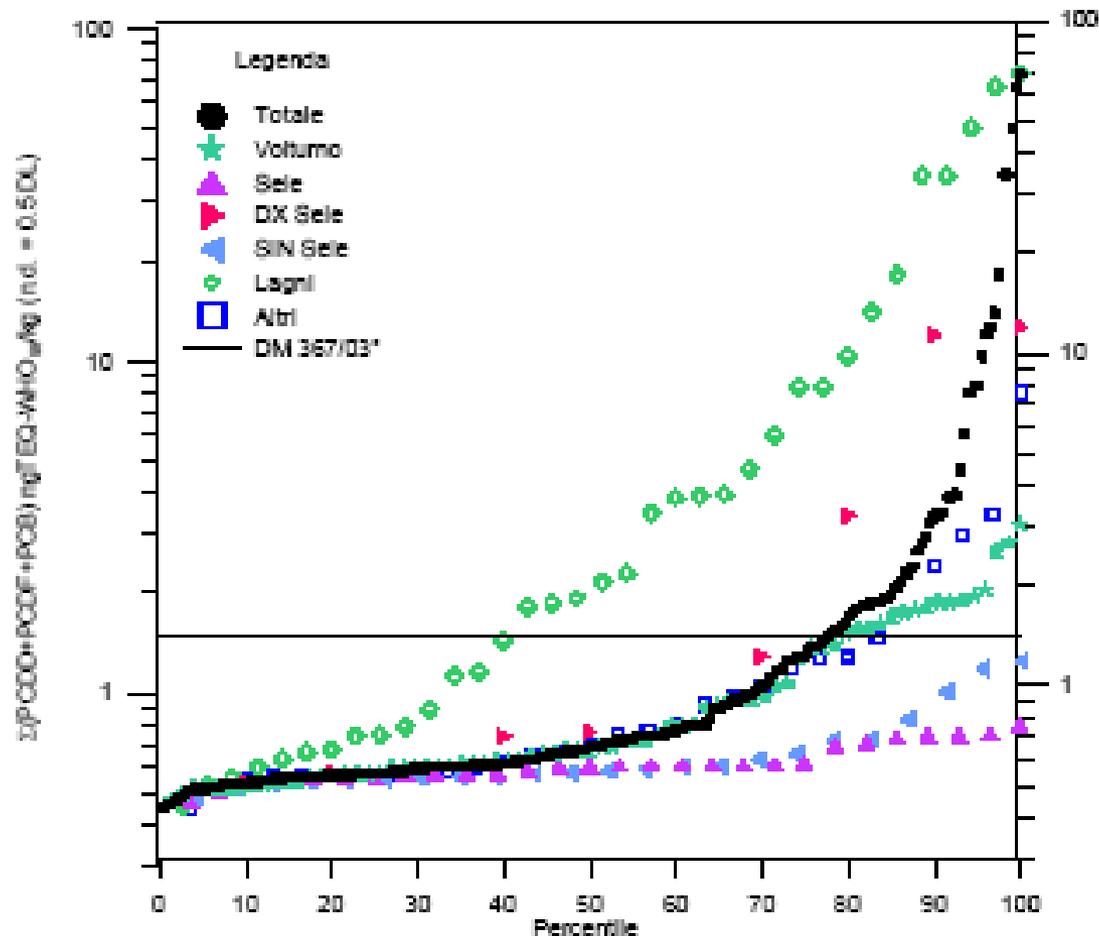


Figura 6: distribuzione cumulativa delle concentrazioni di PCDD-PCDF+PCB₁₂ (ng/kg)

CONCLUSIONI

SUOLI

- *La strategia adottata ha permesso la definizione di valori tipici delle concentrazioni di Diossine, Furani e PCB dl nel suolo estendibile all'intero territorio regionale.*
- *L'utilizzo di metodi statistici ha permesso la definizione di un numero di campioni minimo per la verifica delle stime stabilite sulla base di studi pregressi*
- *L'utilizzo di metodi geografici, basati essenzialmente sull'uso del suolo, ha permesso di individuare l'ubicazione dei punti di campionamento tale da garantire le condizioni di rappresentatività dell'intero territorio*
- *Le sostanze ricercate sono presenti in tutto il territorio regionale anche a distanza da sorgenti puntuali di contaminazione.*
- *Le concentrazioni di diossine, espresse come Concentrazione di Tossicità Equivalente (TEQ), sono comprese tra 0,42 e 67,23 ng TEQ-WHO₉₈/kg.*

CONCLUSIONI - SUOLI (SEGUE)

- *Sono individuabili alcuni “outliers” sia in aree agricole, che Urbane e Libere il cui significato andrebbe interpretato.*
- *I valori rilevati, depurati dagli outliers, per le aree urbane, agricole, libere e boschive sono comparabili con quelli disponibili in letteratura.*
- *Il confronto con i limiti imposti dal D.M.471/99, Tabella1, colonna A e dal D.Lgs. 152/06 parte IV Titolo V evidenzia che 17 campioni di suolo che presentano concentrazioni superiori alle CSC; essi rappresentano inoltre la quasi totalità degli outliers*
- *Tre aree nelle quali le concentrazioni si discostano dai valori tipici:*
 - *Napoli, il basso casertano e la parte occidentale della provincia di Avellino;*
 - *settore nord occidentale della Provincia di Salerno;*
 - *zona montuosa che delimita ad est la piana di Paestum (zona dei Monti Alburni).*

CONCLUSIONI

SEDIMENTI

- *Concentrazioni di PCDD PCDF comprese tra 0,40 e 32,14 ng TEQ- WHO₉₈/kg.*
- *le concentrazioni più elevate di PCDD+PCDF e PCB_{dl} nel bacino idrografico dei Regi Lagni*
- *L'ubicazione dei campioni di suolo e di sedimento maggiormente contaminati è sostanzialmente coincidente*