

APPENDICE S

INTRUSIONE DI VAPORI NEI LUOGHI DI LAVORO

S.1. INTRODUZIONE

Al paragrafo 3.3 (Fattori di trasporto) del presente manuale è riportato:

“Si evidenzia che le equazioni per il calcolo dei fattori di volatilizzazione, in ambienti aperti (outdoor) e chiusi (indoor) rappresentano la capacità attuale di descrizione matematica dei fenomeni nell’ambito di applicazione di un Livello 2 di Analisi di Rischio. Laddove l’applicazione di tali equazioni determini un valore di rischio non accettabile per la via di esposizione inalazione di vapori outdoor e/o indoor, dovranno essere eventualmente previste campagne di indagini (misure di soil-gas, campionamenti dell’aria indoor e outdoor) allo scopo di verificare i risultati ottenuti mediante l’applicazione del modello di analisi di rischio; il piano delle indagini e dei monitoraggi dovrà essere concordato con le Autorità di Controllo. Tale approccio risulta in accordo con le più recenti indicazioni tecnico-scientifiche elaborate da organismi di controllo statunitensi sulla base di una consolidata esperienza applicativa.”

La presente appendice riporta i principali riferimenti bibliografici internazionali inerenti la valutazione del fenomeno dell’intrusione di vapori nei siti contaminati nei luoghi di lavoro, descrive le modalità di valutazione dell’esposizione professionale in siti industriali interessati da fenomeni di contaminazione e i metodi di misura delle concentrazioni di contaminanti nell’aria indoor e outdoor.

Il fenomeno dell’intrusione di vapori può essere definito come la *migrazione di sostanze chimiche volatili dal sottosuolo agli edifici sovrastanti (USEPA 2002)*

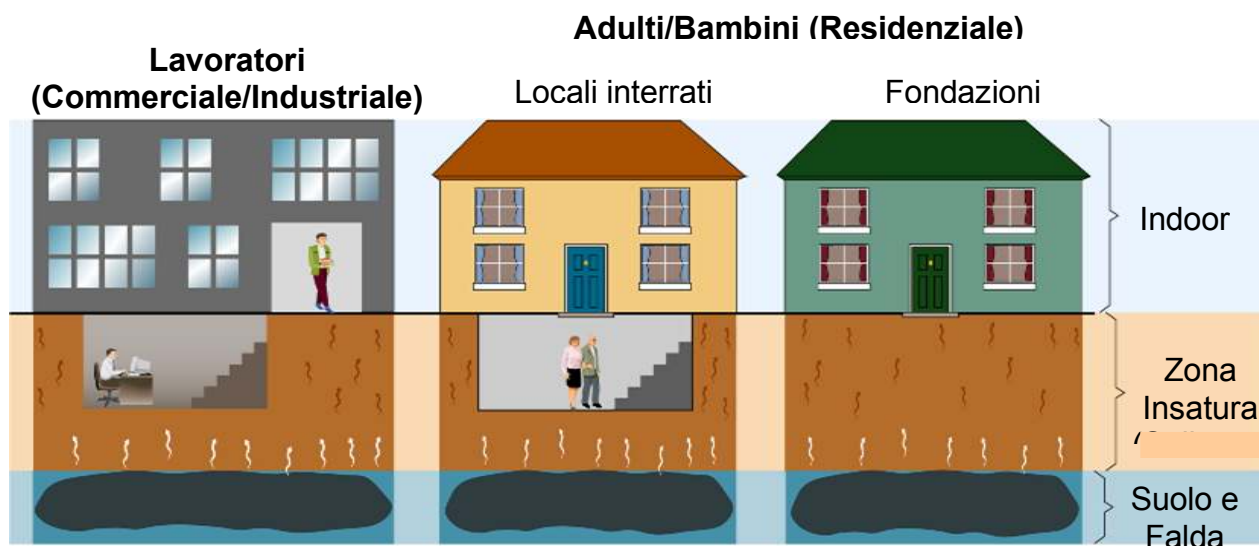


Figura 1: Potenziali scenari di esposizione per intrusione di vapori (EPA, 2002)

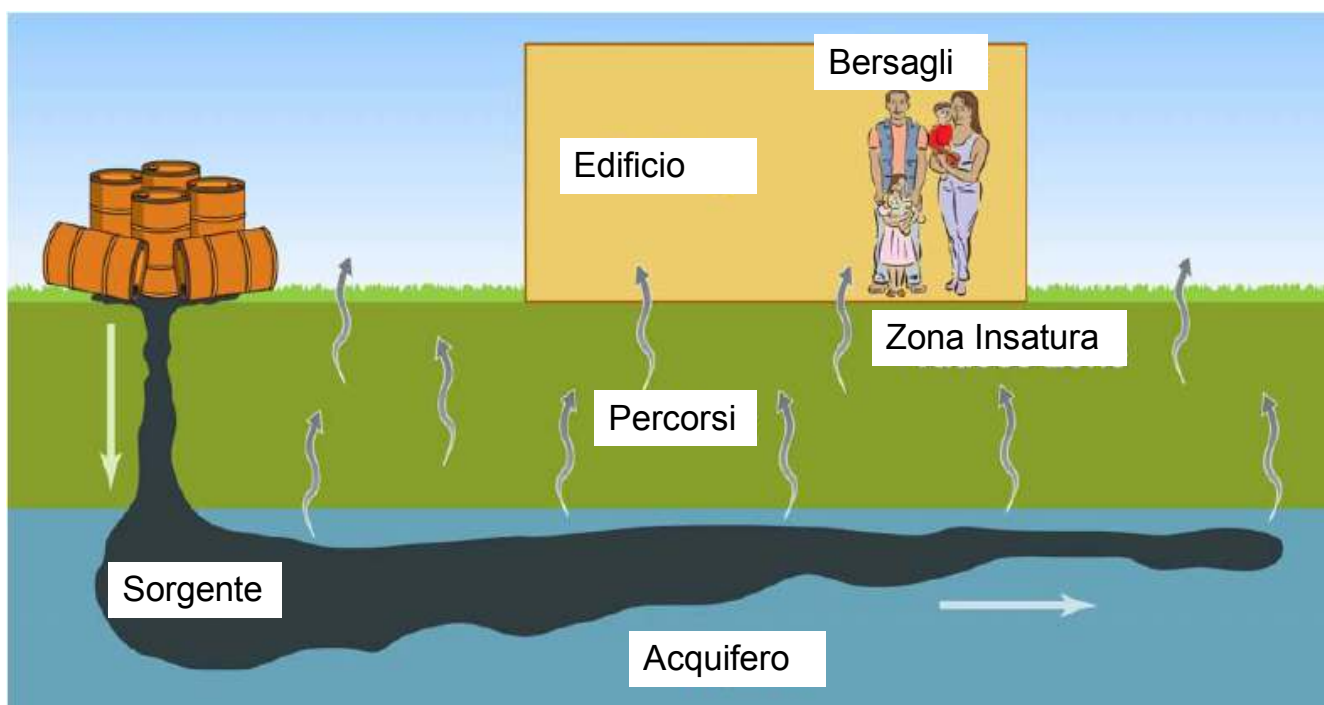


Figura 2: Modello Concettuale del Sito per l'intrusione di vapori (EPA, 2002)

La problematica dell'intrusione di vapori risulta particolarmente significativa nel caso di siti contaminati poiché tale fenomeno può comportare gravi rischi per la sicurezza (ad es: esplosioni) e la salute (effetti acuti e cronici) dei lavoratori coinvolti. Come è noto, questi possono trascorrere anche più del 90% del tempo in ambienti chiusi e la presenza di Composti Organici Volatili (COVs) spesso può non essere avvertita (assenza di tracce visive e/o olfattive). Occorre inoltre sottolineare

che i rischi legati all'intrusione di vapori possono essere di diversi ordini di grandezza superiori rispetto a quelli connessi ad altri percorsi di esposizione, quali ad esempio l'ingestione e il contatto dermico.

S.2. LINEE-GUIDA E DOCUMENTI TECNICI SVILUPPATI NEGLI U.S.A

L'intrusione di vapori rappresenta un percorso critico nell'applicazione dell'analisi di rischio sanitario-ambientale. La prima guida tecnica che affronta specificamente tale problema è stata emanata nel 2002 dall'US EPA (Draft Guidance for Evaluating the Vapor Intrusion to Indoor Air Pathway from Groundwater and Soils, Subsurface Vapor Intrusion Guidance, USEPA 2002).

Dalla data di pubblicazione di tale guida, circa 30 stati U.S.A hanno sviluppato proprie guide tecniche sull'intrusione di vapori. Allo scopo di migliorare e aggiornare i contenuti della propria guida tecnica, l'US EPA ha iniziato un lavoro di comparazione degli approcci utilizzati nei vari stati, le cui risultanze sono riassunte in [Weinberg et al., 2006].

Nel lavoro sopra citato sono posti a confronto gli approcci utilizzati da California, Colorado, Connecticut, New Jersey, New York e Pennsylvania nell'affrontare il problema del "vapor intrusion". Tali approcci sono brevemente riportati di seguito.

California

Nel Febbraio 2005 l'EPA della California ha pubblicato il manuale "Guidance for the Evaluation and Mitigation of Subsurface Vapor Intrusion to Indoor Air" (CalEPA, 2005).

Le indicazioni tecniche contenute nel manuale suggeriscono di valutare il percorso "intrusione di vapori" per fasi successive: una prima fase di screening consente di accertare l'esistenza di una criticità potenziale associata a tale percorso, sulla base di parametri sito-specifici per i suoli e per le acque sotterranee; una seconda fase prevede la raccolta e l'analisi di campioni aggiuntivi di suolo e di soil-gas. Il campionamento dell'aria indoor non è consigliato in quanto negli ambienti chiusi possono sussistere interferenze di fondo il cui contributo è difficilmente distinguibile da quello derivante dalle matrici ambientali. L'EPA della California fornisce anche indicazioni specifiche su come effettuare il campionamento del soil-gas. Nella guida sono inoltre riportati valori di screening per il soil-gas e per l'aria indoor, calcolati assumendo un rischio tollerabile per le sostanze cancerogene pari a 10^{-6} e utilizzando i parametri tossicologici della CalEPA.

Colorado

Il Colorado Department of Public Health & Environment (CDPHE) ha pubblicato nel Settembre 2004 il manuale “Indoor Air Guidance” che descrive un approccio per fasi per la valutazione dell'intrusione di vapori. Tale approccio parte dal confronto dei dati relativi alla contaminazione delle acque sotterranee con dei valori di screening. Sulla base di tali risultati la guida contiene le indicazioni per effettuare un monitoraggio dell'aria indoor prima negli edifici ubicati sopra o nelle vicinanze della sorgente e poi negli edifici delle aree limitrofe, allo scopo di determinare l'estensione dell'area di esposizione. La raccolta di dati di soil-gas non è consigliata a meno che non si sospetti una contaminazione proveniente da sorgenti esterne. I valori di screening per l'aria indoor sono calcolati assumendo un rischio tollerabile per le sostanze cancerogene pari a 10^{-6} . La guida fornisce anche le indicazioni per la valutazione del background di contaminazione dell'aria indoor.

Connecticut

Il Connecticut Department of Environmental Protection (CTDEP) ha emanato nel Marzo 2003 la guida “Remediation Standard Regulation Volatilization Criteria” che fornisce valori di screening per acque sotterranee, suolo, soil-gas e aria indoor. I valori di screening sono stati sviluppati sulla base delle concentrazioni di background dell'aria indoor con l'utilizzo del modello di Johnson & Ettinger (J&E). La guida CTDEP riconosce che per gli ambienti indoor le matrici ambientali (suolo, acque sotterranee) non rappresentano le uniche sorgenti di contaminazione. Nessuna informazione viene fornita riguardo altri problemi rilevanti quali le metodologie di campionamento e la mitigazione del rischio potenziale da intrusione di vapori.

New Jersey

Il New Jersey Department of Environmental Protection ha realizzato una guida sul problema dell'intrusione di vapori nell'Ottobre 2005. La guida suggerisce un approccio per fasi che inizia dalla raccolta dei dati esistenti e dal reperimento di nuovi dati, a partire dalle acque sotterranee per poi interessare suolo, sottosuolo, soil-gas e aria indoor. Il manuale include anche i metodi per la raccolta dei dati, per la mitigazione dei rischi potenziali e per la valutazione del background di contaminazione. Sono forniti valori di screening per le acque sotterranee, per il soil-gas nell'uso residenziale e non residenziale delle aree, per l'aria indoor nell'uso residenziale e non residenziale. Questi valori sono basati sui livelli di screening dell'US EPA Region III e sono calcolati assumendo un rischio tollerabile per le sostanze cancerogene pari a 10^{-6} .

New York

Il New York State Department of Health (NYSDOH) ha pubblicato nel Febbraio 2005 il manuale “Draft Vapor Intrusion Guidance” che fornisce indicazioni su come accertare, valutare e mitigare il percorso: intrusione di vapori.

La guida incoraggia la raccolta e l’analisi di numerosi campioni di suolo, sottosuolo, soil-gas e aria indoor. Le concentrazioni misurate non vengono confrontate con dei valori di screening basati sull’analisi di rischio sanitario-ambientale, ma vengono confrontati con le concentrazioni di background dell’aria indoor. Non sono fornite indicazioni per valutare i rischi associati a concentrazioni superiori a quelle di background. Le linee guida per l’aria indoor riguardano TCE, PCE, cloruro di metile; IPA e PCDD/PCDF; vengono date indicazioni sulle azioni da intraprendere solo per TCE, PCE e 1,1,1 – TCA.

Pennsylvania

Il Pennsylvania Department of Environmental Protection (PADEP) ha pubblicato nel Gennaio 2004 il manuale “Vapor Intrusion into Buildings from Groundwater and Soil Under Act 2 Statewide Health Standard” che propone un approccio interamente basato sul confronto dei valori di concentrazione misurati nelle matrici ambientali (suolo, acque sotterranee, aria indoor) con dei valori di screening. I valori relativi al soil-gas possono essere calcolati a partire dai valori di screening dell’aria indoor, utilizzando un fattore di attenuazione di 0.01. I valori di screening sono calcolati assumendo un rischio tollerabile per le sostanze cancerogene pari a 10^{-5} . Dopo il confronto con i valori di screening se il percorso di esposizione è potenzialmente attivo, devono essere effettuati ulteriori campionamenti di soil-gas e dell’aria indoor.

Gli approcci presentati, sebbene con molte specificità, presentano degli elementi comuni:

- i valori di screening sono calcolati assumendo un rischio tollerabile per le sostanze cancerogene pari a 10^{-6} (unica eccezione la Pennsylvania);
- le indagini per la valutazione dell’intrusione di vapori interessano almeno le sorgenti in un raggio di 100 ft (circa 33 m) dal recettore;
- devono essere valutati i percorsi preferenziali;
- almeno una delle campagne di campionamento deve essere effettuata in inverno per poter escludere la presenza di un rischio potenziale da intrusione di vapori (worst case scenario).

S.3. VALORI LIMITE DI ESPOSIZIONE PROFESSIONALE

La Comunità Europea fin dal 1978, con l'adozione del primo programma d'azione su salute e sicurezza sul posto di lavoro, ha riconosciuto l'importanza del ruolo dei "limiti di esposizione", per il controllo e per la prevenzione delle malattie professionali.

Nel seguito si riporta il quadro normativo comunitario e nazionale di riferimento:

- Direttiva del Consiglio 80/1107/EEC: stabilisce le misure per il controllo dei rischi derivanti dalla presenza di sostanze chimiche e agenti fisici o biologici;
- Direttiva del Consiglio 88/642/EEC: contiene indicazioni sui meccanismi che portano a stabilire limiti di esposizione occupazionale per le sostanze chimiche;
- Direttiva del Consiglio 98/24/CE (recepita in Italia con il D.Lgs. 25/2002): riguarda la protezione della salute e della sicurezza dei lavoratori contro i rischi derivanti da agenti chimici durante il lavoro, e dedica tutto l'art. 3 ai valori limite di esposizione professionale e valori limite biologici;
- Direttiva 2000/39/CE (recepita in Italia con il D.M. 26/02/2004): relativa alla messa a punto di un primo elenco di valori limite indicativi in applicazione della direttiva 98/24/CE.

Da queste Direttive emerge come Consiglio dei Ministri della CEE/UE abbia preferito adottare due differenti tipi o categorie di valori limite per il controllo dell'esposizione professionale [AIDII 2004]:

- I "Valori limite costringenti" (Binding limit value), che sono espressione non solo di valutazioni scientifiche ma anche di considerazioni socio-economiche, e devono essere trasposti nelle legislazioni nazionali come requisito minimo (sono adottati in base all'art. 18 del Trattato Istitutivo dell'Unione Europea).
- I "Valori limite indicativi", adottati dalla Commissione dopo aver ottenuto il parere di un Comitato costituito da rappresentanti degli Stati membri. Questo tipo di valore limite riflette la valutazione espressa da esperti sulla base dei dati scientifici disponibili. Le autorità regolamentarie, a livello nazionale, devono tener conto di questo tipo di limite quando adottano misure di protezione dei lavoratori.

In Tabella 1 è riportato un elenco delle sostanze per le quali esistono in Italia valori limite costringenti (binding), o misure di interdizione (D.Lgs. 25/2002, D.Lgs. 66/2000, D.Lgs. 277/91), mentre in Tabella 2 è contenuto un primo elenco di valori limite indicativi (D.M. 26/02/2004).

Dato il contesto in cui tale problematica viene trattata, ossia la contaminazione dell'aria di ambienti di lavoro confinati derivante da suolo saturo o insaturo inquinato, nelle tabelle sono poste in evidenza le specie chimiche contemplate nella Parte IV, Titolo V del D.Lgs. 152/06. E' possibile

osservare che delle 97 sostanze elencate nel D.Lgs. 152/06 solo 13 sono normate dal D.M. 26/02/2004.

La Commissione Europea, su richiesta del Consiglio dei Ministri, ha istituito nel 1995 un Comitato di 21 componenti, provenienti da tutti gli Stati membri, denominato SCOEL (Scientific Committee on Occupational Exposure Limits). Tra i compiti affidati allo SCOEL vi sono quelli di suggerire valori limite di esposizione occupazionale (Occupational Exposure Limits – OELs), ed in particolare i valori per la media ponderata sul tempo di 8 ore (TWA) ed i limiti per esposizione a breve termine (STEL). Ad oggi, lo SCOEL si è principalmente occupato di definire la metodologia per la individuazione dei limiti suddetti.

A livello europeo, esistono numerose liste di valori limite, predisposte dai diversi Stati membri (Francia, Germania, Gran Bretagna, Olanda, Danimarca, Svezia).

Negli Stati Uniti, l'American Conference of Governmental Industrial Hygienists (ACGIH) e il National Institute of Safety and Occupational Health (NIOSH) propongono rispettivamente i Threshold Limit Values (TLVs) e i Recommended Exposure Limits (REL) che non hanno valore normativo, ma rappresentano solo raccomandazioni, e sono utilizzabili come punto di partenza dall'Occupational Safety and Health Administration (OSHA) per stabilire i Permissible Exposure Limits (PEL). Quest'ultimi una volta pubblicati sul Federal Register costituiscono il riferimento normativo statunitense.

In Italia, per i valori limite, indicativi negli ambienti di lavoro, delle specie chimiche non comprese nel D.M. 26/02/2004, si fa generalmente riferimento ai TLVs dell'ACGIH (American Conference of Governmental Industrial Hygienists). Tali valori, riportati come riferimento anche nei Contratti Collettivi di Lavoro, sono quindi trattati con maggiore dettaglio nei paragrafi seguenti.

Tabella 1 – Sostanze per le quali esistono valori limite “costrittivi” o misure di interdizione (D.Lgs. 25/2002, D.Lgs. 66/2000, D.Lgs. 277/91).

Cloruro di vinile monomero	3 ppm
Piombo e suoi composti ionici	0,15 mg/m ³
Asbesto	
- Crisotilo	0,6 f/cc
- Altre fibre (da sole o in miscela)	0,3 f/cc
Benzene	1 ppm
Polvere di legno	5 mg/m ³ (frazione inalabile)
2-Naftilammina e suoi Sali	Bandita
4-Ammino difenile e suoi Sali	la produzione
Benzidina e suoi Sali	e l'utilizzo (¹)
4-Nitrodifenile	

(¹) L'esenzione a questa norma è data qualora la concentrazione di queste ammine non ecceda il limite dello 0,1% in peso.

Tabella 2 – Valori limite indicativi di esposizione professionale (D.M. 26/02/2004).

			VALORI LIMITE				NOTAZIONE ⁸⁾
EINECS ¹⁾	CAS ²⁾	NOME AGENTE	8 ore ⁴⁾		Breve termine ⁵⁾		
			mg/m ³ ⁶⁾	ppm ⁷⁾	mg/m ³ ⁶⁾	ppm ⁷⁾	
200-467-2	60-29-7	Dietiletere	308	100	616	200	-
200-662-2	67-64-1	Acetone	1210	500	-	-	-
200-663-8	67-66-3	Cloroformio	10	2	-	-	Pelle
200-756-3	71-55-6	Tricloroetano, 1,1,1-	555	100	1110	200	-
200-834-7	75-04-7	Etilammina	9,4	5	-	-	-
200-863-5	75-34-3	Dicloroetano, 1,1-	412	100	-	-	Pelle
200-870-3	75-44-5	Fosgene	0,08	0,02	0,4	0,1	-
200-871-9	75-45-6	Clorodifluorometano	3600	1000	-	-	-
201-159-0	78-93-3	Butanone	600	200	900	300	-
201-176-3	79-09-4	Acido propionico	31	10	62	20	-
202-422-2	95-47-6	o-Xilene	221	50	442	100	Pelle
202-425-9	95-50-1	Diclorobenzene, 1,2-	122	20	306	50	Pelle
202-436-9	95-63-6	1,2,4-Trimetilbenzene	100	20	-	-	-
202-704-5	98-82-8	Cumene	100	20	250	50	Pelle
202-705-0	98-83-9	Fenilpropene, 2-	246	50	492	100	-
202-849-4	100-41-4	Etilbenzene	442	100	884	200	Pelle
203-313-2	105-60-2	e-Caprolattame (polveri e vapori) ⁸⁾	10	-	40	-	-
203-388-1	106-35-4	Eptan-3-one	95	20	-	-	-
203-396-5	106-42-3	p-Xilene	221	50	442	100	Pelle
203-400-5	106-46-7	Diclorobenzene, 1,4-	122	20	306	50	-
203-470-7	107-18-6	Alcole allilico	4,8	2	12,1	5	Pelle
203-473-3	107-21-1	Etilen glicol	52	20	104	40	Pelle
203-539-1	107-98-2	Metossipropanolo-2,1-	375	100	568	150	Pelle
203-550-1	108-10-1	Metilpentan-2-one,4-	83	20	208	50	-
203-576-3	108-38-3	m-Xilene	221	50	442	100	Pelle
203-603-9	108-65-6	2-Metossi-1-metiletilacetato	275	50	550	100	Pelle
203-604-4	108-67-8	Mesitilene (1,3,5-trimetilbenzene)	100	20	-	-	-
203-628-5	108-90-7	Clorobenzene	47	10	94	20	-
203-631-1	108-94-1	Cicloesanone	40,8	10	81,6	20	Pelle
203-632-7	108-95-2	Fenolo	7,8	2	-	-	Pelle
203-726-8	109-99-9	Tetraidrofuranolo	150	50	300	100	Pelle
203-737-8	110-12-3	5-metilesan-2-one	95	20	-	-	-
203-767-1	110-43-0	eptano-2-one	238	50	475	100	Pelle
203-808-3	110-85-0	Piperazina (polvere e vapore) ⁸⁾	0,1	-	0,3	-	-
203-905-0	111-76-2	Butossietanolo-2	98	20	246	50	Pelle
203-933-3	112-07-2	2-Butossietilacetato	133	20	333	50	Pelle
204-065-8	115-10-6	Etile dimetilico	1920	1000	-	-	-
204-428-0	120-82-1	1,2,4-Triclorobenzene	15,1	2	37,8	5	Pelle
204-469-4	121-44-8	Trietilammina	8,4	2	12,6	3	Pelle
204-662-3	123-92-2	Acetato di isoamile	270	50	540	100	-
204-697-4	124-40-3	Dimetilammina	3,8	2	9,4	5	-
204-826-4	127-19-5	N,N-Dimetilacetammide	36	10	72	20	Pelle
205-480-7	141-32-2	Acilato di n-butile	11	2	53	10	-
205-563-8	142-82-5	Eptano, n-	2085	500	-	-	-
208-394-8	526-73-8	1,2,3-Trimetilbenzene	100	20	-	-	-
208-793-7	541-85-5	5-Metileptano-3-one	53	10	107	20	-
210-946-8	626-38-0	Acetato di 1-metilbutile	270	50	540	100	-
211-047-3	628-63-7	Acetato di pentile	270	50	540	100	-
	620-11-1	Acetato di 3-amile	270	50	540	100	-
	625-16-1	Acetato di terz-amile	270	50	540	100	-
215-535-7	1330-20-7	Xilene, isomeri misti, puro	221	50	442	100	Pelle
222-995-2	3689-24-5	Sulfotep	0,1	-	-	-	Pelle
231-634-8	7664-39-3	Acido fluoridrico	1,5	1,8	2,5	3	-
231-131-3	7440-22-4	Argento, metallico	0,1	-	-	-	-
231-595-7	7647-01-0	Acido cloridrico	8	5	15	10	-
231-633-2	7664-38-2	Acido ortofosforico	1	-	2	-	-
231-635-3	7664-41-7	Ammoniaca anidra	14	20	36	50	-
231-945-8	7782-41-4	Fluoro	1,58	1	3,16	2	-
231-978-9	7782-41-4	Seleniuro di idrogeno	0,07	0,02	0,17	0,05	-
233-113-0	10035-10-6	Acido bromidrico	-	-	6,7	2	-
247-852-1	26628-22-8	Azoturo di sodio	0,1	-	0,3	-	Pelle
		Fluoruri inorganici (espressi come F)	2,5	-	-	-	-
		Piombo inorganico e suoi composti	0,15	-	-	-	-

1) EINECS: European Inventory of Existing Chemical Substances

2) CAS: Chemical Abstract Service Registry Number

3) La notazione "Pelle" attribuita ai valori limite di esposizione indica la possibilità di assorbimento significativo attraverso la pelle

4) Misurato e calcolato rispetto ad un periodo di riferimento di 8 ore

5) Valore limite al di sopra del quale non vi deve essere esposizione e si riferisce ad un periodo di 15 minuti, se non altrimenti specificato

6) mg/m³: milligrammi per metro cubo di aria a 20°C e 101,3 Kpa7) ppm: parti per milione di aria (ml/m³)

8) Il metodo di misurazione deve rilevare contemporaneamente polvere e vapore

S.4 I TLVs DELL'ACGIH

L'American Conference of Governmental Industrial Hygienists (ACGIH) è un'associazione scientifica, privata, no-profit, non governativa, i cui associati sono igienisti industriali o altri professionisti nel campo della salute e della sicurezza che si dedicano a promuovere la salute e la sicurezza nei luoghi di lavoro [AIDII, 2006]. L'ACGIH propone linee guida note come Valori Limite Ponderali (TLVs) e Valori Limite Biologici (IBE), pubblicati annualmente in un testo, da utilizzarsi per decidere circa i livelli di esposizione che garantiscano la salute per esposizione a vari agenti chimici e fisici che si ritrovano negli ambienti di lavoro.

I TLVs e gli IBE ACGIH rappresentano un'opinione scientifica basata sull'analisi della letteratura scientifica effettuata da comitati di esperti nella materia della salute pubblica e delle scienze ad essa correlate. Sono valori basati unicamente su fattori concernenti la salute (health based) e non tengono conto in alcun modo considerazioni relative a fattibilità economica o tecnica e non sono standard con valenza di legge e neppure "consensus standards".

Tali valori limite rappresentano le condizioni alle quali ACGIH ritiene che quasi tutti i lavoratori possano essere ripetutamente esposti senza effetti avversi alla salute, e non costituiscono una linea di demarcazione netta fra concentrazione non pericolosa o pericolosa o il punto al quale si manifesta materialmente un danno alla salute.

I TLVs non proteggono adeguatamente tutti i lavoratori. Le ragioni di un aumento di suscettibilità a sostanze chimiche sono molteplici (età, sesso, etnia, fattori genetici, stili di vita personali, cure mediche o preesistenti condizioni di disturbi alla salute, livello di attività o di esercizio, variazioni di temperatura e/o umidità). Quindi nell'adottare un TLVs è necessario tener conto che altri fattori possono modificare la risposta biologica [AIDII, 2006]. Quindi, secondo l'ACGIH, tali valori limite devono essere considerati come orientamenti o raccomandazioni per la valutazione e il controllo di pericoli per la salute negli ambienti di lavoro; non devono essere quindi impiegati come standard di qualità senza effettuare una analisi degli altri fattori necessaria a rendere appropriato il processo di decisioni di risk management.

Sono previste tre categorie di TLV [AIDII, 2006]:

- Valore limite di soglia – media ponderata nel tempo (TLV-TWA): concentrazione media ponderata nel tempo su una giornata lavorativa convenzionale di otto ore e su 40 ore lavorative settimanali, alla quale si ritiene che quasi tutti i lavoratori possono essere ripetutamente esposti, giorno dopo giorno, per una vita lavorativa, senza effetti negativi.

- Valore limite di soglia – limite per breve tempo di esposizione (**TLV-STEL**): concentrazione TWA di 15 minuti che non deve essere superata in qualsiasi momento durante la giornata lavorativa, anche se il TWA sulle otto ore non supera il valore TVL-TWA.
- Valore limite di soglia – Ceiling (**TLV-C**): concentrazione che non deve essere superata durante qualsiasi momento della esposizione lavorativa.

Per la maggior parte delle sostanze assume rilevanza solo il TWA, con il relativo STEL (se esistente). Per alcune sostanze (ad es. i gas irritanti) è applicabile soltanto il TLV-Ceiling.

Se un qualsiasi di questi TLV è superato, si presume esista un rischio potenziale.

Un aspetto di indubbia importanza è quello relativo alla contemporanea presenza di più inquinanti. A tal riguardo, ACGIH propone che, in assenza di una dimostrazione contraria, gli effetti dei singoli inquinanti devono essere considerati additivi. In particolare, ne caso in cui due o più sostanze nocive, presenti contemporaneamente, provocano gli stessi effetti sulla salute o agiscono sullo stesso organo o sistema dell'organismo, allora bisogna prendere in considerazione gli effetti combinati, piuttosto che quelli dei singoli componenti.

A seguito di tali considerazioni, l'ACGIH propone l'applicazione della nota formula per le miscele:

$$\frac{C_1}{T_1} + \frac{C_2}{T_2} + \dots + \frac{C_n}{T_n} \leq 1$$

dove C_n rappresenta la concentrazione dell'n-esima sostanza rilevata nell'aria e T_n il valore limite corrispondente. Se la somma delle frazioni supera l'unità, allora il limite per la miscela deve essere considerato superato.

Nelle tabelle contenute nel documento dell'ACGIH, per ogni specie chimica, oltre ai TLV, sono inoltre segnalate altre informazioni, tra cui l'esistenza dell'IBE, la cancerogenicità, la potenzialità di produrre sensibilizzazione, gli effetti avversi sui quali il TLV è basato.

Per ulteriori approfondimenti sui TLV è possibile consultare il documento [AIDDI, 2006], che rappresenta la traduzione italiana, effettuata dall'Associazione Italiana Degli Igienisti Industriali, del documento dell'ACGIH.

In Tabella 3 si riportano i valori di TLV-TWA e TLV-STEL dell'ACGIH, per le sostanze elencate nel D.Lgs. 152/06, posti a confronto con i valori limite indicativi del D.M. 26/02/2004. Sono evidenziate in grassetto le sostanze alle quali non corrisponde alcuno dei valori limite suddetti. Si sottolinea inoltre che i TLV-TWA riportati fanno riferimento alla pubblicazione del 2006, quindi è

sempre opportuno consultare la documentazione più aggiornata sul sito <http://www.acgih.org/TLV.htm>

Dalla analisi della Tabella 3 è possibile osservare che:

- i valori limite sono stati definiti tenendo **conto dell'inalazione sia di vapori che di polveri**;
- i valori limite (D.M. 26/02/2004) non sempre risultano più conservativi dei corrispondenti TLV.

S.4 UTILIZZO DI VALORI DI TLV/TWA NELL'ANALISI DI RISCHIO SANITARIO-AMBIENTALE

I valori di TLV dell'ACGIH, pur essendo comunemente utilizzati per il confronto delle concentrazioni misurate nell'aria indoor e/o outdoor su siti contaminati, non derivano da stime quantitative del rischio a differenti livelli di esposizione. Si è ritenuto pertanto di interesse, a titolo esemplificativo, porre a confronto gli stessi con i valori ricavati dalla applicazione della procedura di analisi di rischio per la salute umana per la via di esposizione "inalazione di aria (vapori e polveri) in ambienti indoor" in modalità inversa ("backward mode"), e considerando come recettore della contaminazione un lavoratore.

Innanzitutto, sono state effettuate delle ipotesi sulla volatilità delle specie chimiche in esame, ossia quelle per le quali il D.Lgs. 152/06 individua dei valori di CSC (Concentrazione Soglia di Contaminazione). Infatti, per quanto riguarda la modalità di esposizione "inalazione di vapori", la stessa è strettamente condizionata alla capacità delle specie chimiche presenti nel suolo e nella falda di migrare attraverso i pori dello strato insaturo di suolo e attraverso le fessure presenti nelle fondazioni e nelle pavimentazioni degli edifici.

Tra tutti i composti organici in esame, sono stati identificati quelli volatili applicando quanto stabilito dall'Art. 268, Titolo I, Parte V del D.Lgs. 152/06, secondo cui si definisce: "Composto organico volatile (COV): qualsiasi composto organico che abbia a 293,15 K una pressione di vapore di 0,01 kPa (= 0,075 mm Hg) o superiore, oppure che abbia una volatilità corrispondente in condizioni particolari di uso". A tal fine sono stati presi in considerazione i valori di pressione di vapore contenuti nella banca-dati ISPESL-ISS. Lo stesso criterio di valutazione è stato applicato ai composti inorganici. A conclusione della suddetta attività è emerso che:

- per i composti inorganici, sono stati presi in considerazione Cianuri, i Fluoruri e il Piombo tetraetile, ai quali corrisponde una pressione di vapore uguale o superiore a 0,01 kPa (= 0,075 mm Hg).

- per i composti organici, sono non volatili tutti gli IPA, i Nitrobenzeni ad esclusione del Nitrobenzene, alcuni tra le classi dei Clorobenzeni e dei Fenoli clorurati, gran parte delle Ammine Aromatiche, tutti i Fitofarmaci, Diossine, Furani e PCBs (gli Idrocarburi pesanti e l'Acrilammide).

In Tabella 4 sono state evidenziate in grigio le specie chimiche identificate a seguito della applicazione delle procedura sopra riportata.

Occorre sottolineare che, nel valutare l'esposizione all'inalazione di vapori, si deve sempre tenere conto anche della presenza di Mercurio nelle matrici ambientali (suolo superficiale, suolo profondo, acque sotterranee) in considerazione delle caratteristiche di pericolosità ambientale e della volatilità di tale inquinante.

I Valori Limite Indoor Industriali (VLin(IND)) sono stati calcolati applicando la procedura di analisi di rischio riportata nel presente manuale in modalità *backward*, per cui:

per effetti cancerogeni
$$VL_{in}(IND) = \frac{TR}{EM \cdot SF}$$

per effetti tossici
$$VL_{in}(IND) = \frac{HQ \cdot RfD}{EM}$$

dove:

- TR [adim.] e HQ [adim.] rappresentano rispettivamente i valori di accettabilità del rischio e dell'indice di pericolo individuale e per essi sono stati assunti i valori pari a 10^{-6} e 1 (paragrafo 4.4);
- SF [mg/kg-giorno]⁻¹ e RfD [mg/kg-giorno] sono rispettivamente i parametri tossicologici delle specie chimiche in esame;
- EM [m³/kg-giorno] rappresenta la portata effettiva di esposizione, ossia la quantità di aria inalata in ambienti confinati per unità di peso corporeo al giorno, per il calcolo di EM si è fatto riferimento a quanto contenuto nel paragrafo 3.4.2 del presente documento. Si precisa che il tasso di inalazione assunto è quello proposto come default nel caso di inalazione indoor. (Bi = 0,9 m³/ora).

E' evidente, dalla analisi delle equazioni sopra riportate, che i Valori Limite così identificati siano validi sia nel caso di inalazione di vapori che nel caso di inalazione di polveri.

In Tabella 4 sono riportati:

- I valori limite stabiliti dal D.M. 26/02/2004.

- I valori limite di soglia – media ponderata nelle 8 ore (TLV/TWA) dell'ACGIH. Nei casi in cui, per un dato composto, in particolare per quelli inorganici, erano presenti più valori, in funzione della forma in cui lo stesso si può presentare, è stato assunto il valore maggiormente conservativo tra quelli disponibili.
- I valori limite derivati dalla procedura di analisi di rischio sanitario-ambientale. In tal caso sono stati identificati due valori, uno stimato tenendo conto degli effetti cancerogeni "VLin(IND) Cancerogeno" e l'altro tenendo conto degli effetti tossici "VLin(IND) Tossico".

Dalla analisi dei dati riportati in Tabella 4 emerge che:

- i "VLin(IND) Cancerogeno" risultano inferiori ai "VLin(IND) Tossico", anche di cinque ordini di grandezza;
- i "VLin(IND) Tossico" risultano, per la maggioranza dei casi, inferiori ai valori limite stabiliti dal D.M. 26/02/2004 e ai (TLV/TWA) dell'ACGIH mediamente di due, tre ordini di grandezza.

S.5 MODALITA' DI MISURA DELLE CONCENTRAZIONI DI INQUINANTI NEGLI AMBIENTI INDOOR

Le due principali norme a cui è possibile fare riferimento riguardo i procedimenti da adottare per determinare la concentrazione degli agenti chimici nell'aria dell'ambiente di lavoro ed i criteri di confronto con i corrispondenti valori limite sono rispettivamente la Norma Europea EN 482:1994 [9] e la Norma Europea EN 689:1995 [10].

In particolare, la Norma Europea EN 482:1994 [9] specifica i requisiti generali di prestazione per i procedimenti per la determinazione della concentrazione di agenti chimici nell'aria dell'ambiente di lavoro. Si applica a tutte le fasi di un procedimento di misurazione, compresi, ove previsti, il trasporto e la conservazione del provino, e ai procedimenti di misurazione che prevedono sia fasi di campionatura e di analisi separate, sia dispositivi a lettura diretta.

La Norma Europea EN 689:1995 [10] fornisce indicazioni per la valutazione della esposizione ad agenti chimici nelle atmosfere dei posti di lavoro. Essa descrive una strategia per confrontare l'esposizione per inalazione degli addetti con i rispettivi valori limite per agenti chimici nel posto di lavoro e la strategia di misurazione.

S.5.1. Tecniche di monitoraggio dell'aria

Valutazioni preliminari

Nella scelta delle tecniche più appropriate di monitoraggio dell'aria è necessario compiere alcune valutazioni preliminari che riguardano in particolare: lo scopo del monitoraggio, l'identificazione

dei contaminanti presenti, la durata e la frequenza del campionamento, l'adeguatezza dei limiti di rilevabilità dei metodi di campionamento/analisi.

Scopo del monitoraggio

Prima di dare l'avvio ad una campagna di monitoraggio è necessario definire gli scopi dello stesso; questi influenzeranno sia i tempi che le metodiche di campionamento ed analisi.

Se lo scopo della campagna è quello di individuare hot spots di contaminazione, che in determinate condizioni possono dare origine a fenomeni di esposizione acuta, allora è possibile procedere utilizzando strumentazione portatile o altri sistemi di campionamento ed analisi che forniscano risposte in tempi brevi. Se invece si vuole condurre uno studio della qualità dell'aria finalizzato ad una valutazione del rischio legato ad una esposizione cronica a basse concentrazioni di COV, allora è necessario procedere a campionamenti mediati e tarati sul tempo in cui il potenziale bersaglio della contaminazione soggiorna o ha soggiornato negli ambienti inquinati. A tal fine sono da evitare campionamenti istantanei o di breve durata che non garantiscono una corretta rappresentatività dell'esposizione; si potrà fare ricorso invece a campionatori personali, sia passivi che attivi. Infine se dai primi accertamenti con strumentazione portatile non si evince una concentrazione elevata di COV, ma vi è egualmente il sospetto della presenza di elevate concentrazioni degli stessi (evento subacuto), si può procedere a campionamenti mediati nel breve periodo, utilizzando strumentazione attiva, che possa prelevare in breve tempo quantitativi significativi di COV.

Identificazione dei contaminanti di interesse.

La lista dei contaminanti da ricercare nell'ambito del monitoraggio dovrebbe includere: composti identificati durante studi preliminari della qualità dell'aria, composti ritrovati in altre matrici ambientali quali terreno, acque di falda, *soil gas*, composti associati alle attività svolte nel sito, composti che sono costituenti noti della contaminazione caratteristica del sito (es. componenti del petrolio), prodotti della degradazione dei composti suddetti.

Durata e frequenza del monitoraggio.

La durata e la frequenza del campionamento devono essere definite in funzione degli scopi dell'indagine, a seconda cioè che si intenda valutare un'esposizione acuta, o un'esposizione di lungo termine.

E' inoltre opportuno valutare come le concentrazioni dei contaminanti nell'aria indoor possono essere influenzate da fattori che variano su base giornaliera o stagionale. La variazione delle condizioni meteorologiche ad esempio (temperatura, pressione, condizioni di vento, umidità etc.) può influenzare il tasso di diffusione e volatilizzazione dei contaminanti. Le fluttuazioni giornaliere

o stagionali dei parametri metereologici possono inoltre indurre modificazioni nelle condizioni di utilizzo del sito (ad esempio nell'aerazione degli edifici), determinando così, indirettamente, variazioni delle concentrazioni di contaminanti nell'aria. La durata e la frequenza dei campionamenti dovrebbero dunque tenere conto di qualsiasi evento che si ripete ciclicamente nel tempo e che influenza le concentrazioni di COV nell'aria.

Limiti di rilevabilità.

I limiti di rilevabilità dei metodi di campionamento ed analisi prescelti dovrebbero essere almeno altrettanto bassi dei valori obiettivo definiti per la qualità dell'aria, siano essi limiti di esposizione professionale o valori soglia calcolati mediante l'applicazione della procedura di analisi di rischio. Dalle considerazioni suddette discende che i valori obiettivo per la qualità dell'aria dovrebbero essere definiti già in fase di pianificazione delle attività di monitoraggio.

I metodi di monitoraggio della qualità dell'aria possono essere distinti, in funzione della complessità e sensibilità degli stessi, in due macrocategorie: i metodi da campo, che possono fornire una quantificazione in tempo reale dei COV presenti, ed i metodi che prevedono la cattura dei composti, in appositi contenitori (campionamento diretto) o in un sistema ad- o as-sorbente (campionamento indiretto), e la successiva analisi in laboratorio.

Le tecniche di monitoraggio dell'aria si possono differenziare inoltre in attive e passive. I campionamenti attivi necessitano di un mezzo, che può essere una pompa o una siringa, che forzi l'aria a passare attraverso un sistema ad- o as-sorbente o incameri l'aria all'interno di un contenitore. I campionamenti passivi di COV si realizzano, invece, sfruttando l'energia cinetica delle molecole di gas e la loro capacità di diffondere all'interno di mezzi ad- o as- sorbenti o di contenitori. In tabella 5 è riportata una lista indicativa di metodi che possono essere utilizzati per la ricerca dei COV, in funzione delle tecniche di campionamento ed analisi prescelte e della tipologia di contaminanti da ricercare.

S.5.2 Metodi da campo

Metodi di screening

In metodi di screening prevedono l'utilizzo di strumenti automatici da campo, in grado di fornire una quantificazione dei COV in tempi rapidi, attraverso misure istantanee, o mediate nel breve periodo, mediante l'applicazione di algoritmi,.

Tali metodi possono essere utilizzati per indagini preliminari (indagini di screening) volte ad individuare hot spots di contaminazione o a tracciare il percorso dei contaminanti dalla sorgente al

punto di esposizione. A causa del limite di rilevabilità elevato non possono essere utilizzati invece per escludere la presenza di contaminazione in un determinato ambiente. Gli strumenti con lettura diretta sono costituiti essenzialmente da: una pompa di aspirazione dell'aria, un sistema di ionizzazione e da un sensore elettrico, che misura la corrente ionica. Gli strumenti più utilizzati sono i seguenti:

Detector a ionizzazione di fiamma (FID): una fiamma bruciando i composti presenti nell'aria sviluppa una corrente ionica, sono chiamati genericamente Analizzatori di Vapori Organici;

Detector a fotoionizzazione (PID): i composti organici sono ionizzati tramite la radiazione UV prodotta da una lampada.

Questo tipo di strumentazione, non possedendo sistemi separativi tra le varie sostanze, fornisce una risposta del tutto a-specifica. Non possono essere utilizzati, dunque, né per discriminare la presenza di una singola sostanza, né per stilare una lista dei contaminanti da ricercare nell'ambito di successivi approfondimenti.

I limiti di rilevabilità sono dell'ordine delle parti per milione (ppm). Ciascun tipo di detector è più sensibile a certe sostanze: il FID risulta più sensibile a composti idrocarburici e meno a composti organici in alto stato di ossidazione con presenza di eteroatomi quali ossigeno e soprattutto alogeni, il PID aumenta la sua sensibilità con composti ad elevato grado di saturazione.

Dei due strumenti il più utilizzato è il PID, in quanto non necessita, per il suo funzionamento, di gas ausiliari (idrogeno ed aria), indispensabili invece per il mantenimento della fiamma nel FID. La taratura degli strumenti avviene mediante atmosfere a titolo noto di COV, preparate con miscele mono o multi-componente.

Sia il FID che il PID sono quindi da utilizzare per il solo scopo di screening o conoscitivo in quanto presentano una risposta insufficiente per miscele complesse formate da sostanze organiche con proprietà chimico-fisiche diverse.

Fra i metodi di screening si possono annoverare anche metodi indiretti da campo, quali le fiale colorimetriche (ad esempio la fiala Draeger). Ciascuna fiala è costruita per rilevare la presenza, in elevate concentrazioni, di un composto specifico. L'aria è campionata mediante una siringa manuale a volume noto, compreso tra i 50 e i 100 ml e la presenza del composto è rivelata dal cambiamento di colorazione del substrato adsorbente. La concentrazione dei composti ritrovati si legge solitamente su di una scala riportata sulla fiala. Questi strumenti trovano un miglior uso nell'igiene industriale; il loro utilizzo in monitoraggi di contaminazione ambientale andrebbe evitato, a causa della scarsa precisione nel campionamento (manuale) e nella lettura della risposta e dell'elevato limite di rilevabilità.

Metodi analitici da campo

I metodi analitici da campo prevedono l'utilizzo di un sistema separativo cromatografico portatile, associato a strumenti di rilevazione automatica quali il PID o il FID. Tali metodi consentono dunque di discriminare la presenza dei singoli contaminanti senza ricorrere ad analisi di laboratorio. Come sistemi separativi possono essere utilizzati micro-gascromatografi (μ GC) trasportabili che consentono di eseguire analisi in pochi minuti, ottenendo nel contempo una buona separazione fra i COV. Fra i detector, il più utilizzato è il rivelatore a term conducibilità (TCD), che come il PID, non necessita di gas ausiliari per il suo funzionamento, e presenta inoltre una maggiore universalità di risposta. In alternativa è possibile utilizzare il detector a cattura di elettroni (ECD), caratterizzato da un'elevata sensibilità per le sostanze alogenate, il cui trasporto necessita però dell'autorizzazione del Prefetto, in quanto contiene una sorgente radioattiva.

Tutti i gascromatografi (GC) hanno la necessità di un gas di trasporto (carrier), che permetta la separazione, a tal fine si utilizzano elio o azoto, trasportati in piccole bombole.

Il limite di rilevabilità associato a questi metodi, nel caso d'introduzione diretta dell'aria, è dell'ordine del ppm. Al fine di raggiungere limiti più bassi è possibile inserire, a monte dell'iniettore, un sistema di preconcentrazione che consenta, attraverso il passaggio di un più alto volume di aria, la cattura di un più elevato quantitativo di COV. L'aria è campionata automaticamente per un certo tempo, che può variare dal minuto a qualche decina di minuti, tramite una siringa o una pompa, e fatta passare attraverso una trappola, costituita da carbone grafitato o resine sintetiche come il tenax® o da letti misti dei due suddetti substrati. Successivamente tramite un flash termico i COV intrappolati, sono trasferiti all'interno del gas cromatografo. La trappola per aumentare l'efficacia dell'adsorbimento può essere raffreddata con un sistema Peltier. Il sistema di preconcentrazione consente di abbassare i limiti di rilevabilità di tre quattro ordini di grandezza. L'analisi quantitativa richiede un'accurata taratura, utilizzando atmosfere a titolo noto dei diversi composti.

L'analisi mediante strumenti analitici da campo, nonostante l'elevata sensibilità, è in genere considerata una misura di screening, in quanto non è possibile ottenere la conferma definitiva della presenza di un composto mediante spettrometria di massa, né è possibile garantire un controllo di qualità delle procedure seguite, di livello paragonabile a quello di un laboratorio di analisi.

Per evitare questi inconvenienti si possono utilizzare GC con abbinato, come detector, un sistema di analisi di massa, che consenta tramite la frammentazione del composto di ottenere un'impronta digitale dello stesso (spettri di massa). I costi di questi strumenti risultano tuttavia ancora molto elevati il cui ammortamento non è giustificato per singoli interventi in campo. In generale, si ritiene che per analisi ambientali accurate, l'utilizzo di tali strumenti sia sconsigliabile.

S.5.3 Metodi di campionamento diretto

Il campionamento diretto prevede che l'aria sia immagazzinata in contenitori, opportunamente predisposti, senza subire alcun trattamento.

Tra i contenitori nei quali immagazzinare l'aria si possono annoverare: pipettoni in vetro a due vie, bottiglie in vetro, sacche in differenti materiali plastici (tedlar, nalofan, etc.), canister.

Il costo dei metodi di campionamento diretto, eccezione fatta per i canister, è in genere contenuto.

Campionamento mediante pipettoni a due vie, bottiglie e sacche.

Il campionamento con pipettoni a due vie e bottiglie in vetro consiste semplicemente nell'aprire il contenitore, lasciandolo in contatto con l'atmosfera da campionare, per pochi minuti, si avrà una diffusione dell'aria oggetto di campionamento all'interno del contenitore. E' possibile eseguire anche campionamenti mediati nel tempo, riempiendo la bottiglia di elio ed inserendo un capillare tarato all'ingresso della stessa; l'elio più leggero dell'aria lascerà posto a quest'ultima all'interno della bottiglia in un tempo ben definito, che è funzione del diametro del capillare. Pipettoni a due vie e bottiglie, dopo la pulizia, sono abitualmente conservati, chiusi, in atmosfera inerte.

Altri contenitori per il campionamento diretto dell'aria sono le sacche in materiale plastico. Le sacche possono avere una capacità variabile da poche centinaia di millilitri fino a qualche decina di litri. Il campionamento mediante sacche richiede l'utilizzo di pompe (campionamento attivo). E' buona abitudine non riutilizzare le sacche per evitare qualsiasi possibilità che i contaminanti assorbiti alla parete della sacca durante un primo campionamento, vengano rilasciati, contaminando campioni prelevati successivamente (effetto memoria). L'effetto memoria tuttavia può riguardare anche il passaggio dell'aria attraverso il sistema di pompaggio. Per evitare questo inconveniente si possono utilizzare polmoni rigidi a due vie: ad una via è applicato l'ingresso della sacca in plastica, all'altra via è applicata la pompa; quest'ultima tenderà a formare il vuoto all'interno del polmone e quindi a richiamare l'aria all'interno della sacca; in questo modo si evita il passaggio dell'aria da campionare attraverso la pompa. Sistemi simili sono utilizzati per il campionamento dell'aria da sottoporre all'analisi olfattometrica.

I metodi di campionamento sino ad ora esaminati presentano inconvenienti legati alla non perfetta tenuta delle valvole o dei rubinetti di chiusura, alla parziale permeabilità dei contenitori in materiale plastico, alla presenza di siti chimicamente attivi. Tali contenitori risultano dunque scarsamente affidabili se si vuole conservare il campione per tempi medio-lunghi (giorni o settimane), o se si ricercano sostanze in basse concentrazioni o che presentano un'elevata reattività, come tioli ed

ammine. Il campionamento mediante canister ha parzialmente risolto alcuni dei problemi sopra elencati. In generale, questi metodi presentano una estrema facilità di campionamento ed una discreta economicità, ma, in considerazione delle suddette difficoltà di conservazione dei campioni e dell'effetto memoria, sono da sconsigliare per analisi ambientali accurate.

Campionamento mediante canister.

I canister sono contenitori in acciaio inox con volume variabile da 400ml a 30l, sottoposti a processo di elettropassivazione, per ridurre la presenza di siti polari attivi e successivamente ulteriormente inertizzati mediante il ricoprimento della superficie interna del contenitore con uno strato sottile, chimicamente legato, di silice. I canister prima di ogni campagna di monitoraggio devono essere puliti mediante cicli di riempimento a caldo con azoto od aria ultrapura e svuotamento tramite pompa turbomolecolare. Ciascun canister prima dello svuotamento finale è testato per verificare che non vi siano presenti analiti di interesse, in concentrazioni superiori al limite di rivelabilità. Il canister, posto sottovuoto a pressioni inferiori a 100mtorr, è pronto per il campionamento, che può essere istantaneo o mediato. Il campionamento istantaneo si esegue semplicemente mediante apertura della valvola posta a chiusura del canister e riequilibrio tra il vuoto interno e la pressione esterna. Il campionamento mediato si realizza applicando in corrispondenza dell'apertura del canister un orifizio tarato. La durata del campionamento può variare da mezz'ora a 24 ore, in funzione della sezione dell'orifizio e al volume del canister. E' possibile eseguire campionamenti a distanza, ossia senza la presenza di un operatore applicando al canister un'elettrovalvola comandata da remoto, ciò è particolarmente utile per quei fenomeni transienti di breve durata. I campioni contenenti i più comuni COV possono essere conservati per più giorni senza significative perdite nei recuperi. Prove sperimentali portano a ritenere che non vi sia una significativa diminuzione delle concentrazioni sino a circa 30 giorni dal campionamento.

In generale, il campionamento mediante canister è da preferire per l'esecuzione di indagini ambientali in quanto, pur presentando un elevato costo e la necessità di idonee attrezzature per la pulizia, hanno l'indubbio vantaggio di poter conservare il campione per alcune settimane, di eseguire campionamenti di breve durata e/o nell'arco della giornata; possono essere comandati a distanza tramite un'elettrovalvola e in laboratorio possono essere inseriti direttamente nel sistema di determinazione analitica senza operare alcuna preparazione.

S.5.3.1 Analisi dei campioni prelevati con metodi di campionamento diretto.

Le analisi dei campioni d'aria condotte per iniezione diretta, tramite loop in gascromatografia, sono caratterizzate da un limite di rilevabilità, per i singoli composti, superiore alle ppm. Utilizzando

sistemi di preconcentrazione, come il microscale purge & trap, descritto nelle metodiche EPA TO 14 ed EPA TO 15, si possono raggiungere limiti di rilevabilità inferiori a 0.1 ppb.

Il detector maggiormente utilizzato per le analisi è lo spettrometro di massa, anche se per particolari esigenze (analisi dei composti alogenati) possono essere utili detector a cattura di elettroni, o per l'analisi di composti fosforati od azotati il rilevatore termoionico NPD.

S.5.4 Metodi di campionamento indiretto.

I metodi di campionamento indiretto prevedono la cattura delle sostanze volatili o semivolatili in un sistema ad- o as-sorbente. Il mezzo ad- o as-sorbente può essere costituito da un supporto solido o liquido o da un supporto solido impregnato di reagente. In molti casi il campionamento indiretto è preferibile, per economicità nell'intervento e per praticità nella conservazione del campione, al campionamento diretto. Il campionamento può essere di tipo attivo o passivo.

Campionamento attivo mediante tubi adsorbenti.

Al fine di abbreviare il tempo di campionamento il passaggio dell'aria attraverso il sistema ad-assorbente è regolato attraverso l'utilizzo di una pompa. I sistemi ad- o as-sorbenti sono in genere costituiti da tubi riempiti di materiale adsorbente o da gorgogliatori. Il flusso di campionamento deve essere definito in funzione del tipo di supporto utilizzato ed in particolare del tempo di contatto tra l'aria e l'adsorbente, e varia solitamente tra i 0.2 l/min e 1.0 l/min. Il volume da campionare deve essere stabilito sulla base del tipo e della quantità dell'adsorbente utilizzato e delle sostanze da ricercare. In generale la sensibilità del metodo aumenta all'aumentare del volume campionato, facendo attenzione a non superare il volume di saturazione o volume di "breakthrough". Il volume di "breakthrough" è definito come "il volume di un'atmosfera nota che può essere fatto passare attraverso l'adsorbente, prima che la concentrazione nel vapore che eluisce dall'adsorbente raggiunga il 5% della concentrazione di prova applicata." (UNI EN 1076). Un esempio di breakthrough si ha quando il sistema ad-assorbente viene saturato dai COV per cui ulteriori quantità di sostanze volatili che attraversano il mezzo di campionamento non possono essere catturate.

Al termine del campionamento i campioni sono trasportati in laboratorio per il desorbimento dei COV dal supporto e la successiva analisi in GC. Nella scelta dei supporti da usare è opportuno tenere in considerazione, oltre alle caratteristiche chimico fisiche dei composti da ricercare, anche i metodi scelti per il desorbimento e per l'analisi dei composti stessi. In particolare, prima dell'analisi si può procedere al trattamento del campione mediante desorbimento chimico, ossia attraverso l'uso

di solventi come solfuro di carbonio, metanolo, cloruro di metilene, oppure mediante desorbimento termico. Per la cattura di composti affini al carbone, ad esempio, si utilizzerà il carbone attivo se si intende procedere al desorbimento chimico ed il carbone grafitato se si intende procedere al desorbimento termico.

Il campionamento indiretto prevede che il sistema adsorbente sia differenziato in due settori, denominati settore di testa e settore di coda. Per la verifica di un corretto campionamento, è opportuno analizzare entrambi i settori: se il settore di coda contiene un quantitativo del composto ricercato superiore al 5% di quanto ritrovato nel settore di testa, si è verificato un fenomeno di breakthrough. Questa metodologia può essere adottata, in alternativa al canister che presenta costi più elevati, purchè vengano osservate le suddette precauzioni.

Campionamento passivo.

Quando si vogliono eseguire dei campionamenti prolungati nel tempo, giorni o settimane, o quando le concentrazioni di COV sono elevate, superiori alle ppm, si può procedere al campionamento indiretto passivo. In questo caso le sostanze sono catturate per diffusione molecolare dell'aria all'interno del campionatore (legge di Fick). Ogni produttore definisce una portata nominale di campionamento per ciascun composto campionabile, necessaria per esprimere il risultato in concentrazione, che in genere è funzione della temperatura atmosferica. Qualora non fosse definito tale parametro per particolari composti, si può utilizzare quello di sostanze analoghe. Campionatori di forma diversa sono caratterizzati da portate differenti, in commercio esistono campionatori a simmetria anulare, radiale, planare ed assiale. Tale metodologia si ritiene, in generale, applicabile a campionamenti ambientali.

APPENDICE S

Intrusione di vapori nei luoghi di lavoro

Tecniche di campionamento	Tecniche analitiche	Sostanze campionabili/analizzabili	Limite di rivelabilità	Vantaggi	Svantaggi
Misure dirette	FID	Idrocarburi	ppm	Detector universale, risposta simile per gli idrocarburi con lo stesso numero di atomi di carbonio ed idrogeno	Scarsa risposta per sostanze alogenate; necessità di H ₂ come combustibile, risposta non selettiva
Misure dirette	PID	Sostanze fotoionizzabili	ppm	Elevata sensibilità per specie aromatiche o insature, non necessità di gas per il suo funzionamento	Risposta non selettiva, differente risposta a sostanze differenti, scarsa risposta ad alcune sostanze.
Misure dirette	microGC, GC portatile	Tutte le sostanze organiche volatili	ppm ppb con preconcentratore	Possibilità di risposta selettiva, uso di differenti detector (più comune TCD). Tempi di risposta di alcuni minuti.	necessità di accurata taratura dello strumento, costi elevati, poca maneggevolezza, necessità di gas per il suo funzionamento. Usualmente considerato metodo di screening se non si usa MS come detector
Fiale Colorimetriche	Analisi colorimetrica su scala graduata		ppm o superiore	Praticità ed economicità, specificità nella risposta	Elevato limite di rilevabilità, necessità di possedere fiale differenti per sostanze diverse
Sacche in tedlar	GC	La maggior parte delle sostanze organiche volatili	Funzione della tecnica analitica anche ppb	Economicità del mezzo di campionamento	Difficile conservazione del campione, presenza di siti attivi di campionamento, possibilità di effetto memoria
Canister	GC	La maggior parte delle sostanze organiche volatili e semivolatili	Funzione della tecnica analitica ppb o frazione di ppb	Possibilità di conservare il campione per alcune settimane, assenza di effetto memoria	Elevato costo del campionatore, necessità di avere un laboratorio attrezzato per l'analisi e pulizia
Fiale adsorbenti attive	GC/HPLC	La maggior parte delle sostanze organiche volatili e semivolatili	Funzione della tecnica analitica ppb o frazione di ppb	Possibilità di conservare il campione per alcune settimane, economicità e praticità del campionatore	Specificità del mezzo adsorbente ad alcune classi di sostanze, necessarie differenti tecniche di analisi a seconda del supporto, rischio breakthrough
Campionatori adsorbenti passivi	GC/HPLC	La maggior parte delle sostanze organiche volatili e semivolatili		Economicità del mezzo, possibilità di campionamenti per lunghi periodi	Specificità del mezzo adsorbente ad alcune classi di sostanze, differenti tecniche di analisi, soggette a breakthrough? ed a retrodiffusione, interferenza tra composti e con elevata umidità
Gorgogliatori	GC/HPLC/ colorimetria	Classi specifiche di sostanze	Funzione della tecnica analitica	Economicità del mezzo	Specificità del mezzo adsorbente ad alcune classi di sostanze, differenti tecniche di analisi, poca maneggevolezza

S.5.5 Metodi Analitici da Laboratorio

Una volta campionata l'aria è necessario esaminare il contenuto dei campioni, è scontato osservare che a metodi diversi di campionamento possono essere associati sistemi e tecniche analitiche diverse, così come sostanze differenti richiedono tecniche differenti di campionamento ed analisi.

Tuttavia è possibile affermare che la maggior parte delle sostanze organiche volatili possono essere esaminate e discriminate tramite l'uso di tecniche cromatografiche e in particolar modo mediante la gascromatografia (GC) e la cromatografia liquida ad alta prestazione (HPLC), a queste tecniche separative possono essere associati differenti detector.

La GC prevede che l'analita sia trasformato in vapore e questo sia eluito attraverso una colonna, in genere di sezione capillare, dove la fase stazionaria è un solido o un liquido chimicamente legato e la fase mobile un gas, spesso elio o azoto.

Nella HPLC la fase mobile è un liquido apolare o polare, la fase stazionaria è costituita da particelle di granulometria ben definita (pochi micron) impaccate in una colonna di lunghezza variabile. Nella cromatografia a fase diretta la fase mobile è apolare e la fase stazionaria polare, usualmente silica, nella cromatografia a fase inversa la fase mobile è polare (metanolo, acetonitrile, acqua) e la fase stazionaria è apolare (C8, C18?) chimicamente legata a particelle di silica.

I principali detector per gascromatografia, già introdotti nei precedenti paragrafi, sono di seguito brevemente presentati:

- Detector a ionizzazione di fiamma (FID): è un detector quasi universale, perché risponde alla maggior parte dei composti organici. La sua risposta è però aspecifica e le sostanze possono essere discriminate solo in base ai tempi di ritenzione della colonna gascromatografica. E' quindi soprattutto utile nelle analisi di routine. Il principio del suo funzionamento è basato sull'effetto dell'aumento della corrente ionica che si produce in una fiamma quando in essa brucia una sostanza organica, la corrente ionica è registrata in continuo da un elettrodo. La fiamma è mantenuta costantemente accesa mediante un flusso di aria ed idrogeno. Il detector è meno sensibile a sostanze che sopprimono la corrente ionica, ad esempio le sostanze organiche con un elevato grado di ossidazione o quelle che presentano un elevato numero di sostituzioni con alogeni (es. tetracloruro di carbonio). Nel caso l'identificazione della sostanza sia incerta, a causa della coeluizione con altri composti, si può tentare di discriminare la presenza usando una colonna cromatografia con diversa polarità (dual column confirmation) o si può ottenere una conferma definitiva utilizzando il detector di massa.
- Detector a fotoionizzazione (PID): L'analita in uscita dalla colonna gascromatografica è investito da una sorgente di radiazioni UV che produce la ionizzazione selettiva delle molecole di gas, la corrente ionica è dunque registrata da un elettrodo. E' possibile differenziare sostanze

aromatiche o con doppi legami coniugati, che possiedono energie di ionizzazione più basse, da sostanze alifatiche, che possiedono energie di ionizzazioni più elevate e sono perciò meno ionizzabili o addirittura non ionizzabili. Il PID non necessita di gas ausiliari, anche se spesso si usa un gas di make up, in genere costituito da azoto. E' possibile utilizzare in serie il PID a monte del FID, dal momento che il primo non è distruttivo.

- Detector a cattura elettronica (ECD): il detector è costituito da una sorgente radioattiva, in genere nichel-63, che emette costantemente una radiazione β (elettroni). Nel momento in cui una sostanza con un'alta affinità elettronica attraversa il fascio radioattivo, si ha una riduzione della corrente di fondo registrata da un apposito sensore. Il detector risulta molto sensibile a solventi alogenati e PCB, e per nulla sensibili ad idrocarburi non sostituiti.
- Detector a conducibilità termica (TCD): si basa sulla variazione di capacità termica che si ha quando il gas di trasporto, solitamente elio o idrogeno, o la sostanza organica da analizzare attraversano un termistore. La conducibilità termica dell'elio o dell'idrogeno è infatti circa 6-10 volte superiore a quella di qualsiasi sostanza organica. Il segnale elettrico che si genera è dato dalla differenza di conducibilità tra il gas di trasporto cromatografico e la sostanza organica da analizzare. I vantaggi di questo detector sono il fatto di essere completamente non distruttivo e quindi di poter essere usato in serie con altri detector e l'elevata linearità di risposta. Nell'ultimo decennio sono stati immessi in commercio microTCD, che consentono di superare il limite della bassa sensibilità. Questo detector può essere utilizzato, associato a colonne a setacci molecolari, per la determinazione di gas inorganici come l'anidride carbonica o il monossido di carbonio,.
- Detector per azoto e fosforo (NPD): detto anche rivelatore termoionico, è selettivo per composti contenenti azoto e fosforo. Il funzionamento del detector è simile a quello simile al FID, la differenza più sostanziale consiste nel materiale, ossia il silicato di rubidio, con cui è costruito l'elettrodo per la misura della corrente ionica.
- Detector a Spettrometria di Massa (MS): è decisamente il detector che consente la più elevata specificità, in quanto consente la determinazione qualitativa con il più alto grado di sicurezza. La spettrometria di massa più utilizzata è quella che produce la frammentazione dell'analita mediante impatto elettronico. Successivamente i frammenti della sostanza che possiedono una carica positiva ($M^{\bullet+}$) sono analizzati tramite diverse tecniche separative: tempo di volo (TOF), campo quadrupolare, trappola ionica. Ogni sostanza possiede un proprio profilo (pattern) di frammentazione che rende quasi univoca la qualificazione della sostanza. Il pattern di frammentazione può essere confrontato con quello presente in librerie internazionali, che facilitano il riconoscimento della sostanza. Naturalmente l'analisi quantitativa si esegue

mediante il confronto con standard a concentrazione nota. L'inconveniente di questa tecnica è il non elevato grado di linearità.

Per quanto riguarda HPLC i due rivelatori maggiormente utilizzati nell'analisi di composti organici volatili o semivolatili sono:

- I rivelatori ad adsorbanza visibile e ultravioletta, quelli più in uso sono i modelli a serie di diodi (DAD) che consentono di acquisire un intero spettro UV-Visibile della sostanza in uscita dalla colonna in tempi molto rapidi, prossimi al secondo. Si ottiene un dato spettrale completo che favorisce l'identificazione della sostanza.
- I rivelatori a fluorescenza (spettrofluorimetri): le sostanze in uscita dalla colonna colpite da una radiazione elettromagnetica incidente, emettono una radiazione luminosa, che è raccolta da un rivelatore fotoelettrico posto di solito a 90° rispetto al raggio d'eccitazione. Non tutte le sostanze fluorescono, la tecnica risulta molto sensibile per gli idrocarburi policiclici aromatici (IPA). Alcuni fluorimetri consentono la scansione spettrale sia in eccitazione che in emissione.

Si raccomanda sempre l'utilizzo di un rivelatore di massa, in presenza di miscele complesse, sia in una prima fase qualitativa e sia per una conferma di quanto rilevato in presenza.

BIBLIOGRAFIA

- Weinberg N., Sager S., Lowenbach B., Clarkson R. (2006), "Comparing State Vapor Intrusion Programs: Are we All Headed Down the Same Path?", Risk Policy Report, www.insideEPA.com, April 11, 2006, pp 15-18
- New York State Department of Health (2005), "Draft Vapor Intrusion Guidance".
- Connecticut Department of Environmental Protection (2003) "Remediation Standard Regulation Volatilization Criteria".
- Pennsylvania Department of Environmental Protection (2004) "Vapor Intrusion into Buildings from Groundwater and Soil Under Act 2 Statewide Health Standard".
- CalEPA (2005), "Guidance for the Evaluation and Mitigation of Subsurface Vapor Intrusion to Indoor Air" Department of Toxic Substances Control, California Environmental Protection Agency, USA.
- Colorado Department of Public Health & Environment (2004), "Indoor Air Guidance".
- Connecticut Department of Environmental Protection (2003), "Remediation Standard Regulation Volatilization Criteria".
- New Jersey Department of Environmental Protection (2005), "Final Vapor Intrusion Guidance".
- Johnson, Ettinger (1991), "Heuristic model for predicting the intrusion rate of contaminant vapors into building", Environmental Science & technology, 25 (8).
- AIDII 2004 "Giornale degli Igienisti Industriali" Volume 29 n. 3 Luglio 2004.
- D.M. 26/02/2004 "Definizione di una prima lista di valori limite indicativi di esposizione professionale agli agenti chimici".
- Direttiva 2000/39/CE: "Direttiva della Commissione, dell'8 giugno 2000, relativa alla messa a punto di un primo elenco di valori limite indicativi in applicazione della direttiva 98/24/CE del Consiglio sulla protezione dei lavoratori contro i rischi derivanti dall'esposizione ad agenti chimici sul luogo di lavoro".
- AIDII 2006 "Giornale degli Igienisti Industriali – Valori limite di soglia Indici biologici di esposizione ACGIH 2006 e Valori limite di soglia UE" AIDII, Ottobre 2006.
- Norma Europea EN 482:1994 "Atmosfera nell'ambiente di lavoro – Requisiti generali per le prestazioni dei procedimenti di misura degli agenti chimici".
- Norma EN 689:1995 "Atmosfera nell'ambiente di lavoro – Guida alla valutazione dell'esposizione per inalazione a composti chimici ai fini del confronto con i valori limite e strategie di misurazione".
- Linee Guida 494 n. 2 "Linee guida per la tutela e la promozione della salute negli ambienti confinati" Gazzetta Ufficiale Supplemento Ordinario n. 276 del 27/11/2001.
- Norma UNI EN 1231:1999 "Sistemi di misurazione di breve durata con tubo di rivelazione"
- Norma UNI EN 1232:1999 "Pompe per il campionamento personale di ambienti chimici"
- Norma UNI EN 1076:1999 "tubi di assorbimento mediante pompaggio per la determinazione di gas e vapori"
- Coccheo V., Boaretto C, Sacco P. (1996) "High uptake rate radial diffusive sampler suitable for both solvent and thermal desorption, Am. Industrial Hygienist Assoc. J. 1996; 57:897-904.

- Departement Of Environmental Protection of Massachusetts (2002)“Indoor Air Sampling and Evaluation Guide”.
- EPA (1999)“Compendium Method TO-15: Determination Of Volatile Organic Compounds (VOCs) In Air Collected In Specially-Prepared Canisters And Analyzed By Gas Chromatography/ Mass Spectrometry (GC/MS)” U.S. Environmental Protection Agency.

Tabella 3 (1/3)- TVL-TWA e TLV-STEEL dell'ACGIH e valori limite del D.M. 26/02/2004 per le sostanze elencate nel D.Lgs. 152/06

Specie chimiche	Numero CAS	D.M. 26/02/2004		Valori limite di soglia ACGIH (2006)	
		8 ore [mg/mc]	Breve termine [mg/mc]	TWA [mg/mc]	STEEL [mg/mc]
Composti inorganici					
Alluminio e composti (come Al)	7429-90-5	-	-	-	-
<i>metallo, polveri</i>		-	-	10	-
<i>polveri piroforiche</i>		-	-	5	-
<i>Sali solubili</i>		-	-	2	-
<i>alchili (NOS)</i>		-	-	2	-
Antimonio e composti (come Sb)	7440-36-0	-	-	0,5	-
<i>Antimonio triossido, produzione</i>	1309-64-4	-	-	-	-
Argento metallo	7440-22-4	0,1	-	0,1	-
<i>Argento Sali solubili</i>	-	-	-	0,01	-
Arsenico e composti inorganici (come As)	7440-38-2	-	-	0,01	-
Berillio e composti (come Be)	7440-41-7	-	-	0,02	0,01
Boro	7440-42-8	-	-	-	-
<i>Boarati, composti inorganici</i>	1330-43-4; 1303-96-4; 10043-35-3; 12179-04-3	-	-	2	6
Cadmio composti (come Cd)	7440-43-9	-	-	0,002	-
<i>Cianuri (liberi)</i>	57-12-5	-	-	-	-
Cobalto e composti inorganici (come Co)	7440-48-4	-	-	0,02	-
<i>Cobalto carbonile (come Co)</i>	10210-68-1	-	-	0,1	-
<i>Cobalto idrocarbonile (come Co)</i>	16842-03-8	-	-	0,1	-
Cromo totale	024-017-00-8 ⁽¹⁾	-	-	-	-
<i>Cromo metallo e composti inorganici (come Cr)</i>	7440-47-3	-	-	-	-
<i>Cromo metallo e Cromo III</i>	-	-	-	0,5	-
<i>Cromato di calcio (come Cr)</i>	13765-19-0	-	-	0,001	-
<i>Cromato di piombo (come Cr)</i>	7758-97-6	-	-	0,012	-
<i>Cromato di stronzio (come Cr)</i>	7789-06-2	-	-	0,0005	-
<i>Cromati di zinco (come Cr)</i>	13530-65-9; 11103-86-9; 37300-25-5	-	-	0,01	-
<i>Cromite (*) (come Cr)</i>	-	-	-	0,05	-
Cromo VI	18540-29-9 ⁽⁷⁾	-	-	-	-
<i>Cromo VI (composti insolubili)</i>		-	-	0,01	-
<i>Cromo VI (composti solubili in acqua)</i>		-	-	0,05	-
Ferro	7439-89-6	-	-	-	-
<i>Ferro, Sali solubili (come Fe)</i>		-	-	1	-
<i>Ferro dicitlopentadienile</i>	102-54-5	-	-	10	-
<i>Ferro pentacarbonile (come Fe)</i>	13463-40-6	-	-	0,23	-
<i>Ferrovandio, polvere</i>	12604-58-9	-	-	1	-
Fluoruri (come F)	-	2,5	-	2,5	-
<i>Fluoruro di carbonile</i>	353-50-4	-	-	5,4	13
<i>Fluoruro di perclorite</i>	7616-94-6	-	-	13	25
<i>Fluoruro di solforile</i>	2699-79-8	-	-	21	42
<i>Fluoruro di vinile</i>	75-02-5	-	-	1,9	-
<i>Fluoruro di vinilidene</i>	75-38-7	-	-	1309	-
Manganese elemento e composti inorganici (come Mn)	7439-96-5	-	-	0,2	-
<i>Manganese ciclopentadienil tricarbonile (come Mn)</i>	12079-65-1	-	-	0,1	-
<i>Manganese 2-metilciclopentadienil tricarbonile (come Mn)</i>	12108-13-3	-	-	0,2	-
Mercurio (come Hg)	7439-97-6	-	-	-	-
<i>Mercurio alchili</i>		-	-	0,01	0,03
<i>Mercurio anili</i>		-	-	0,1	-
<i>Mercurio elemento e forme inorganiche</i>		-	-	0,025	-
Nichel	7440-02-0	-	-	-	-
<i>Nichel, elemento</i>		-	-	1,5	-
<i>Nichel, composti inorganici insolubili</i>		-	-	0,2	-
<i>Nichel, composti inorganici solubili</i>		-	-	0,1	-
<i>Nichel carbonile</i>	13463-39-3	-	-	0,12	-
<i>Nichel arrostitimento solfuri, fumi e poveri - Nickel subossido (come Niocel)</i>	12035-72-2	-	-	0,1	-
Piombo elemento e composti inorganici (come Pb)	7439-92-1	0,15	-	0,05	-
<i>Piombo Tetraetile (come Pb)</i>	78-00-2	-	-	0,1	-
<i>Piombo Tetrametile (come Pb)</i>	75-74-1	-	-	0,15	-
Rame	7440-50-8	-	-	-	-
<i>Rame fumi</i>	-	-	-	0,2	-
<i>Rame polveri e nebbie</i>	-	-	-	1	-
Selenio e composti (come Se)	7782-49-2	-	-	0,2	-
<i>Stagno metallo</i>	7440-31-5	-	-	2	-
<i>Stagno ossido e composti inorganici eccettuato idruro</i>	-	-	-	2	-
Tallio elemento e composti solubili (come Tl)	7440-28-0	-	-	0,1	-
<i>Vanadio</i>	7440-62-2	-	-	-	-
<i>Vanadio pentossido (come V₂O₅)</i>	1314-62-1	-	-	0,05	-
Zinco	7440-66-6	-	-	-	-
Nitriti	-	-	-	-	-
Solfati	-	-	-	-	-

Tabella 3 (2/3) - TVL-TWA e TLV-STEEL dell'ACGIH e valori limite del D.M. 26/02/2004 per le sostanze elencate nel D.Lgs. 152/06 (2/2)

Specie chimiche	Numero CAS	D.M. 26/02/2004		Valori limite di soglia ACGIH (2006)	
		8 ore [mg/mc]	Breve termine [mg/mc]	TWA [mg/mc]	STEL [mg/mc]
Aromatici					
Benzene (Benzolo)	71-43-2	-	-	1,6	8
Etilbenzene	100-41-4	442	884	434	543
Stirene monomero (Vinil benzene)	100-42-5	-	-	85	170
Toluene (Toluolo)	108-88-3	-	-	188	-
m-Xilene	108-38-3	221	442	434	651
o-Xilene	95-47-6	221	442	434	651
p-Xilene	106-42-3	221	442	434	651
Xileni	1330-20-7	221	442	434	651
Aromatici policiclici					
Benzo(a)antracene	56-55-3	-	-	-	-
Benzo(a)pirene	50-32-8	-	-	-	-
Benzo(b)fluorantene	205-99-2	-	-	-	-
Benzo(g,h,i)perilene	191-24-2	-	-	-	-
Benzo(k)fluorantene	207-08-9	-	-	-	-
Crisene	218-01-9	-	-	-	-
Dibenzo(a,e)pirene	192-65-4	-	-	-	-
Dibenzo(a,h)pirene	189-64-0	-	-	-	-
Dibenzo(a,l)pirene	191-30-0	-	-	-	-
Dibenzopireni		-	-	-	-
Dibenzo(a,h)antracene	53-70-3	-	-	-	-
Indenopirene	193-39-5	-	-	-	-
Pirene	129-00-0	-	-	-	-
Idrocarburi policiclici aromatici adsorbiti su particellato (PPAH) - Catrame e pece di carbone prodotti volatili (aerosol solubile in Benzene)	65996-93-2	-	-	0,2	-
Alifatici clorurati cancerogeni					
1,1,2,2-Tetracloroetano	79-34-5	-	-	6,9	-
1,1,2-Tricloroetano	79-00-5	-	-	55	-
1,1-Dicloroetilene (Cloruro di vinilidene)	75-35-4	-	-	20	-
1,2,3-Tricloropropano	96-18-4	-	-	60	-
1,2-Dicloroetano (Dicloruro di etilene)	107-06-2	-	-	40	-
1,2-Dicloropropano (Dicloruro di propilene)	78-87-5	-	-	-	-
Clorometano	74-87-3	-	-	-	-
Cloruro di vinile (Cloroetilene)	75-01-4	-	-	2,6	-
Diclorometano (Cloruro di metilene)	75-09-2	-	-	-	-
Tetracloroetilene (PCE)	127-18-4	-	-	174	-
Tricloroetilene	79-01-6	-	-	269	537
Triclorometano (Cloroformio)	67-66-3	10	-	49	-
Esaclorobutadiene	87-68-3	-	-	0,21	-
Alifatici clorurati non cancerogeni					
1,1,1-Tricloroetano (Metilcloroformio)	71-55-6	555	1110	1910	2460
1,1-Dicloroetano (Cloruro di etilidene)	75-34-3	412	-	405	-
cis-1,2-Dicloroetilene	156-59-2	-	-	793	-
trans-1,2-Dicloroetilene	156-60-5	-	-	793	-
1,2-dicloroetilene	540-59-0	-	-	793	-
Alifatici alogenati cancerogeni					
1,2-Dibromoetano (Dibromuro di etilene)	106-93-4	-	-	-	-
Bromodiclorometano	75-27-4	-	-	-	-
Dibromoclorometano	124-48-1	-	-	-	-
Tribromometano (bromoformio)	75-25-2	-	-	5,2	-
Nitrobenzeni					
1,2-Dinitrobenzene	528-29-0	-	-	1	-
1,3-Dinitrobenzene	99-65-0	-	-	1	-
Cloronitrobenzeni	100-00-5	-	-	-	-
Nitrobenzene	98-95-3	-	-	5	-
Clorobenzeni					
1,2,4,5-Tetraclorobenzene	95-94-3	-	-	-	-
1,2,4-Triclorobenzene	120-82-1	15,1	37,8	-	-
1,2-Diclorobenzene (o-Diclorobenzene)	95-50-1	122	306	150	301
1,4-Diclorobenzene (p-Diclorobenzene)	106-46-7	122	306	60	-
Esaclorobenzene	118-74-1	-	-	0,002	-
Monoclorobenzene	108-90-7	47	94	46	-
Pentaclorobenzene	608-93-5	-	-	-	-
Fenoli non clorurati					
Fenolo	108-95-2	7,8	-	19	-
m-Metilfenolo	108-39-4	-	-	-	-
o-Metilfenolo	95-48-7	-	-	-	-
p-Metilfenolo	106-44-5	-	-	-	-
metilfenoli	-	-	-	-	-
Fenoli clorurati					
2,4,6-Triclorofenolo	88-06-2	-	-	-	-
2,4-Diclorofenolo	120-83-2	-	-	-	-
2-Clorofenolo	95-57-8	-	-	-	-
Pentaclorofenolo	87-86-5	-	-	0,5	-

Tabella 3 (3/3) - TVL-TWA e TLV-STEEL dell'ACGIH e valori limite del D.M. 26/02/2004 per le sostanze elencate nel D.Lgs. 152/06 (2/2)

Specie chimiche	Numero CAS	D.M. 26/02/2004		Valori limite di soglia ACGIH (2006)	
		8 ore [mg/mc]	Breve termine [mg/mc]	TWA [mg/mc]	STEL [mg/mc]
Ammine aromatiche					
Anilina	62-53-3	-	-	7,6	-
Difenilammina	122-39-4	-	-	10	-
m,p-Anisidina	536-90-3	-	-	-	-
p-Anisidina	104-94-9	-	-	0,5	-
o-Anisidina	90-04-0	-	-	0,5	-
p-Toluidina	106-49-0	-	-	8,8	-
Fitofarmaci					
Araclor	15972-60-8	-	-	-	-
Aldrin	309-00-2	-	-	0,25	-
Atrazina	1912-24-9	-	-	5	-
Clordano	57-74-9	-	-	0,5	-
DDD	72-54-8	-	-	-	-
DDE	72-55-9	-	-	-	-
DDT	50-29-3	-	-	1	-
Dieldrin	60-57-1	-	-	0,25	-
Endrin	72-20-8	-	-	0,1	-
α-esacloroesano	319-84-6	-	-	-	-
β-esacloroesano	319-85-7	-	-	-	-
γ-esaclorocicloesano (Lindano)	58-89-9	-	-	0,5	-
Diossine					
2,3,7,8-TCDD ⁽⁴⁾	1746016	-	-	-	-
1,2,3,7,8-PeCDD	40321764	-	-	-	-
1,2,3,4,7,8-HxCDD	39227286	-	-	-	-
1,2,3,6,7,8-HxCDD	57653857	-	-	-	-
1,2,3,7,8,9-HxCDD	19408743	-	-	-	-
1,2,3,4,6,7,8-Hp-CDD	35822469	-	-	-	-
OCDD	3268879	-	-	-	-
Furani					
2,3,7,8-TCDF	51207319	-	-	-	-
2,3,4,7,8-PeCDF	57117314	-	-	-	-
1,2,3,7,8-PeCDF	57117416	-	-	-	-
1,2,3,6,7,8-HxCDF	57117449	-	-	-	-
1,2,3,4,7,8-HxCDF	70648269	-	-	-	-
1,2,3,7,8,9-HxCDF	72918219	-	-	-	-
2,3,4,6,7,8-HxCDF	60851345	-	-	-	-
1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	67562394	-	-	-	-
1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	55673867	-	-	-	-
OCDF	39001020	-	-	-	-
PCBs					
PCB ⁽⁵⁾	1336-36-3	-	-	-	-
Clorodifenile (42% di cloro)	53469-21-9	-	-	1	-
Clorodifenile (54% di cloro)	11097-69-1	-	-	0,5	-
Idrocarburi					
Idrocarburi leggeri C<12		-	-	-	-
Idrocarburi pesanti C>12		-	-	-	-
Alifatici C5-C8		-	-	-	-
Aromatici C9 - C10		-	-	-	-
Alifatici C9 - C18		-	-	-	-
Alifatici C19 - C36		-	-	-	-
Aromatici C11 - C22		-	-	-	-
Altre sostanze					
Amianto (Fibre libere)	12001-28-4	-	-	-	-
Asbesto (tutte le forme)	1332-21-4	-	-	0,1 fibre/cc	-
Esteri dell'acido ftalico (ognuno)		-	-	-	-
Acilammide (ammide acrilica)	79-06-1	-	-	0,03	-
n-esano	110-54-3	-	-	176	-
Acido para-ftalico (acido tereftalico)	100-21-0	-	-	10	-
MtBE - Metil-ter-butiletere (Etere metilbutilico terziario)	1634-04-4	-	-	180	-

Tabella 4 (1/3) – AMBIENTI DI LAVORO - Valori limite stabiliti dal D.M. 26/02/2004, TLV-TWA dell'ACGIH e valori limite derivati dalla procedura di analisi di rischio

Specie chimiche	Numero CAS	D.M. 26/02/2004 [mg/mc]	TVL-TWA [mg/mc]	VLin(IND) Cancerogeno [mg/mc]	Vlin(IND) Tossico [mg/mc]
Composti inorganici					
Alluminio e composti (come Al)	7429-90-5	-	2,00E+00	-	2,03E-02
Antimonio e composti (come Sb)	7440-36-0	-	5,00E-01	-	5,68E-03
Argento metallo	7440-22-4	1,00E-01	1,00E-02	-	7,10E-02
Arsenico e composti inorganici (come As)	7440-38-2	-	1,00E-02	2,65E-06	4,26E-03
Berillio e composti (come Be)	7440-41-7	-	2,00E-02	4,73E-06	8,09E-05
Boro	7440-42-8	-	2,00E+00	-	8,11E-02
Cadmio composti (come Cd)	7440-43-9	-	2,00E-03	6,31E-06	8,09E-04
Cianuri (liberi)	57-12-5	-	-	-	2,84E-01
Cobalto e composti inorganici (come Co)	7440-48-4	-	2,00E-02	4,06E-06	8,11E-05
Cromo totale	024-017-00-8 ⁽⁶⁾	-	5,00E-04	-	2,13E+01
Cromo VI	18540-29-9 ⁽⁷⁾	-	1,00E-02	9,46E-07	4,26E-04
Ferro	7439-89-6	-	2,30E-01	-	-
Fluoruri (come F)	-	2,50E+00	1,90E+00	-	-
Manganese elemento e composti inorganici (come Mn)	7439-96-5	-	1,00E-01	-	2,03E-04
Mercurio (come Hg)	7439-97-6	-	1,00E-02	-	1,22E-03
Nichel	7440-02-0	-	1,00E-01	4,73E-05	2,84E-01
Piombo elemento e composti inorganici (come Pb)	7439-92-1	1,50E-01	5,00E-02	-	4,97E-01
Piombo Tetraetile (come Pb)	78-00-2	-	1,00E-01	-	1,42E-06
Rame	7440-50-8	-	2,00E-01	-	5,68E-01
Selenio e composti (come Se)	7782-49-2	-	2,00E-01	-	7,10E-02
Stagno metallo	7440-31-5	-	2,00E+00	-	8,52E+00
Tallio elemento e composti solubili (come Tl)	7440-28-0	-	1,00E-01	-	1,14E-03
Vanadio	7440-62-2	-	5,00E-02	-	9,94E-02
Zinco	7440-66-6	-	-	-	4,26E+00
Nitriti	-	-	-	-	1,42E+00
Solfati	-	-	-	-	-
Aromatici					
Benzene (Benzolo)	71-43-2	-	1,60E+00	1,37E-03	1,21E-01
Etilbenzene	100-41-4	4,42E+02	4,34E+02	-	4,05E+00
Stirene monomero (Vinil benzene)	100-42-5	-	8,50E+01	-	4,05E+00
Toluene (Toluolo)	108-88-3	-	1,88E+02	-	1,62E+00
m-Xilene	108-38-3	2,21E+02	4,34E+02	-	2,84E+00
o-Xilene	95-47-6	2,21E+02	4,34E+02	-	2,84E+00
p-Xilene	106-42-3	2,21E+02	4,34E+02	-	2,84E+00
Xileni	1330-20-7	2,21E+02	4,34E+02	-	2,84E+00
Aromatici policiclici					
Benzo(a)antracene	56-55-3	-	-	6,62E-05	4,05E+00
Benzo(a)pirene	50-32-8	-	-	5,43E-06	4,45E+01
Benzo(b)fluorantene	205-99-2	-	-	6,62E-05	4,05E+00
Benzo(g,h,i)perilene	191-24-2	-	-	-	4,26E-01
Benzo(k)fluorantene	207-08-9	-	-	1,28E-03	4,05E-01
Crisene	218-01-9	-	-	6,52E-03	4,26E-01
Dibenzo(a,e)pirene	192-65-4	-	-	-	-
Dibenzo(a,h)pirene	189-64-0	-	-	-	-
Dibenzo(a,i)pirene	191-30-0	-	-	-	-
Dibenzopireni	-	-	-	-	-
Dibenzo(a,h)antracene	53-70-3	-	-	5,44E-06	-
Indenopirene	193-39-5	-	-	6,62E-05	4,46E+01
Pirene	129-00-0	-	-	-	4,26E-01
Idrocarburi policiclici aromatici adsorbiti su particellato (PPAH) - Catrame e pece di carbone prodotti volatili (aerosol solubile in Benzene)	65996-93-2		2,00E-01		

Tabella 4 (2/3) – AMBIENTI DI LAVORO - Valori limite stabiliti dal D.M. 26/02/2004, TLV-TWA dell'ACGIH e valori limite derivati dalla procedura di analisi di rischio

Specie chimiche	Numero CAS	D.M. 26/02/2004 [mg/mc]	TVL-TWA [mg/mc]	VLin(IND) Cancerogeno [mg/mc]	VLin(IND) Tossico [mg/mc]
Alifatici clorurati cancerogeni					
1,1,2,2-Tetracloroetano	79-34-5		6,90E+00	1,99E-04	2,84E+00
1,1,2-Tricloroetano	79-00-5		5,50E+01	7,10E-04	8,09E-01
1,1-Dicloroetilene (Cloruro di vinilidene)	75-35-4		2,00E+01	2,27E-04	1,28E-01
1,2,3-Tricloropropano	96-18-4		6,00E+01	5,68E-06	8,52E-02
1,2-Dicloroetano (Dicloruro di etilene)	107-06-2		4,00E+01	4,37E-04	4,05E-02
1,2-Dicloropropano (Dicloruro di propilene)	78-87-5		-	5,84E-04	1,62E-02
Clorometano	74-87-3		-	6,31E-03	8,90E-02
Cloruro di vinile (Cloroetilene)	75-01-4		2,60E+00	1,29E-03	4,06E-01
Diclorometano (Cloruro di metilene)	75-09-2		-	2,34E-02	1,22E+01
Tetracloroetilene (PCE)	127-18-4		1,74E+02	1,99E-03	1,42E-01
Tricloroetilene	79-01-6		2,69E+02	6,62E-03	8,52E-02
Triclorometano (Cloroformio)	67-66-3	1,00E+01	4,90E+01	4,94E-04	1,99E-01
Esaclorobutadiene	87-68-3		2,10E-01	5,10E-04	2,84E-03
Alifatici clorurati non cancerogeni					
1,1,1-Tricloroetano (Metilcloroformio)	71-55-6	5,55E+02	1,91E+03	-	4,05E+00
1,1-Dicloroetano (Cloruro di etilidene)	75-34-3	4,12E+02	4,05E+02	-	1,99E+00
cis-1,2-Dicloroetilene	156-59-2		7,93E+02	-	1,42E-01
trans-1,2-Dicloroetilene	156-60-5		7,93E+02	-	2,84E-01
1,2-dicloroetilene	540-59-0		7,93E+02	-	1,42E-01
Alifatici alogenati cancerogeni					
1,2-Dibromoetano (Dibromuro di etilene)	106-93-4		-	5,16E-05	3,65E-02
Bromodichlorometano	75-27-4		-	6,41E-04	2,84E-01
Dibromoclorometano	124-48-1		-	4,73E-04	2,84E-01
Tribromometano (bromoformio)	75-25-2		5,20E+00	1,03E-02	2,84E-01
Nitrobenzeni					
1,2-Dinitrobenzene	528-29-0		1,00E+00	-	5,68E-03
1,3-Dinitrobenzene	99-65-0		1,00E+00	-	1,42E-02
Cloronitrobenzeni	100-00-5		-	1,59E-03	-
Nitrobenzene	98-95-3		5,00E+00	-	8,09E-03
Clorobenzeni					
1,2,4,5-Tetraclorobenzene	95-94-3		-	-	4,26E-03
1,2,4-Triclorobenzene	120-82-1	1,51E+01	-	-	8,09E-01
1,2-Diclorobenzene (o-Diclorobenzene)	95-50-1	1,22E+02	1,50E+02	-	8,09E-01
1,4-Diclorobenzene (p-Diclorobenzene)	106-46-7	1,22E+02	6,00E+01	1,80E-03	3,25E+00
Esaclorobenzene	118-74-1		2,00E-03	2,48E-05	1,14E-02
Monoclorobenzene	108-90-7	4,70E+01	4,60E+01	-	8,52E-02
Pentaclorobenzene	608-93-5		-	-	1,14E-02
Fenoli non clorurati					
Fenolo	108-95-2	7,80E+00	1,90E+01	-	8,52E+00
m-Metilfenolo	108-39-4		-	-	7,10E-01
o-Metilfenolo	95-48-7		-	-	7,10E-01
p-Metilfenolo	106-44-5		-	-	7,10E-02
Metilfenoli	-		-	-	7,10E-02
Fenoli clorurati					
2,4,6-Triclorofenolo	88-06-2		-	3,97E-03	-
2,4-Diclorofenolo	120-83-2		-	-	4,26E-02
2-Clorofenolo	95-57-8		-	-	7,10E-02
Pentaclorofenolo	87-86-5		5,00E-01	3,31E-04	4,26E-01

Tabella 4 (3/3) – AMBIENTI DI LAVORO - Valori limite stabiliti dal D.M. 26/02/2004, TLV-TWA dell'ACGIH e valori limite derivati dalla procedura di analisi di rischio

Specie chimiche	Numero CAS	D.M. 26/02/2004 [mg/mc]	TVL-TWA [mg/mc]	VLin(IND) Cancerogeno [mg/mc]	Vlin(IND) Tossico [mg/mc]
Ammine aromatiche					
Anilina	62-53-3		7,60E+00	6,97E-03	4,26E-03
Difenilammina	122-39-4		1,00E+01	-	3,55E-01
m,p-Anisidina	536-90-3		5,00E-01	-	9,94E-02
o-Anisidina	90-04-0		5,00E-01	2,84E-04	8,52E-04
p-Toluidina	106-49-0		8,80E+00	2,09E-04	-
Fitofarmaci					
Araclor	15972-60-8		-	4,97E-04	1,42E-01
Aldrin	309-00-2		2,50E-01	2,32E-06	4,26E-04
Atrazina	1912-24-9		5,00E+00	1,81E-04	4,97E-01
Clordano	57-74-9		5,00E-01	1,14E-04	2,84E-03
DDD	72-54-8		-	1,66E-04	7,10E-03
DDE	72-55-9		-	1,17E-04	7,10E-03
DDT	50-29-3		1,00E+00	1,17E-04	7,10E-03
Dieldrin	60-57-1		2,50E-01	2,48E-06	7,10E-04
Endrin	72-20-8		1,00E-01	-	4,26E-03
α-esacloroesano	319-84-6		-	6,31E-06	7,10E-03
β-esacloroesano	319-85-7		-	2,14E-05	2,84E-03
γ-esaclorocicloesano (Lindano)	58-89-9		5,00E-01	3,06E-05	4,26E-03
Diossine					
2,3,7,8-TCDD ⁽⁴⁾	1746016		-	3,43E-10	-
1,2,3,7,8-PeCDD	40321764		-	-	-
1,2,3,4,7,8-HxCDD	39227286		-	-	-
1,2,3,6,7,8-HxCDD	57653857		-	-	-
1,2,3,7,8,9-HxCDD	19408743		-	-	-
1,2,3,4,6,7,8-Hp-CDD	35822469		-	-	-
OCDD	3268879		-	-	-
Furani					
2,3,7,8-TCDF	51207319		-	-	-
2,3,4,7,8-PeCDF	57117314		-	-	-
1,2,3,7,8-PeCDF	57117416		-	-	-
1,2,3,6,7,8-HxCDF	57117449		-	-	-
1,2,3,4,7,8-HxCDF	70648269		-	-	-
1,2,3,7,8,9-HxCDF	72918219		-	-	-
2,3,4,6,7,8-HxCDF	60851345		-	-	-
1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	67562394		-	-	-
1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	55673867		-	-	-
OCDF	39001020		-	-	-
PCBs					
PCB ⁽⁵⁾	1336-36-3		5,00E-01	1,99E-05	-
Idrocarburi					
Idrocarburi leggeri C<12			-	-	-
Idrocarburi pesanti C>12			-	-	-
Alifatici C5-C8			-	-	8,09E-01
Aromatici C9 - C10			-	-	2,02E-01
Alifatici C9 - C18			-	-	8,09E-01
Alifatici C19 - C36			-	-	-
Aromatici C11 - C22			-	-	-
Altre sostanze					
Amianto (Fibre libere)	12001-28-4		-	-	-
Asbesto (tutte le forme)	1332-21-4		0,1 fibre/cc	-	-
Esteri dell'acido ftalico (ognuno)			-	-	-
Acrilammide (ammide acrilica)	79-06-1		3,00E-02	8,83E-06	2,84E-03
n-esano	110-54-3		1,76E+02	-	2,02E-01
Acido para-ftalico (acido tereftalico)	100-21-0		1,00E+01	-	1,42E+01
MtBE - Metil-ter-butiletere (Etere metilbutilico terziario)	1634-04-4		1,80E+02	-	1,22E+01

Tabella 5 – TECNICHE DI MONITORAGGIO - lista indicativa di metodi che possono essere utilizzati per la ricerca dei COV.

inquinante	Tecnica di campionamento	substrato	Limiti di concentrazione	Metodi
COV Composti organici volatili	Tubi assorbenti	Carbone attivo Tenax Zeolite	>0.5ppb <25 ppb	EPA TO-17 1997
COV Composti organici volatili	Tubi assorbenti con desorbimento termico	Carbone attivo Carbone Grafitato	Metodo di Screening	NIOSH 2549 1996
COV Composti organici volatili	Canister/sacche in tedlar	/	>0.5 ppb	EPA TO-15 1999 EPA TO14 A 1997
COV Composti organici volatili	Tubi assorbimento passivo	Carbone attivo-carbone Gafitato	>1000 µg min/mc	Fondazione Maugeri
Idrocarburi clorurati e benzene	Tubi assorbenti con desorbimento termico	Carbone Grafitato	>0.3µg/mc <160µg/mc	M.U.1576-2001
COV da carburanti	Tubi assorbenti con desorbimento termico	Chromosorb 106	> 10 µg/mc	M.U.1386-1999
Idrocarburi aromatici	Tubi assorbenti	Carbone attivo	>0.4-1.1µg/campione	NIOSH 1501-2003
MTBE	Tubi assorbenti	Carbone attivo	>0.06 mg/campione	NIOSH 1615-1994
Tricloroetilene	Tubi assorbenti	Carbone attivo	>0.01 mg/campione	NIOSH 1022-1994
Idrocarburi alogenati	Tubi assorbenti	Carbone attivo	>0.6-6 µg/campione	NIOSH 1003-2003
IPA	Filtro+tubo assorbente	PTFE + XAD2	> 0.002-0.2 µg/campione	NIOSH 5506-1998
Fenoli	Gorgogliamento	NaOH 0.1 M	>0.2 mg/mc	M.U.504-80
Fenoli	Tubi assorbimento passivo	Tenax	>0.4 µg/mc	Fondazione Maugeri
Aldeidi-Chetoni	Tubi assorbimento passivo	Fluorisil attivato con DNPH	>0.1-0.9 µg/mc	Fondazione Maugeri
Aldeidi-chetoni	Gorgogliamento	Soluzione di DNPH		EPA TO5
Ammine Aromatiche	Tubo assorbente	Gel di silice	>0.01 mg/campione	NIOSH 2002-1994
Ammine alifatiche	Tubo assorbente	Gel di silice	>0.02 mg/campione	NIOSH 2010-1994
Mercaptani	Filtro assorbente	Filtro in fibra di vetro attivato con acetato di Hg	>4-7 µg/campione	NIOSH 2542-1994
Mercurio	Fiala	Hopcalite (ossido di Mn e Cu)	>0.03µg/campione	NIOSH 6009 1994
Mercurio	Fiala	Oro, quarzo rivestito in oro		D.Lgs 152/2007