

APPENDICE O**PROPRIETA' CHIMICO-FISICHE E TOSSICOLOGICHE DEI CONTAMINATI**

In questa appendice viene fornita una breve rassegna delle proprietà chimico-fisiche e tossicologiche di interesse per l'applicazione della procedura di analisi di rischio. Successivamente, verrà descritta la procedura adottata per la predisposizione della banca dati messa a punto dall'Istituto Superiore di Sanità (ISS) e dall'Istituto Superiore per la Prevenzione e la Sicurezza sul Lavoro (ISPESL), relativa alle proprietà chimico-fisiche e tossicologiche delle specie chimiche inquinanti. A tale attività ha inoltre partecipato il Dipartimento di Ingegneria Civile dell'Università di Roma "Tor Vergata".

O.1 Proprietà chimico-fisiche e tossicologiche dei contaminanti**Proprietà chimico-fisiche****Peso Molecolare (PM) [ucm]**

Rappresenta il peso, espresso in unità chimiche di massa (ucm) di una molecola di una generica specie chimica e coincide numericamente con il peso, espresso in grammi, di una mole di una specie chimica. Nell'ambito della presente procedura, viene utilizzato nel calcolo della concentrazione di vapore alla saturazione nei casi di vapori indoor e vapori outdoor da prodotto libero:

$$C_{v,eq} = \frac{x_l P_v^l PM}{RT} \quad (O.1)$$

dove:

$C_{v,eq}$	=	Concentrazione di vapore alla saturazione [g/m ³];
X_l	=	Frazione molare [-];
P_v^l	=	Pressione di vapore [mmHg];
PM	=	Peso molecolare [g/mol]
R	=	Costante molare dei gas [mmHg m ³ mol ⁻¹ K ⁻¹]

T = Temperatura assoluta [K]

Solubilità (S) [mg/l]

La solubilità è una caratteristica molto importante per capire la mobilità e distribuzione nell'ambiente di una specie chimica. In genere, maggiore è la solubilità, più facilmente una data specie chimica tende a essere presente nel ciclo idrogeologico ed idrologico.

Per gli scopi dell'analisi di rischio è necessaria la conoscenza della solubilità di un composto in acqua: essa rappresenta la massima quantità di tale composto che si scioglie ad una determinata temperatura in volume unitario di acqua alle condizioni di equilibrio.

I valori di solubilità riportati in bibliografia sono riferiti a misure di laboratorio per acqua "pura"; in condizioni naturali ciò non è mai verificato e quindi i dati sperimentali rappresentano solo una stima dell'effettiva solubilità del composto sito-specifica.

La solubilità entra in gioco nel calcolo del fattore di lisciviazione. Questo consente di valutare l'attenuazione subita dalla concentrazione di contaminante dovuta al trasporto a piano di falda a causa dell'infiltrazione d'acqua e successiva diluizione.

In particolare, il valore della concentrazione nell'eluato non deve essere superiore al limite di solubilità:

$$C_{LI} \leq MF \cdot S \quad \text{Limite di solubilità} \quad (0.2)$$

Tensione di Vapore (Pv) [mmHg]

La volatilizzazione è il processo di trasferimento di una sostanza dalla fase liquida (evaporazione) o dalla fase solida (sublimazione) a quella vapore. La proprietà che influenza l'entità del processo di volatilizzazione di una sostanza chimica pura è la tensione di vapore, definita rigorosamente come la pressione del vapore in equilibrio con il corrispondente liquido.

Viene utilizzata nel calcolo della concentrazione di vapore alla saturazione nei casi di vapori indoor e vapori outdoor da prodotto libero:

$$C_{v,eq} = \frac{x_l P_v^l PM}{RT} \quad (0.3)$$

dove:

$C_{v,eq}$ = Concentrazione di vapore alla saturazione [g/m³];

X_i	=	Frazione molare[m ³ /Kg];
P_v^l	=	Pressione di vapore [mmHg];
PM	=	Peso molecolare [g/mol]
R	=	Costante molare dei gas [mmHg m ³ mol ⁻¹ K ⁻¹]
T	=	Temperatura assoluta [K]

Costante di Henry (H) [adim]

La costante di Henry fornisce la misura della tendenza di un composto a volatilizzare da una soluzione acquosa, come risultato combinato dell'influenza della sua pressione di vapore e della sua solubilità. Infatti, descrive la ripartizione di un composto organico fra la fase gassosa e la soluzione acquosa, che è funzione della sua affinità con ognuno dei due comparti. La costante di Henry è generalmente definita come rapporto tra la concentrazione di una data specie chimica in fase gassosa e quella in fase liquida. Esistono diverse definizioni della costante di Henry, a seconda di come vengono definite le concentrazioni. La forma più comune della costante di Henry è quella adimensionale:

$$H = \frac{y_i}{x_i} \quad (O.4)$$

dove y_i e x_i rappresentano rispettivamente la frazione molare del componente i -mo in fase gas e liquida.

La costante di Henry è valutata alla temperatura di 25°C. Tipicamente però il valore di temperatura nel sottosuolo è inferiore. In questi casi usare la costante valutata a 25°C può portare a sovrastimare la volatilità del contaminante in acqua così che gli SSL e la concentrazione di saturazione potrebbero risultare basse.

La costante di Henry adimensionale può essere corretta usando la relazione di Clausius-Clapeyron

$$H'_{TS} = \frac{10^{-\frac{\Delta H_{v,TS}}{R_c} \cdot \frac{1}{T_S} - \frac{1}{T_R}}}{R \cdot T_S} \cdot H_R \quad (O.5)$$

Dove:

H'_{TS}	=	Costante di Henry adimensionale alla temperatura del suolo
$\Delta H_{v,TS}$	=	Entalpia di vaporizzazione alla temperatura media del suolo[cal/mole]
T_S	=	Temperatura media del suolo [°K]
T_R	=	Temperatura a cui è fornita la costante di Henry [°K]
H_R	=	Costante di Henry fornita [atm-m ³ /mole]

R_C = Costante Gas (= 1.9872 [cal/mol-°K])

R = Costante Gas (= 8.205×10^{-5} [atm-m³/mole °K])

L'entalpia di vaporizzazione del composto alla temperatura media del suolo ($\Delta H_{v,TS}$) può essere stimata dall'entalpia di vaporizzazione alla normale temperatura di ebollizione:

$$\Delta H_{v,TS} = \Delta H_{v,b} \left[\frac{1 - \frac{T_s}{T_C}}{1 - \frac{T_B}{T_C}} \right]^n \quad (O.6)$$

Dove:

$\Delta H_{v,TS}$ = Entalpia di vaporizzazione alla temperatura media del suolo [cal/mole]

$\Delta H_{v,b}$ = Entalpia di vaporizzazione alla temperatura di ebollizione [cal/mole]

T_s = Temperatura media del suolo [°K]

T_c = Temperatura critica [°K]

T_B = Temperatura di ebollizione [°K]

n = esponente adimensionale

i valori dell'esponente n sono funzione del rapporto T_B/T_C e vengono riportati in tabella O.1.

Tab. O.1 – Valori dei parametri dell'equazione O.6.

Rapporto T_B/T_C	Esponente n
< 0.57	0.30
0.57 – 0.71	$0.74 (T_B/T_C) - 0.116$
>0.71	0.41

Coefficiente di diffusione in aria e Acqua (D_a & D_w) [cm²/s]

Questi coefficienti tengono conto del fenomeno della diffusione all'interno di un mezzo. Questo consiste nel movimento di una sostanza nella direzione del gradiente di concentrazione. Il fenomeno si interrompe quando si annulla il gradiente di concentrazione ovvero quando in tutti i punti del mezzo si avrà uguale concentrazione.

In generale, il rapporto fra i coefficienti di diffusione di due diverse specie chimiche allo stato gassoso non reattive, ad una data temperatura, è proporzionale alla radice quadrata

del rapporto dei rispettivi pesi molecolari:

$$\frac{D_A}{D_B} = \sqrt{\frac{PM_A}{PM_B}} \quad (O.7)$$

I coefficienti di diffusione in aria hanno valori compresi nell'intervallo 10^{-3} e 10^{-1} cm²/s. I coefficienti di diffusione in acqua hanno valori compresi in un intervallo da 10^{-6} a 10^{-4} cm²/s risultando quindi di alcuni ordini di grandezza inferiori ai coefficienti di diffusione in aria. Questo è dovuto al fatto che in un liquido la molecole sono molto addensate e fortemente affette dalle forze di campo determinate dalle molecole vicine. Questo non significa che la diffusività in un liquido sia necessariamente bassa, dato che essa dipende anche dal gradiente di concentrazione.

Coefficienti di ripartizione (K_d, K_{oc}, K_{ow})

Il coefficiente di partizione suolo/acqua (K_d) viene utilizzato per descrivere sinteticamente il fenomeno dell'adsorbimento. Per conoscere il comportamento di una specie inquinante nel sottosuolo è necessario descrivere l'equilibrio di adsorbimento che si insatura all'interfaccia solido/liquido, ovvero come questa specie si ripartisce tra la matrice solida del terreno (nelle due componenti minerale ed organica) ed il fluido di circolazione

L'adsorbimento è un fenomeno superficiale, determinato dall'attrazione esercitata tra cariche e gruppi funzionali non ionizzati nei confronti della componente organica o minerale del terreno; può essere di tipo

- Fisico
- Scambio Ionico
- Chimico

Il fenomeno è controllato dalle proprietà chimico-fisiche dell'adsorbato, dalla presenza di specie chimiche in competizione e soprattutto dalle caratteristiche del terreno (umidità, temperatura, pH, ecc.).

In condizioni di equilibrio tra le fasi solida e liquida è possibile rappresentare graficamente la concentrazione di una specie chimica come adsorbato in funzione della sua concentrazione come soluto, ad una data temperatura.

L'equazione di equilibrio, dipendendo dalla temperatura è detta isoterma di adsorbimento. La loro formulazione analitica è data per molti sistemi reali dai modelli di Langmuir e Freundlich.

- **Langmuir:** descrive l'adsorbimento in un sistema di trasporto di un soluto nel quale, a basse concentrazioni, la concentrazione adsorbita cresce linearmente con il crescere della concentrazione del soluto e, ad alte concentrazioni, si avvicina asintoticamente ad un valore costante in quanto la matrice solida ha solo un numero limitato di siti disponibili per l'adsorbimento.
- **Freundlich:** questo modello è utilizzato quando il numero di siti disponibili per l'adsorbimento è alto rispetto alle concentrazioni di inquinante. L'adsorbimento è espresso dalla relazione

$$C_s = K \cdot C_w^{\frac{1}{n}} \quad (O.8)$$

dove

C_s = Concentrazione della specie chimica nella fase solida (mg/Kg)

C_w = Concentrazione della specie chimica nella fase liquida (mg/l)

K = Coefficiente di partizione (l/Kg)

n = Costante empirica

In molti casi reali, l'equilibrio di adsorbimento può essere descritto mediante un'isoterma lineare, che ad esempio è ottenibile dall'isoterma di Freundlich con costante empirica pari ad uno, o dalla isoterma di Langmuir, facendo l'assunzione di sistema diluito. In questi casi si ottiene:

$$C_s = K_d \cdot C_w \Rightarrow K_d = \frac{C_s}{C_w} \quad (O.9)$$

In mancanza di informazioni dettagliate sulla isoterma di adsorbimento, va fatta l'assunzione di isoterma lineare.

Inquinanti organici

Per gli inquinanti organici la partizione è regolata in massima parte dal loro assorbimento sulla frazione organica presente nel suolo. Il parametro che definisce l'equilibrio di partizione fase organica solida/acqua è il coefficiente di ripartizione del carbonio organico (K_{oc} l/kg), da tale coefficiente è facile ricavare, noto il contenuto di carbonio organico (f_{oc}) nel terreno, il coefficiente di partizione K_d :

$$K_d = f_{oc} \cdot K_{oc}$$

valori sperimentali del K_d non sono, però, disponibili per tutti i composti organici. Per questo è necessario ricorrere a formule che stimano indirettamente tale parametro

attraverso misure sperimentali di laboratorio di grandezze correlate come il coefficiente di partizione ottanolo-acqua(K_{ow}).

L'affinità di un composto per la fase organica è in effetti ben rappresentata dal K_{ow} . Tale coefficiente è definito come il rapporto, in condizioni di equilibrio, delle concentrazioni di una sostanza disciolta in un sistema a due fasi costituite da n-ottanolo ed acqua, fra loro immiscibili:

$$k_{ow} = \frac{C_{oct}}{C_{water}} \quad (O.10)$$

Il k_{ow} è un parametro molto importante in campo ambientale e viene utilizzato per stimare l'adsorbimento sul suolo e gli effetti del bioaccumulo e della biomagnificazione lungo una catena alimentare. Valori alti del k_{ow} ($>10^4$), indicano composti idrofobi al contrario per valori bassi (<10) le sostanze possono essere considerate idrofile.

Il valore del K_{oc} per gli acidi organici varia a seconda del pH del terreno in quanto potrebbero aver luogo equilibri acido-base in soluzione acquosa, con conseguente ionizzazione totale o parziale della forma neutra. (Tabella O.2).

Inquinanti inorganici

Per gli inquinanti inorganici, il coefficiente di partizione varia in funzione delle caratteristiche chimico fisiche dei terreni ospiti, delle condizioni di ossido riduzione, della chimica dei maggiori ioni e della chimica dell'inquinante. Per questo motivo il coefficiente di partizione suolo/acqua per le specie metalliche può assumere valori in un intervallo molto ampio che rende più difficoltosa la derivazione indiretta del k_d dei metalli rispetto ai composti organici.

Anche per i metalli è necessario riportare i valori del K_d al variare del pH (Tabella O.3).

Tabella O.2 – Dati di Koc di composti organici ionizzabili in funzione del pH (SSG,

Table C-2. Koc Values for Ionizing Organics as a Function of pH

pH	Benzoic Acid	2-Chloro-phenol	2,4-Dichloro-phenol	2,4-Dinitro-phenol	Pentachloro-phenol	2,3,4,5-Tetrachloro-phenol	2,3,4,6-Tetrachloro-phenol	2,4,5-Trichloro-phenol	2,4,6-Trichloro-phenol
4.9	5.54E+00	3.98E+02	1.59E+02	2.94E-02	9.05E+03	1.73E+04	4.45E+03	2.37E+03	1.04E+03
5.0	4.64E+00	3.98E+02	1.59E+02	2.55E-02	7.96E+03	1.72E+04	4.15E+03	2.36E+03	1.03E+03
5.1	3.88E+00	3.98E+02	1.59E+02	2.23E-02	6.93E+03	1.70E+04	3.83E+03	2.36E+03	1.02E+03
5.2	3.25E+00	3.98E+02	1.59E+02	1.98E-02	5.97E+03	1.67E+04	3.49E+03	2.35E+03	1.01E+03
5.3	2.72E+00	3.98E+02	1.59E+02	1.78E-02	5.10E+03	1.65E+04	3.14E+03	2.34E+03	9.99E+02
5.4	2.29E+00	3.98E+02	1.58E+02	1.62E-02	4.32E+03	1.61E+04	2.79E+03	2.33E+03	9.82E+02
5.5	1.94E+00	3.97E+02	1.58E+02	1.50E-02	3.65E+03	1.57E+04	2.45E+03	2.32E+03	9.62E+02
5.6	1.65E+00	3.97E+02	1.58E+02	1.40E-02	3.07E+03	1.52E+04	2.13E+03	2.31E+03	9.38E+02
5.7	1.42E+00	3.97E+02	1.58E+02	1.32E-02	2.58E+03	1.47E+04	1.83E+03	2.29E+03	9.10E+02
5.8	1.24E+00	3.97E+02	1.58E+02	1.25E-02	2.18E+03	1.40E+04	1.56E+03	2.27E+03	8.77E+02
5.9	1.09E+00	3.97E+02	1.57E+02	1.20E-02	1.84E+03	1.32E+04	1.32E+03	2.24E+03	8.39E+02
6.0	9.69E-01	3.96E+02	1.57E+02	1.16E-02	1.56E+03	1.24E+04	1.11E+03	2.21E+03	7.96E+02
6.1	8.75E-01	3.96E+02	1.57E+02	1.13E-02	1.33E+03	1.15E+04	9.27E+02	2.17E+03	7.48E+02
6.2	7.99E-01	3.96E+02	1.56E+02	1.10E-02	1.15E+03	1.05E+04	7.75E+02	2.12E+03	6.97E+02
6.3	7.36E-01	3.95E+02	1.55E+02	1.08E-02	9.98E+02	9.51E+03	6.47E+02	2.06E+03	6.44E+02
6.4	6.89E-01	3.94E+02	1.54E+02	1.06E-02	8.77E+02	8.48E+03	5.42E+02	1.99E+03	5.89E+02
6.5	6.51E-01	3.93E+02	1.53E+02	1.05E-02	7.81E+02	7.47E+03	4.55E+02	1.91E+03	5.33E+02
6.6	6.20E-01	3.92E+02	1.52E+02	1.04E-02	7.03E+02	6.49E+03	3.84E+02	1.82E+03	4.80E+02
6.7	5.95E-01	3.90E+02	1.50E+02	1.03E-02	6.40E+02	5.58E+03	3.27E+02	1.71E+03	4.29E+02
6.8	5.76E-01	3.88E+02	1.47E+02	1.02E-02	5.92E+02	4.74E+03	2.80E+02	1.60E+03	3.81E+02
6.9	5.60E-01	3.86E+02	1.45E+02	1.02E-02	5.52E+02	3.99E+03	2.42E+02	1.47E+03	3.38E+02
7.0	5.47E-01	3.83E+02	1.41E+02	1.02E-02	5.21E+02	3.33E+03	2.13E+02	1.34E+03	3.00E+02
7.1	5.38E-01	3.79E+02	1.38E+02	1.02E-02	4.96E+02	2.76E+03	1.88E+02	1.21E+03	2.67E+02
7.2	5.32E-01	3.75E+02	1.33E+02	1.01E-02	4.76E+02	2.28E+03	1.69E+02	1.07E+03	2.39E+02
7.3	5.25E-01	3.69E+02	1.28E+02	1.01E-02	4.61E+02	1.87E+03	1.53E+02	9.43E+02	2.15E+02
7.4	5.19E-01	3.62E+02	1.21E+02	1.01E-02	4.47E+02	1.53E+03	1.41E+02	8.19E+02	1.95E+02
7.5	5.16E-01	3.54E+02	1.14E+02	1.01E-02	4.37E+02	1.25E+03	1.31E+02	7.03E+02	1.78E+02
7.6	5.13E-01	3.44E+02	1.07E+02	1.01E-02	4.29E+02	1.02E+03	1.23E+02	5.99E+02	1.64E+02
7.7	5.09E-01	3.33E+02	9.84E+01	1.00E-02	4.23E+02	8.31E+02	1.17E+02	5.07E+02	1.53E+02
7.8	5.06E-01	3.19E+02	8.97E+01	1.00E-02	4.18E+02	6.79E+02	1.13E+02	4.26E+02	1.44E+02
7.9	5.06E-01	3.04E+02	8.07E+01	1.00E-02	4.14E+02	5.56E+02	1.08E+02	3.57E+02	1.37E+02
8.0	5.06E-01	2.86E+02	7.17E+01	1.00E-02	4.10E+02	4.58E+02	1.05E+02	2.98E+02	1.31E+02

Tabella O.3 – Dati di K_d di metalli in funzione del pH (SSG, EPA 1996)Table O-4. Metal K_d Values (L/kg) as a Function of pH

pH	As	Ba	Be	Cd	Cr (+3)	Cr (+6)	Hg	Ni	Ag	Se	Ti	Zn
4.9	2.5E+01	1.1E+01	2.3E+01	1.5E+01	1.2E+03	3.1E+01	4.0E+02	1.6E+01	1.0E+01	1.8E+01	4.4E+01	1.6E+01
5.0	2.5E+01	1.2E+01	2.6E+01	1.7E+01	1.9E+03	3.1E+01	6.0E+02	1.8E+01	1.3E+01	1.7E+01	4.5E+01	1.8E+01
5.1	2.5E+01	1.4E+01	2.8E+01	1.9E+01	3.0E+03	3.0E+01	9.0E+02	2.0E+01	1.6E+01	1.6E+01	4.6E+01	1.9E+01
5.2	2.6E+01	1.5E+01	3.1E+01	2.1E+01	4.9E+03	2.9E+01	1.4E+01	2.2E+01	2.1E+01	1.5E+01	4.7E+01	2.1E+01
5.3	2.6E+01	1.7E+01	3.5E+01	2.3E+01	8.1E+03	2.8E+01	2.0E+01	2.4E+01	2.6E+01	1.4E+01	4.8E+01	2.3E+01
5.4	2.6E+01	1.9E+01	3.8E+01	2.5E+01	1.3E+04	2.7E+01	3.0E+01	2.6E+01	3.3E+01	1.3E+01	5.0E+01	2.5E+01
5.5	2.6E+01	2.1E+01	4.2E+01	2.7E+01	2.1E+04	2.7E+01	4.6E+01	2.8E+01	4.2E+01	1.2E+01	5.1E+01	2.6E+01
5.6	2.6E+01	2.2E+01	4.7E+01	2.9E+01	3.5E+04	2.6E+01	6.9E+01	3.0E+01	5.3E+01	1.1E+01	5.2E+01	2.8E+01
5.7	2.7E+01	2.4E+01	5.3E+01	3.1E+01	5.5E+04	2.5E+01	1.0E+00	3.2E+01	6.7E+01	1.1E+01	5.4E+01	3.0E+01
5.8	2.7E+01	2.6E+01	6.0E+01	3.3E+01	8.7E+04	2.5E+01	1.6E+00	3.4E+01	8.4E+01	9.8E+00	5.5E+01	3.2E+01
5.9	2.7E+01	2.8E+01	6.9E+01	3.5E+01	1.3E+05	2.4E+01	2.3E+00	3.6E+01	1.1E+00	9.2E+00	5.6E+01	3.4E+01
6.0	2.7E+01	3.0E+01	8.2E+01	3.7E+01	2.0E+05	2.3E+01	3.5E+00	3.8E+01	1.3E+00	8.6E+00	5.8E+01	3.6E+01
6.1	2.7E+01	3.1E+01	9.9E+01	4.0E+01	3.0E+05	2.3E+01	5.1E+00	4.0E+01	1.7E+00	8.0E+00	5.9E+01	3.9E+01
6.2	2.8E+01	3.3E+01	1.2E+02	4.2E+01	4.2E+05	2.2E+01	7.5E+00	4.2E+01	2.1E+00	7.5E+00	6.1E+01	4.2E+01
6.3	2.8E+01	3.5E+01	1.6E+02	4.4E+01	5.8E+05	2.2E+01	1.1E+01	4.5E+01	2.7E+00	7.0E+00	6.2E+01	4.4E+01
6.4	2.8E+01	3.6E+01	2.1E+02	4.8E+01	7.7E+05	2.1E+01	1.6E+01	4.7E+01	3.4E+00	6.5E+00	6.4E+01	4.7E+01
6.5	2.8E+01	3.7E+01	2.8E+02	5.2E+01	9.9E+05	2.0E+01	2.2E+01	5.0E+01	4.2E+00	6.1E+00	6.6E+01	5.1E+01
6.6	2.8E+01	3.9E+01	3.9E+02	5.7E+01	1.2E+06	2.0E+01	3.0E+01	5.4E+01	5.3E+00	5.7E+00	6.7E+01	5.4E+01
6.7	2.9E+01	4.0E+01	5.5E+02	6.4E+01	1.5E+06	1.9E+01	4.0E+01	5.8E+01	6.6E+00	5.3E+00	6.9E+01	5.8E+01
6.8	2.9E+01	4.1E+01	7.9E+02	7.5E+01	1.8E+06	1.9E+01	5.2E+01	6.5E+01	8.3E+00	5.0E+00	7.1E+01	6.2E+01
6.9	2.9E+01	4.2E+01	1.1E+03	9.1E+01	2.1E+06	1.8E+01	6.6E+01	7.4E+01	1.0E+01	4.7E+00	7.3E+01	6.8E+01
7.0	2.9E+01	4.2E+01	1.7E+03	1.1E+02	2.5E+06	1.8E+01	8.2E+01	8.8E+01	1.3E+01	4.3E+00	7.4E+01	7.5E+01
7.1	2.9E+01	4.3E+01	2.5E+03	1.5E+02	2.8E+06	1.7E+01	9.9E+01	1.1E+02	1.6E+01	4.1E+00	7.6E+01	8.3E+01
7.2	3.0E+01	4.4E+01	3.8E+03	2.0E+02	3.1E+06	1.7E+01	1.2E+02	1.4E+02	2.0E+01	3.8E+00	7.8E+01	9.5E+01
7.3	3.0E+01	4.4E+01	5.7E+03	2.8E+02	3.4E+06	1.6E+01	1.3E+02	1.8E+02	2.5E+01	3.5E+00	8.0E+01	1.1E+02
7.4	3.0E+01	4.5E+01	8.6E+03	4.0E+02	3.7E+06	1.6E+01	1.5E+02	2.5E+02	3.1E+01	3.3E+00	8.2E+01	1.3E+02
7.5	3.0E+01	4.6E+01	1.3E+04	5.9E+02	3.9E+06	1.6E+01	1.6E+02	3.5E+02	3.9E+01	3.1E+00	8.5E+01	1.6E+02
7.6	3.1E+01	4.6E+01	2.0E+04	8.7E+02	4.1E+06	1.5E+01	1.7E+02	4.9E+02	4.8E+01	2.9E+00	8.7E+01	1.9E+02
7.7	3.1E+01	4.7E+01	3.0E+04	1.3E+03	4.2E+06	1.5E+01	1.8E+02	7.0E+02	5.9E+01	2.7E+00	8.9E+01	2.4E+02
7.8	3.1E+01	4.9E+01	4.6E+04	1.9E+03	4.3E+06	1.4E+01	1.9E+02	9.9E+02	7.3E+01	2.5E+00	9.1E+01	3.1E+02
7.9	3.1E+01	5.0E+01	6.9E+04	2.9E+03	4.3E+06	1.4E+01	1.9E+02	1.4E+03	8.9E+01	2.4E+00	9.4E+01	4.0E+02
8.0	3.1E+01	5.2E+01	1.0E+05	4.3E+03	4.3E+06	1.4E+01	2.0E+02	1.9E+03	1.1E+02	2.2E+00	9.6E+01	5.3E+02

Non pH-dependent inorganic K_d values for antimony, cyanide, and vanadium are 45, 9.9, and 1,000 respectively.

Nell'ambito delle attività del gruppo di lavoro APAT-ARPA-ISS-ISPEL sull'analisi di rischio, APAT ed ISS hanno messo a punto un metodo per la determinazione sito-specifica del coefficiente di ripartizione solido-liquido (K_d) per gli inquinanti inorganici. La descrizione di tale metodo (Nota APAT 011376 del 4 Aprile 2007) è disponibile sul sito dell'APAT al seguente link:

http://www.apat.gov.it/site/_files/Suolo_Territorio/TEC_metodo.pdf

Proprietà Tossicologiche

I contaminanti vengono classificati in funzione della loro evidenza cancerogena o meno. I riferimenti di detta classificazione sono l'Unione Europea (Tabella O.4a) e la USEPA (Tabella O.4b).

Classificazione Europea

Tab. O.4a - Descrizione della classificazione europea in funzione della cancerogenità (direttiva 93/21/CEE)

Categoria	Criterio
1	Sostanze note per gli effetti cancerogeni sull'uomo. Esistono prove sufficienti per stabilire un nesso causale tra l'esposizione dell'uomo ad una sostanza e lo sviluppo di tumori.
2	sostanze che dovrebbero considerarsi cancerogene per l'uomo. Esistono elementi sufficienti per ritenere verosimile che l'esposizione dell'uomo ad una sostanza possa provocare lo sviluppo di tumori, in generale sulla base di: <ul style="list-style-type: none">• adeguati studi a lungo termine effettuati su animali• altre informazioni specifiche.
3	sostanze da considerarsi con sospetto per i possibili effetti cancerogeni sull'uomo per le quali tuttavia le informazioni disponibili sono sufficienti per procedere ad una valutazione soddisfacente. Esistono alcune prove ottenute da adeguati studi sugli animali che non bastano tuttavia per classificare la sostanza nella categoria 2.

Classificazione Carcinogenica EPA

Tab. O.4b – Descrizione della classificazione EPA in funzione della cancerogenicità.

Categoria	Criterio
A	Studi epidemiologici indicano che la sostanza è cancerogena per l'uomo con sufficiente evidenza.
B1	Studi epidemiologici indicano che la sostanza è probabilmente cancerogena per l'uomo con limitata evidenza.
B2	Studi condotti sugli animali indicano che la sostanza è probabilmente cancerogena per l'uomo con sufficiente evidenza, ma gli studi epidemiologici ne dimostrano la cancerogenicità con inadeguata evidenza oppure non esistono dati.
C	Studi condotti sugli animali indicano la possibile cancerogenicità della sostanza con limitata evidenza in assenza di dati riguardanti l'uomo.
D	Sostanza non classificabile come cancerogena per l'uomo a motivo di inadeguata evidenza di cancerogenicità riscontrata per uomo e animali.
E	Sostanza non cancerogena per l'uomo. Non è stata rilevata evidenza di cancerogenicità da almeno due test eseguiti su due differenti specie animali o da opportuni studi epidemiologici o su animali.

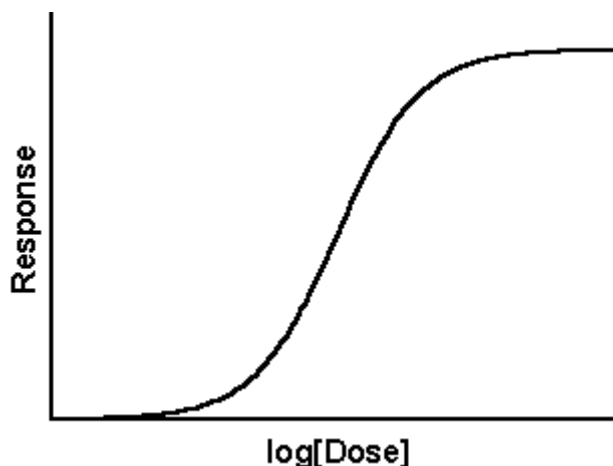
Slope Factor (SF)

Per quanto riguarda le sostanze che determinano effetti cancerogeni, generalmente, si assume che non esista una dose di riferimento al di sopra della quale si manifestano gli effetti tumorali e, quindi, qualsiasi dose, anche molto bassa, può presentare un rischio per lo sviluppo di effetti cancerogeni. La stima delle potenzialità tossiche cancerogeniche di tale sostanza viene espressa dall'US-EPA mediante il cosiddetto SF Slope Factor [mg/kg/giorno]⁻¹, che rappresenta la stima numerica del limite superiore del rischio carcinogenico correlato a diversi meccanismi di esposizione. Oppure, in genere per la via di esposizione inalazione, mediante l'UCR Unit Cancer Risk [mg/m³]-1 che rappresenta la probabilità di casi incrementali di tumore nel corso della vita per unità di concentrazione. Ognuno dei due parametri è perfettamente derivabile dall'altro, infatti, si ha che:

$$SF = UCR \cdot \left(\frac{70 \text{ kg}}{20 \text{ m}^3/\text{giorno}} \right) \cdot 1000 \frac{\mu\text{g}}{\text{mg}} \quad (\text{Q.11})$$

Dose di Riferimento (RfD)

È stato dimostrato che, per numerosi composti associati a potenziali o dimostrati effetti non cancerogeni, esiste un valore di soglia al di sotto del quale non si osservano effetti sanitari indesiderati. Questo valore di soglia viene indicato con la sigla NOAEL (No Observable Adverse Effect Level)



La minima dose, sperimentalmente osservata, in grado di determinare un effetto sanitario negativo viene invece indicata come LOAEL (Lowest Observed Adverse Effect Level). L'EPA, applicando opportuni fattori di incertezza ai parametri NOAEL e LOAEL, ha definito le dosi di riferimento (RfDs, Reference Doses) per i diversi composti non cancerogeni. I fattori di incertezza tengono conto dell' alea legata al trasferire all'uomo i risultati degli studi su cavie animali, delle differenze intraspecifiche ed interspecifiche, o del derivare valori di tossicità cronici sulla base di studi sub-cronici. In particolare, la RfD può essere ricavata da dati di NOAEL mediante la:

$$RfD = \frac{NOAEL}{UF \times MF}$$

dove UF rappresenta il fattore di incertezza che assume la sequenza di valori indicata in Tabella O.5 (da U.S. Environmental Protection Agency, 1993), mentre MF rappresenta il fattore di modificazione e viene usato secondo un giudizio professionale; esso è maggiore di 0 ed inferiore o uguale a 10; il valore da attribuire dipende da una valutazione circa le incertezze degli studi e dei data-base che non sono alla base dei risultati ottenuti dalle sperimentazioni (MF=1 di default).

Tab. O.5 – Valori del fattore di incertezza per diverse condizioni di utilizzo .

UF	Condizioni di utilizzo
10	Estrapolazione di valori sulla base di sperimentazioni affidabili relative ad esposizione prolungate alla vita media umana. Questo fattore tiene quindi conto della variabile sensibilità della popolazione

	umana.
100	Estrapolazione di valori sulla base di sperimentazioni affidabili relativi ad animali non essendo disponibili o essendo inadeguati i dati sull'uomo. Questo fattore tiene conto quindi dell'estrapolazione dei dati dagli animali all'uomo
1000	Estrapolazione di valori di esposizione cronica di animali all'uomo. Questo fattore intende quindi considerare la differenza di effetti di cronici sull'uomo rispetto a quella degli animali.
10000	Questo fattore tiene conto dell'incertezza dell'estrapolazione di valori di LOAEL al NOAEL.

Gli RfD costituiscono quindi una realistica certezza che il valore di esposizione calcolato, espresso in milligrammi di composto per chilogrammo di peso corporeo al giorno (mg/kg-d), non determini effetti sanitari indesiderati, anche nel caso in cui l'esposizione a quella dose sia prolungata per ogni giorno nell'intero arco di vita dell'individuo.

Inoltre la dose di riferimento assume valori diversi a seconda della modalità di assunzione della sostanza, orale, contatto dermico, inalazione.

Nella banca dati ISPESL-ISS sono riportati i valori della RfD per inalazione e ingestione. Per quanto riguarda il valore della RfD dermica essa si è posta pari alla RfD per ingestione.

Si sottolinea che per la via di esposizione inalazione, è possibile esprimere la tossicità della sostanza anche in termini di RfC, Reference Concentration [mg/m³], stima dell'esposizione continua a cui è sottoposto l'uomo che non produce effetti avversi durante tutto il corso della vita. Ognuno dei due parametri (RfD RfC) è perfettamente derivabile dall'altro, infatti, si ha che:

$$RfD = RfC \left(\frac{20 \text{ m}^3/\text{giorno}}{70 \text{ kg}} \right) \quad (\text{Q.12})$$

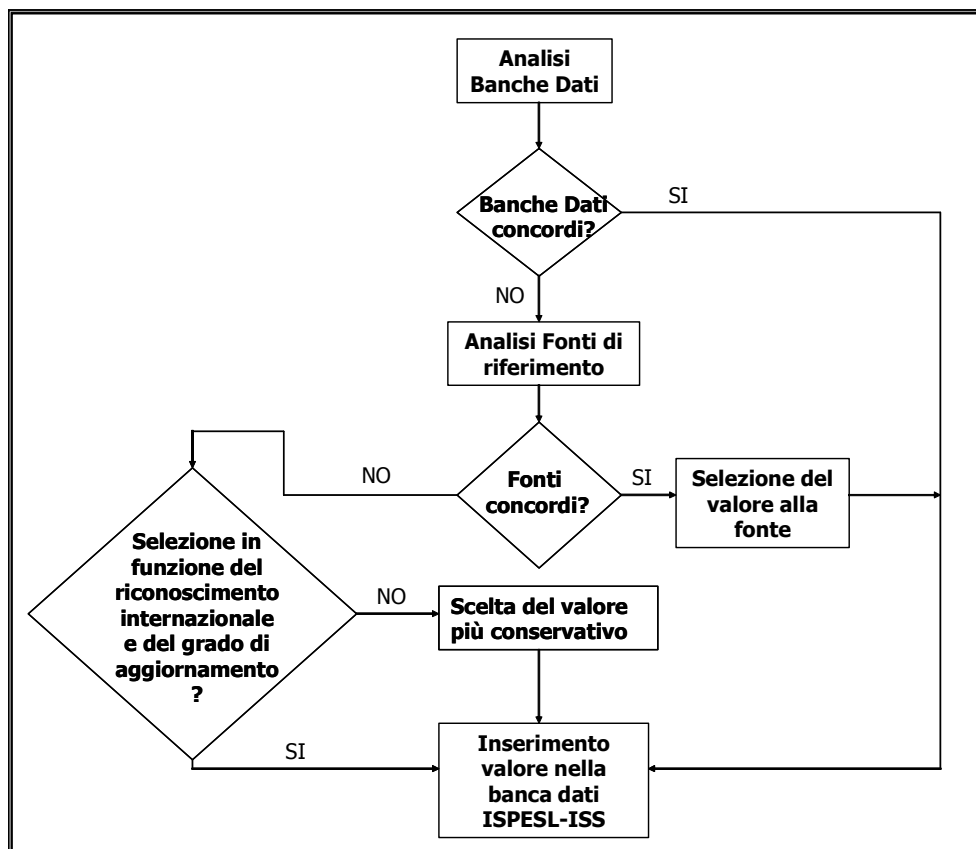
O.2 Descrizione della procedura per la predisposizione della banca dati ISPESL-ISS

La banca dati ISS-ISPEL è stata predisposta prendendo come riferimento di base i valori delle proprietà chimico-fisiche e tossicologiche contenuti nelle banche dati dei software RBCA Tool Kit ver. 1.2, BP-RISC ver. 4.0, ROME ver. 2.1, GIUDITTA ver.3.0 e del documento "Soil Screening Guidance: Technical Background Document" (USEPA, 1996).

La selezione dei valori da inserire nella banca dati è stata effettuata seguendo la procedura, schematizzata nel diagramma di flusso di figura O.1, basata su quattro criteri:

1. Se i valori proposti dalle cinque banche dati sono risultati tutti concordi, il valore è stato direttamente riportato nel database ISPEL-ISS.
2. Se i valori proposti dalle cinque banche dati non sono risultati tutti concordi, seppur facenti riferimento alla stessa fonte bibliografica, è stata consultata quest'ultima per selezionare il valore fornito dalla fonte stessa.
3. Se i valori proposti dalle cinque banche dati non sono risultati tutti concordi, poiché estratti da diverse fonti bibliografiche, sono state consultate le stesse in modo da selezionare il valore proposto dalla fonte ritenuta più attendibile in termini di:
 - riconoscimento internazionale;
 - livello di aggiornamento del database.
4. Nei restanti casi è stato selezionato il valore più conservativo in termini di rischio per la salute umana.

Fig. O.1.: Schema di flusso decisionale



Il primo criterio è quello a cui si è ricorsi nella maggioranza dei casi, in quanto è stata osservata una sostanziale congruenza tra i valori dei parametri forniti dalle banche dati esaminate. Nell'applicazione del criterio sono state trascurate le piccole differenze di approssimazione del dato.

Il secondo criterio è stato adottato nei casi in cui è stato riscontrato un valore diverso per una data proprietà nei cinque database, nonostante questi facessero riferimento ad una stessa fonte bibliografica. Un'incongruenza di questo tipo può essere dovuta ad un errore nella trascrizione del valore all'interno del database, oppure ad un diverso grado di aggiornamento dello stesso.

Per l'applicazione del terzo criterio è stato necessario dare un ordine di priorità alle fonti consultate.

Per quanto riguarda le proprietà tossicologiche sono state ritenute fonti altamente accreditate le banche dati IRIS, HEAST oppure le fonti dell'EPA. Mentre, per le caratteristiche chimico-fisiche le fonti a cui far riferimento come preferenziali sono state U.S. EPA e il sistema informatizzato RAIS (Risk Assessment Information System).

Il quarto criterio è stato applicato nei casi in cui ogni altro tipo di scelta non poteva essere operata. La selezione del valore del dato parametro è stata effettuata seguendo due distinte modalità, elencate in ordine prioritario:

- analisi delle formule in cui il parametro entra direttamente in gioco e scelta del valore che garantisce il risultato più conservativo;
- analisi di sensibilità del rischio per la salute umana rispetto al parametro in questione, con selezione del valore più conservativo.

In riferimento alle proprietà tossicologiche, si ritiene opportuno sottolineare che:

- *I valori di SF e RfD dermico sono stati posti pari ai corrispondenti valori relativi alla ingestione.*
- *I valori di SF e RfD inalatorio estrapolati da quello per ingestione nella banca dati sono riportati in corsivo.*

Per quanto concerne la caratteristica di cancerogenesi, la Banca-Dati ISS-ISPEL fa riferimento prioritariamente alla classificazione delle sostanze pericolose dell'Unione Europea che, come noto, può differire dalla classificazione effettuata per una specifica sostanza dalla US EPA e dallo IARC.

Nella Banca-Dati viene riportata la classificazione sia dell'Unione Europea che dell'US EPA. Per alcune sostanze, ove non sussista la classificazione dell'Unione Europea, si è fatto ricorso alla classificazione statunitense della US EPA o dello IARC.

Ciò premesso si evidenzia che, per alcune sostanze riportate nella banca-dati, classificate di Categoria 3 dalla UE oppure di Categoria B2 dalla US EPA, in alcuni casi viene riportato il valore di Slope Factor per l'ingestione o per l'inalazione o per entrambi, mentre in altri casi non viene riportato alcun valore di Slope Factor.

In attesa di una completa revisione della Banca-Dati, in vista anche dell'entrata in vigore del Regolamento REACH andranno, pertanto, adottati i valori riportati nella Banca-Dati ISS-ISPEL e ove venga riportato un valore di Slope Factor, andrà considerato anche il rischio cancerogeno.

Si evidenzia che per i microinquinanti metallici, ai fini della classificazione di cancerogenità, si è adottato il seguente criterio: ove vi siano alcuni composti dello specifico metallo classificati come cancerogeni di varia potenza dalla UE o dall'US EPA, si è associata detta caratteristica anche al metallo nella forma ionica (che peraltro è quella che viene determinata analiticamente), a meno che, sulla base di documentazione certa e referenziata e/o sulla base dell'attività svolta sul sito, si possa escludere sicuramente la presenza dei composti classificati cancerogeni.

O.2.1 Aspetti specifici

Nel corso della attività sopra descritta, sono emersi, come riportato nel seguito, degli aspetti specifici riguardanti alcune specie chimiche contaminanti:

- Per i metalli, la solubilità assume valori estremamente variabili, in relazione al sale che si prende in considerazione. I valori più alti sono generalmente quelli corrispondenti ai cloruri, la cui solubilità ben difficilmente determinerà quella dei metalli, che tenderanno probabilmente a precipitare sotto altra forma (idrossido, solfato). In ogni caso, poiché tale parametro, nella procedura di analisi di rischio per la salute umana, entra in gioco solamente come soglia massima di confronto rispetto alla concentrazione della specie chimica in fase liquida, derivata dalla concentrazione in fase solida a mezzo del coefficiente k_d , si è ritenuto opportuno selezionare il maggiore dei valori a disposizione, poiché tale assunzione è a favore di conservatività.

A titolo esemplificativo, si riporta di seguito un esempio:

- *specie chimica: Antimonio*
 - *solubilità Antimonio: $s = 6000 \text{ mg/l}$*
 - *concentrazione in fase solida: $C_s = 10000 \text{ mg/kg}$*
 - *concentrazione in fase liquida: $C_w = C_s/k_d = 10000/45 = 222 \text{ mg/l} \ll 6000 \text{ mg/l}$.*
-
- Per i metalli e i fenoli clorurati il valore di k_d varia sensibilmente al variare del pH. Quindi, ove possibile è stato assunto un valore di k_d funzione del pH, facendo riferimento rispettivamente alla Tabella C-4 (figura M.1) e C-2 (figura M.2) del documento "Soil Screening Guidance: Technical Background Document" (USEPA, 1996). Nel caso in cui non sia noto il valore del pH, è uso comune riferirsi ai valori corrispondenti a pH = 6,8.
-
- Per il Cadmio vi sono alcuni composti classificati con diversa categoria di cancerogenicità, pertanto si assegnerà a tale parametro il valore di SLOPE FACTOR PER INGESTIONE del composto classificato cancerogeno di maggiore potenza.

- Per il Cromo totale sono stati assegnati, per i parametri chimico-fisici e tossicologici, i valori propri del Cromo III. Quindi, nel caso in cui si possa escludere la presenza del Cromo VI, fornendo prove e documentazione, si assegnerà al Cromo totale i valori propri (chimico-fisici e tossicologici) del Cromo III; altrimenti:
 - se è stata identificata quantitativamente la frazione di Cromo VI contenuta nel Cromo totale si assegneranno al Cromo VI i valori del Cromo VI e al Cromo totale i valori del Cromo III;
 - se non è stata identificata quantitativamente la frazione di Cromo VI contenuta nel Cromo totale si assegneranno al Cromo totale i valori relativi al Cromo VI.
- Nella Tabella 1 dell'All. 1 del DM 471/99 sono riportate le classi di composti: Xilene, Metilfenolo e 1,2-dicloroetilene, che sono costituite rispettivamente dagli isomeri m-,o-,p-Xilene, m-,o-,p-metilfenolo e cis-,trans-1,2-dicloroetilene. Nella banca dati ISPESL-ISS sono quindi riportati i suddetti isomeri, con le corrispondenti proprietà chimico-fisiche e tossicologiche, e le classi di composti Xilene, Metilfenolo e 1,2-dicloroetilene, come rappresentative, per le quali ad ogni parametro è stato attribuito il valore più conservativo tra quelli identificati.
- Nella Tabella 1 dell'All. 1 del DM 471/99 è contenuto un errore relativamente al composto **Dibenzo(a)pirene** in quanto lo stesso non esiste, mentre esistono i quattro isomeri: Dibenzo(a,e)pirene, Dibenzo(a,h)pirene, Dibenzo(a,i)pirene e Dibenzo(a,l)pirene.
- Per quanto attiene alle classi di composti definiti nella normativa vigente sui siti contaminati "Idrocarburi C <12" e "Idrocarburi C >12", si rileva che nell'esecuzione dell'analisi di rischio bisognerà fare riferimento al raggruppamento in frazioni, adattato dall'approccio MADEP (2002), riportato nella banca dati.
- Per il parametro PCB_s rimane aperta la problematica, in quanto si dovrà scegliere tra i 209 congeneri quello/quelli da considerare, le cui caratteristiche chimico-fisiche e tossicologiche verranno assegnate al parametro cumulativo PCB_s stesso.

- Per Diossine e Furani si prendono in considerazione soli i congeneri tossici (7 diossine e 10 furani). Per quanto attiene alla tossicità, ci si basa sul concetto di tossicità equivalente. Ovvero, si forniscono i parametri tossicologici della 2,3,7,8-TCDD.

Riferimenti per le proprietà chimico-fisiche e tossicologiche

- 1 “Soil Screening Guidance: Technical Background Document” (USEPA, 1996)
- 2 “Superfund Public Health Evaluation Manual” (USEPA, 1986)
- 3 “Selection of Representative TPH Fractions Based on Fate and Transport Consideration” (TPH Criteria working Group, vol III, 1997)
- 4 Mackay, D., Wan-Ying, S., Kuo-Ching, M. 1997 “Illustrated Handbook of Physical-Chemical Properties and Environmental Fate For Organic Chemicals”. CRC Press LLC
- 5 Croner’s Substances Hazardous to the Environment. Croner Publications Ltd
- 6 US EPA CHEMDAT 8 Model
- 7 “Technical Background Document for Soil Screening Guidance – Review Draft” (US EPA, 1996)
- 8 Calcolato dalla solubilità e peso molecolare dopo Chiou, CT, Peters, LJ. And Freed, VH. 1979 “A physical concept of soil-water equilibria for non-ionic organic compounds.” Science 206, 831-832
- 9 Calcolato da volume molare di la Bas e da peso molecolare dopo Fuller, EN, Schettler, PD and Giddings, JC. 1966 “new method for the prediction of binary gas-phase diffusion coefficients” Ind. En. Chem. 58, 19-27.
- 10 Calcolato dal volume molare di la Bas, dopo Hayduk, W, and Laudie, H. 1974 “Prediction of diffusion coefficients for non-electrolysis in dilute aqueous solutions” AIChE J20, 611-615
- 11 Calcolato dalla solubilità dopo Kenaga, EE and Goring, CAI. 1980 “Relationship between water solubility, soil sorption, octanol-water partitioning, and bioconcentration of chemicals in biota” Pubblicazione Tecnica Speciale 707. ASTM, Philadelphia, PA
- 12 Hern, J.D. 1989. “Study and Interpretation of the Chemical Characteristics of Natural Water.” USGS Water Supply Paper 2254. US Government Printing Office, Washington DC
- 13 Dragun, J. 1988 “The soil chemistry of hazardous materials.” Haz. Mat. Res. Inst.
- 14 Spitz, K, and Moreno, J. 1996. A practical Guide to Groundwater and Solute Transport Modelling. John Wiley and Sons, Inc., New York.
- 15 Howard, P.H. 1991 “Handbook of Environmental Fate and Exposure Data for Organic Chemicals.” Lewis Publisher. Michigan USA
- 16 USEPA, 1989: Hazardous Waste Treatment, Storage, and Disposal Facilities (TSDF) – USEPA, OAQPS, Air Emission Models
- 17 Verschuieren, Karel, 1983: Handbook of Environmental Data on Organic Chemicals, second ed., ISBN: 0-442-28802-
- 18 NIOSH, 1990: Pocket Guide to Chemical Hazards, (U.S. Dept. Of Health & Human Services, Public Health Services, Centers for Disease Control, National Institute for Occupational Safety and Health).
- 19 Based on Salt Solubilities in Table 3-120, R.H.Perry and D.W.Green, “Perry’s Chemical Engineering Handbook” Sixth edition, (McGraw-Hill, New York), 1973
- 20 USEPA, 1989: Hazardous Waste Treatment, Storage, and Disposal Facilities (TDSF) – USEPA, OAQPS, Air Emission Model.
- 21 Verschuieren, Karel 1983: Handbook of Environmental data on organic Chemicals, Second ed.
- 22 Montgomery and Welton, “Groundwater Chemical Desk Reference”, Lewis Publishers, Chelsea, MI, 1990
- 23 RAIS (“Risk Assessment Information System”, 2005)
- 24 Sheppard and Thibault, “Default soil, soil/liquid partition coefficients, K_d, for major soil types: a compendium”, 1990
- 25 “A Review and Analysis of Parameters for Assessing Transport of Environmental Released Radionuclides through Agriculture” (Baes et. Al, 1984)
- t TAC 350.53 – Chemical/Physical Parameter Values (State of Texas).
- c Calcolato da altri parametri
- d Valore di default (assumendo il caso peggiore)
- s Valore di un surrogato con caratteristiche simili
- PS Standard Provisional Guide for Risk-Based Corrective Action, ASTM PS 104-98

I	IRIS
H	HEAST
E	Altri dati USEPA
M	“Characterizing Risks posed by Petroleum Contaminated Sites: Implementation of the MADEP VPH/EPH Approach”, Policy WSC-02-411, Massachusetts Department of Environmental Protection (MADEP, 2002)
T	“TPH Criteria Working Group” (1997)
W	“Drinking Water Guidelines” (WHO, 1993)
B	Basato sul valore del pirene
R	estrapolazione sulla base del valore di ingestione o inalazione
TRI	“Toxic Release Inventory” (US EPA, 1997)
CRI	Californian EPA Office of Enviromental Healt Hazard Assessment. Criteria for Carcinogens 1994
N	“Nazional Center foe Enviromental Assessment) US EPA
A	“Agcy for Toxic Substances and Disease Registry” (ATSDR, 1999)
TX	TNRCC Risk-Based Corrective Action for Leaking Storage Tank Sites, 1994
O	“Technical Support Document for Describing Available Cancer Potency Factors” 1999