



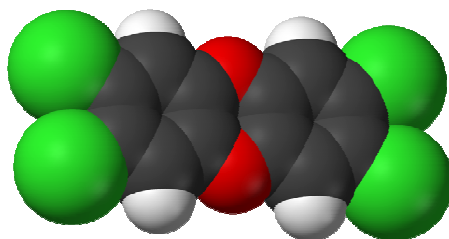
Agenzia Regionale per la Prevenzione
e Protezione Ambientale del Veneto



REGIONE DEL VENETO

Diossine, furani e PCB diossina-simili in Provincia di Treviso

Una prima valutazione conoscitiva
sui livelli in aria ambiente
di alcuni microinquinanti organici persistenti



2014

ARPAV

Direttore Generale

Carlo Emanuele Pepe

Dipartimento Provinciale di Treviso

Loris Tomiato

Progetto e realizzazione:

Servizio Stato dell'Ambiente

Maria Rosa

Massimo Bressan, Claudia Iuzzolino, Gabriele Pick, Federico Steffan

Con la collaborazione di:

Dipartimento Regionale Laboratori

Francesca Daprà

Servizio Laboratorio di Venezia

Marina Raris

Unità operativa microinquinanti e diossine

Luciana Menegus

E' consentita la riproduzione di testi, tabelle, grafici ed in genere del contenuto del presente rapporto esclusivamente con la citazione della fonte.

Sintesi

Il presente documento è stato elaborato con l'obiettivo di raccogliere, contestualizzare e comparare i valori, in parte già disponibili e in parte acquisiti *ad hoc*, delle concentrazioni in aria ambiente di microinquinanti organici persistenti (Diossine, Furani, PCB-DL), rilevati in Provincia di Treviso, nel periodo 2007-2013.

Sono stati analizzati sia i dati acquisiti in condizioni di qualità dell'aria "normali", che quelli associati a contesti particolari, ossia in presenza di eventi di combustione accidentale (es. incendi industriali) o in occasione di eventi "tipici" della tradizione locale quali i "*panevin*".

Il documento riporta i risultati dei campionamenti realizzati in differenti contesti e posizioni del territorio provinciale. Per quanto riguarda i monitoraggi pianificati *ad hoc*, in condizioni di qualità dell'aria normali, si è avuta cura di scegliere sia siti di *background* urbano che di *background* rurale. A causa della distribuzione dei monitoraggi nell'arco del tempo, i contesti meteo climatici associati ai campionamenti sono risultati diversificati.

Tra gli obiettivi conseguiti vi sono i seguenti:

- l'individuazione dei riferimenti tecnici essenziali per definire un protocollo operativo *standard* per il monitoraggio delle concentrazioni atmosferiche di microinquinanti organici persistenti che, allo stato attuale, non trova riscontro in alcuna normativa nazionale, procedura tecnica o linea guida nazionale;
- la definizione di un'opportuna modalità di trattamento statistico dei dati "*censurati*", associati ai microinquinanti organici persistenti in concentrazioni inferiori al limite di rilevabilità/quantificazione; in particolare, è stato impiegato lo stimatore di *Kaplan-Meier*, ampiamente utilizzato nelle statistiche mediche ("analisi di sopravvivenza") ed industriali ("analisi di affidabilità"), per valutare le sommatorie di tossicità equivalente (I-TEQ, WHO-TEQ), evitando la "tipica" procedura di sostituzione con una predeterminata frazione del valore limite di rilevabilità/quantificazione dei vari congeneri;
- la conoscenza dei valori caratteristici, sia in termini quantitativi relativamente ad ordini di grandezza "in gioco", che qualitativi, rispetto al *fingerprint* (impronta digitale) dei vari congeneri, per il territorio trevigiano, relativamente ad una classe di inquinanti non ancora esplicitamente prevista dalla normativa e che normalmente non viene rilevata nel corso delle campagne *standard* di monitoraggio della qualità dell'aria con stazioni fisse o mobile; queste informazioni saranno particolarmente utili anche per contestualizzare i risultati di successivi monitoraggi ambientali come quelli attualmente in corso nella zona della "pedemontana trevigiana";
- la disponibilità di un riferimento interpretativo utile nell'ambito delle valutazioni preventive di impatto ambientale rispetto a nuove fonti di pressione e in fase di controllo successivo delle stesse;
- la disponibilità di un riferimento tecnico robusto necessario per contestualizzare in modo appropriato le concentrazioni ambientali rilevate in occasione di eventi incidentali ed in tutte le valutazioni di *follow-up*.

L'attività a cui fa capo questo documento prende spunto sia da precedenti approfondimenti

condotti da ARPAV (si vedano i risultati della caratterizzazione dei microinquinanti organici in provincia di Venezia¹ e lo studio del Comparto industriale del cemento in provincia di Treviso²), che da eventi incidentali importanti che hanno riguardato il territorio trevigiano ed hanno visto ARPAV coinvolta come ente tecnico di controllo nelle valutazioni di *follow-up* (si veda la relazione tecnica³ sull'incendio dell'aprile 2007 presso lo stabilimento "De Longhi" di Treviso).

E' importante sottolineare un'avvertenza in relazione all'interpretazione delle informazioni associate agli eventi incidentali: il confronto tra le concentrazioni inquinanti rilevate in condizioni "normali" (a cui sono associati valori tipicamente dell'ordine delle decine di $\mu\text{g}/\text{m}^3$) con quelle "incidentali" (generalmente superiori almeno di un ordine di grandezza, ma spesso molto più elevate) consente di evidenziare "ordini di grandezza tipici" per questi differenti contesti ambientali ma non permette in alcun modo una comparazione o peggio una "classifica" della gravità di tali eventi incidentali.

Infatti, le concentrazioni ottenute in contesti incidentali, dipendono in maniera complessa da molteplici fattori, di rilevanza spesso molto variabile, quali la tipologia del ciclo produttivo e dei materiali soggetti a combustione, le condizioni orografiche e meteo-climatiche, le caratteristiche temporali del monitoraggio rispetto a quelle di inizio e durata dell'evento, la scelta della posizione di campionamento, rispetto a quella di origine dell'evento, talvolta orientata a "fotografare" la condizione peggiore, altre volte, invece, a caratterizzare l'esposizione degli eventuali recettori "sensibili".

In altri termini, in ragione delle considerazioni sopra espresse, anche se ad un evento incidentale risulta associata una concentrazione inquinante più elevata rispetto a quella determinata durante un'altra "emergenza", non è in alcun modo possibile trarre conclusioni tecnicamente fondate su quale evento è risultato effettivamente più impattante.

Di conseguenza, esula dall'obiettivo del presente documento, oltre che dalle specifiche competenze istituzionali della scrivente Amministrazione, qualsiasi valutazione sull'eventuale rischio sanitario associato agli eventi incidentali di cui sono state qui considerate solo le concentrazioni ambientali monitorate.

Infine, per un inquadramento su scala più ampia, i risultati del monitoraggio ambientale sono stati comparati anche con i dati di letteratura tecnico-scientifica di settore.

¹ URL http://www.arpa.veneto.it/arpav/chi-e-arpav/file-e-allegati/dap-veneziana/aria/Indagine_diossine.pdf <07/04/2014>

² URL http://www.arpa.veneto.it/arpav/chi-e-arpav/file-e-allegati/dap-treviso/cementi-rossi/qa_alto_volume.pdf <07/04/2014>

³ URL http://www.arpa.veneto.it/arpav/chi-e-arpav/file-e-allegati/rischio-industriale/Relazione_tecnica_DeLonghi_25-06-2007.pdf <07/04/2014>

Indice

1. Introduzione, motivazioni ed obiettivi	6
2. Materiali e metodi	8
2.1 Diossine (PCDD), furani (PCDF) e policlorobifenili diossina-simili (PCB-DL)	8
2.2 Modalità di campionamento e punti di monitoraggio	11
2.3 Trattamento ed analisi statistica dei dati	13
3. Presentazione dei risultati	16
3.1 Monitoraggio programmato in condizioni “normali”	16
3.1.1 Caso studio “ <i>panevin</i> ”	31
3.2 Monitoraggio in “emergenza incendio”	35
3.2.1 Caso studio “ <i>De Longhi</i> ”	38
3.3 Fingerprinting: abbondanza relativa congeneri	41
4. Discussione e conclusioni	52
5. Riferimenti bibliografici	56

1. Introduzione, motivazioni ed obiettivi

Il presente documento riferisce sull'attività di monitoraggio, analisi e valutazione dei dati relativi ad alcuni microinquinanti organici persistenti: diossine (PCDD), furani (PCDF) e policlorobifenili diossina-simili (PCB-DL), rilevati in atmosfera durante differenti condizioni ambientali presso vari siti della Provincia di Treviso nel periodo 2007-2013.

La valutazione si inserisce nell'ambito di un approfondimento del Servizio Stato dell'Ambiente del Dipartimento ARPAV Provinciale di Treviso che ha l'obiettivo principale di arricchire lo *stato* di conoscenza *dell'ambiente atmosferico* nel territorio della Provincia di Treviso con una "ricognizione esplorativa" delle concentrazioni ambientale di alcuni microinquinanti organici che normalmente non sono rilevati nell'ambito delle tipiche campagne di monitoraggio standard effettuate presso stazione fissa e/o con stazione mobile.

Prima dell'avvio di questo specifico approfondimento, la maggior parte dei dati disponibili era riferita solo ai monitoraggi ambientali effettuati in emergenza a seguito di eventi incidentali (incendi) presso varie attività produttive.

Il dati del monitoraggio in emergenza che rispondono all'esigenza specifica di fornire una valutazione immediata dei possibili impatti dovuti all'evento incidentale considerato, risultano inservibili per completare le valutazioni successive che hanno l'obiettivo di contestualizzare e, quindi, confrontare i livelli ambientali con le "normali" condizioni di riferimento.

Conseguentemente, rispetto a questo tipo di eventi "singolari", l'unica valutazione *ambientale* proponibile è di *follow-up* relativamente a modalità e tempi di "ripristino" delle condizioni "normali" dell'atmosfera.

Il confronto tra dati del monitoraggio "in emergenza" a seguito di eventi incidentali (incendi) non è proponibile perché riferito a condizioni ambientali "singolari" che, dal punto di vista tecnico, non possono essere efficacemente e significativamente poste in alcuna relazione reciproca.

L'estrema variabilità nell'entità e nella durata dell'incendio, dovuta alla differente quantità e composizione dei materiali soggetti a combustione, la diversa ubicazione spaziale e collocazione temporale dei campionatori installati in funzione delle varie esigenze di valutazione (*fall-out*, impatto presso i possibili recettori, bianco di campo, *follow-up*), il differente contesto territoriale di riferimento e, quindi, il diverso numero di soggetti potenzialmente esposti (in ambito urbano *vs.* rurale *vs.* industriale), rendono impossibile qualsiasi confronto degli effetti relativamente al solo monitoraggio effettuato in condizioni di "emergenza".

Individuate queste specifiche esigenze operative e definito l'obiettivo primario di ampliare la conoscenza sullo stato di qualità dell'aria per gli inquinanti PCDD/PCDF/PCB-DL, a partire dal 2008 sono state programmate una serie di campagne di monitoraggio presso differenti siti della Provincia di Treviso, in condizioni "normali" cioè non direttamente riconducibili ad eventi incidentali e "particolari", in occasione dei tradizionali falò di inizio anno (*panevin*), permettendo così di integrare la base dati disponibile su cui effettuare tutte le valutazioni di seguito proposte.

In questo senso, la presente valutazione sopperisce ad un "gap informativo" che, per il contesto territoriale della Provincia di Treviso, non può avvalersi di precedenti valutazioni e/o campagne di monitoraggio né di specifici dati della letteratura tecnico-scientifica di settore.

Parallelamente all'obiettivo primario di carattere conoscitivo sono state individuate alcune

specifiche esigenze operative tradotte successivamente nei seguenti obiettivi specifici:

- verificare e calibrare una metodica di campionamento dello stato di qualità dell'aria per questo tipo di inquinanti che, allo stato attuale, non trova riscontro in alcuna normativa nazionale, procedura o linea guida standardizzata;
- definire e popolare uno strumento di registrazione, archiviazione ed estrazione dei dati analitici di monitoraggio e dei relativi metadati (modalità, tempi, luoghi);
- individuare metodi di analisi statistica dei dati che permettano un appropriato trattamento e valutazione di dati "censurati" (inferiori al limite di rilevabilità/quantificazione).

Il seguito del presente documento è così strutturato:

- nel capitolo 2 viene fornita una descrizione delle principali caratteristiche chimiche, fisiche ed ambientali dei PCDD/PCDF/PCB-DL e sono discussi i differenti schemi ponderali I-TEQ *vs.* WHO-TEQ definiti per la valutazione di tipo tossicologico di questi composti (paragrafo 2.1); nel paragrafo 2.2 viene fornita una puntuale descrizione delle metodiche di monitoraggio attuate in differenti condizioni ambientali ("normali" *vs.* "emergenza") ed infine, nel paragrafo 2.3, sono specificate le modalità di trattamento dei dati "censurati" e di analisi statistica tramite specifici pacchetti dedicati implementati nell'ambiente di programmazione R;
- nel capitolo 3 sono presentati i principali risultati del monitoraggio effettuato sia in condizioni "normali" (paragrafo 3.1) che "in emergenza" a seguito di incendi presso varie attività produttive (paragrafo 3.2); infine, viene proposta una valutazione dell'abbondanza relativa dei composti in funzione delle differenti condizioni ambientali di campionamento (paragrafo 3.3);
- nel capitolo 4 sono discussi in modo approfondito i risultati del monitoraggio anche alla luce dei dati di letteratura tecnica di settore e sono tracciate le principali conclusioni dello studio che delinea alcune ipotesi di possibili sviluppi futuri.

2. Materiali e metodi

In questo capitolo sono riportate alcune note sulle principali caratteristiche chimiche, fisiche e tossicologiche dei PCDD/PCDF/PCB-DL (paragrafo 2.1), sono descritte tempistica ed ubicazione delle campagne di monitoraggio (paragrafo 2.2), sono presentate le modalità di archiviazione e trattamento dei dati, assunzioni di calcolo e metodiche di analisi statistica (paragrafo 2.3).

2.1 Diossine (PCDD), furani (PCDF) e policlorobifenili diossina-simili (PCB-DL)

Con il termine di “diossine” viene spesso indicato in maniera generica ed impropria un gruppo di 210 composti chimici aromatici policlorurati che possono essere classificati in due grandi famiglie: le dibenzo-p-diossine (PCDD), costituite da due anelli benzenici clorurati legati da due ponti a ossigeno (75 isomeri) ed i dibenzo-p-furani (PCDF), costituiti da due anelli benzenici clorurati legati da un ponte a ossigeno (135 isomeri). Di questi composti, 17 assumono particolare rilevanza tossicologica (rispettivamente 7 PCDD e 10 PCDF) in funzione del numero e della specifica posizione degli atomi di cloro sugli anelli aromatici.

Si tratta di sostanze che a causa della forte stabilità (termostabili, scarsamente polari, insolubili in acqua, estremamente resistenti alla degradazione chimica e biologica) e spiccata lipofilia sono significativamente coinvolte nei meccanismi di bioaccumulo - negli organismi viventi - e di biomagnificazione - nella catena trofica (APAT, 2006). Le diossine ed i furani rappresentano classi di composti organici persistenti (POP) riconosciute a livello internazionale per pericolosità e resistenza (UNEP, *United Nation Environmental Programme*, <http://www.chem.unep.ch/pops/>).

Il termine generico “diossina” viene spesso utilizzato anche come sinonimo della 2,3,7,8-tetraclorodibenzodiossina (TCDD), cioè del congenere maggiormente tossico, riconosciuto quale possibile cancerogeno per l'uomo e classificato tra il gruppo 1 dall'Agenzia Internazionale per la Ricerca sul Cancro (IARC, 1987; 1997). Le “diossine” sono dei sottoprodotti indesiderati di reazioni che coinvolgono processi chimici e/o di combustione (per temperature tipicamente comprese tra 200 e 500 °C e comunque sempre generalmente inferiori ai 900 °C) in cui vi è presenza di composti organici clorurati (ed ossigeno).

Tra i processi chimici sono da segnalare la produzione di plastiche, pesticidi e diserbanti clorurati, lo sbiancamento della carta, le raffinerie e la produzione di oli combustibili. Altre fonti di emissione sono le combustioni incontrollate (incendi accidentali), le combustioni controllate di rifiuti solidi urbani (incenerimento), la produzione di energia, i processi produttivi dei metalli, l'utilizzo di oli combustibili nei più diversi settori produttivi, i trasporti (utilizzo di combustibili che contengono composti clorurati), la combustione di legno trattato ed anche naturale (non trattato). Poiché anche il legno naturale (non trattato) contiene piccole quantità di cloro (inorganico, in forma NaCl) l'emissione di diossine non è di per sé esclusa. Le “diossine” prodotte durante la combustione del legno si formano da composti precursori quali fenoli e lignina o tramite reazioni *de novo* che si basano sulla presenza di particolato carbonioso e cloro.

L'emissione di diossine dovuta alla combustione del legno (trattato e/o non trattato) è di difficile quantificazione e risulta pressoché impossibile una generalizzazione sui tipici fattori di emissione associati a ciascun processo. Ancora non completamente chiarito è il meccanismo principale di emissione (produzione diretta o redistribuzione di composti già presenti nell'ambiente) nel caso di incendi di boschi o foreste (Lavric *et al.*, 2004).

In termini generali, si può affermare che la formazione delle “diossine” avviene essenzialmente nel corso di combustioni non controllate mentre la principale via di esposizione per l'uomo avviene attraverso l'ingestione di alimenti ad alto tenore lipidico.

I PCB sono dei composti organici clorurati di sintesi rappresentati da 209 congeneri¹ con una struttura molecolare derivata dal bifenile per sostituzione con atomi di cloro. In funzione della posizione degli atomi di cloro possono essere individuati tre grandi gruppi caratterizzati da un grado di tossicità decrescente: i non-orto-sostituiti (o coplanari), i mono-orto-sostituiti ed i di-orto-sostituiti. I 12 congeneri non-orto- e mono-orto-sostituiti hanno proprietà tossicologiche simili a quelle delle diossine e sono definiti PCB diossina-simili (PCB-DL) mentre tutti gli altri sono definiti PCB non diossina-simili (PC-NDL).

Dal punto di vista chimico-fisico si tratta di composti estremamente stabili, sostanzialmente non infiammabili, dalle ottime proprietà dielettriche, scarsamente solubili in acqua e poco volatili; sono, invece, particolarmente solubili nei solventi organici, negli oli e nei grassi. Per queste specifiche caratteristiche tecniche i PCB fino al recente passato (anni '70-80), sono stati estesamente impiegati nel settore elettrotecnico come isolanti nei condensatori e nei trasformatori, lubrificanti negli impianti di condizionamento, additivi nella preparazione di vernici e di sigillanti nell'edilizia. La forte resistenza all'azione degradante di agenti chimici e biologici, nonché il loro uso indiscriminato nel passato, ha reso i PCB pressoché ubiquitari.

Generalmente tutti i composti PCDD/PCDF/PCB-DL vengono valutati come miscele complesse di diversi congeneri con differente grado di tossicità. Con l'obiettivo di esprimere e comparare la tossicità dei vari congeneri, è stato introdotto il concetto di fattore di tossicità equivalente (TEF). I fattori di tossicità equivalente (TEF) si basano sulla considerazione che i PCDD/PCDF/PCB-DL sono composti strutturalmente simili, con lo stesso meccanismo di azione tossica, che consiste nell'attivazione del recettore citoplasmatico *AhR* (Aryl hydrocarbon Receptor, cioè il recettore arilico per gli idrocarburi), una proteina solubile intracellulare in grado di legarsi più o meno fortemente con questo tipo di sostanze (Van den Berg *et al.*, 1998)².

I fattori di tossicità equivalente (TEF) sono definiti in base all'affinità di legame dei vari composti organoclorurati con il recettore Ah, rispetto a quella tipica della 2,3,7,8-TCDD che viene assunta quale valore unitario di riferimento. Per esprimere la concentrazione complessiva di PCDD/PCDF/PCB-DL si è, quindi, introdotto il concetto di tossicità equivalente (TEQ) che si ottiene sommando il prodotto tra i fattori di tossicità equivalente (TEF_i) dei singoli congeneri e le rispettive concentrazioni (C_i) secondo la formula:

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

Per i fattori di tossicità equivalente (TEF_i) sono internazionalmente riconosciuti due schemi

¹ i congeneri di PCB vengono spesso identificati in modo abbreviato con il numero progressivo “BZ Congener Number”, dove l'acronimo “BZ” definisce le lettere iniziali dei nomi degli analisti che hanno descritto per primi tali composti in: Ballschmiter, K. and Zell, M., 1980. Analysis of polychlorinated biphenyls (PCB) by glass capillary gas chromatography. Fresenius' Zeitschrift für Analytische Chemie, 302: 20–31.; URL http://en.wikipedia.org/wiki/PCB_congener_list <11/02/2014>

² l'affinità di legame tra molecola e recettore è funzione del numero e della posizione degli atomi di cloro che determinano una differente configurazione spaziale della molecola (coplanare o non-coplanare); il meccanismo di azione tossicologica, non è completamente noto, sembra legato ad un'alterazione mediata dal recettore *AhR* nell'espressione di una serie di geni connessi, tra l'altro, con la crescita e la differenziazione cellulare (IARC, 1997).

ponderali: il primo, sviluppato in ambito NATO/CCMS (1988), sistema I-TEQ, *International Toxicity Equivalent*, è utilizzato principalmente per misurare i livelli di tossicità nelle matrici ambientali (acqua, aria, suolo) mentre il secondo, sviluppato da OMS (Van den Berg *et al.*, 1998), sistema WHO-TEQ, che comprende anche i congeneri policlorobifenili diossina-simili (PCB-DL), è tipicamente utilizzato per valutare i possibili effetti sulla salute umana.

Nella Tabella 2-1 sono riportati per i congeneri elencati negli schemi ponderali I-TEQ e WHO-TEQ i rispettivi fattori di tossicità equivalente che indicano la relativa pericolosità rispetto al valore unitario di riferimento definito dal composto 2,3,7,8-TCDD.

#	composto	abbreviazione	classe	I-TEF 1989	WHO-TEF 1998	WHO-TEF 2005
1	PCB-77	P77	non-orto PCB	-	1.0E-04	1.0E-04
2	PCB-81	P81	non-orto PCB	-	1.0E-04	3.0E-04
3	PCB-126	P126	non-orto PCB	-	1.0E-01	1.0E-01
4	PCB-169	P169	non-orto PCB	-	1.0E-02	3.0E-02
5	PCB-105	P105	mono-orto PCB	-	1.0E-04	3.0E-05
6	PCB-114	P114	mono-orto PCB	-	5.0E-04	3.0E-05
7	PCB-118	P118	mono-orto PCB	-	1.0E-04	3.0E-05
8	PCB-123	P123	mono-orto PCB	-	1.0E-04	3.0E-05
9	PCB-156	P156	mono-orto PCB	-	5.0E-04	3.0E-05
10	PCB-157	P157	mono-orto PCB	-	5.0E-04	3.0E-05
11	PCB-167	P167	mono-orto PCB	-	1.0E-05	3.0E-05
12	PCB-189	P189	mono-orto PCB	-	1.0E-04	3.0E-05
13	2,3,7,8-TCDD	D4	PCDD	1.0E+00	1.0E+00	1.0E+00
14	1,2,3,7,8-PeCDD	D5	PCDD	5.0E-01	1.0E+00	1.0E+00
15	1,2,3,4,7,8-HxCDD	D6a	PCDD	1.0E-01	1.0E-01	1.0E-01
16	1,2,3,6,7,8-HxCDD	D6b	PCDD	1.0E-01	1.0E-01	1.0E-01
17	1,2,3,7,8,9-HxCDD	D6c	PCDD	1.0E-01	1.0E-01	1.0E-01
18	1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	D7	PCDD	1.0E-02	1.0E-02	1.0E-02
19	OCDD	D8	PCDD	1.0E-03	1.0E-04	3.0E-04
20	2,3,7,8-TCDF	F4	PCDF	1.0E-01	1.0E-01	1.0E-01
21	1,2,3,7,8-PeCDF	F5a	PCDF	5.0E-02	5.0E-02	3.0E-02
22	2,3,4,7,8-PeCDF	F5b	PCDF	5.0E-01	5.0E-01	3.0E-01
23	1,2,3,4,7,8-HxCDF	F6a	PCDF	1.0E-01	1.0E-01	1.0E-01
24	1,2,3,6,7,8-HxCDF	F6b	PCDF	1.0E-01	1.0E-01	1.0E-01
25	1,2,3,7,8,9-HxCDF	F6c	PCDF	1.0E-01	1.0E-01	1.0E-01
26	2,3,4,6,7,8-HxCDF	F6d	PCDF	1.0E-01	1.0E-01	1.0E-01
27	1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	F7a	PCDF	1.0E-02	1.0E-02	1.0E-02
28	1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	F7b	PCDF	1.0E-02	1.0E-02	1.0E-02
29	OCDF	F8	PCDF	1.0E-03	1.0E-04	3.0E-04

Tabella 2-1 Fattori di tossicità equivalente (TEF) per i congeneri di diossine, furani e policlorobifenili diossina-simili secondo gli schemi ponderali I-TEQ e WHO-TEQ.

I fattori di tossicità equivalente vengono periodicamente aggiornati sulla base delle informazioni che emergono dagli studi tossicologici. Nel 2005 i fattori WHO-TEF sono stati rivisti, modificando i precedenti valori TEF relativi ad alcuni congeneri (cfr. Tabella 2-1). Le raccomandazioni dell'OMS prevedono che i nuovi valori di TEF siano applicati da subito tuttavia non tutte le nazioni hanno ancora provveduto a recepire tali prescrizioni nei rispettivi documenti tecnico-normativi.

Per la concentrazione in atmosfera di diossine e furani (PCDD/F) e di policlorobifenili diossina-simili (PCB-DL) non è stata proposta dall'OMS alcuna linea guida perché l'inalazione diretta di questi composti rende conto solo di una frazione minima (dell'ordine di 1-5%) dell'esposizione totale attribuibile all'assunzione tramite la catena alimentare (WHO, 2000).

Le concentrazioni atmosferiche medie di PCDD/F in ambiente urbano sono stimate pari a circa 0.1 pg/m³ (3 ng/m³ per PCB) anche se sono possibili variazioni molto significative nei differenti siti di misura (WHO, 2000). Sebbene tali livelli di concentrazione atmosferica rappresentino un

contributo minimo all'esposizione umana diretta costituiscono però un'importante fonte di contaminazione della catena alimentare. Nonostante tali evidenze scientifiche è però molto difficile calcolare l'esposizione indiretta dovuta alla contaminazione da cibo per deposizione atmosferica (WHO, 2000).

In Germania, la Commissione degli Stati Federali per la protezione dalle Immissioni (LAI) ha proposto nel 1994 un limite cautelativo per l'aria ambiente di 150 fg I-TEQ/m³. Successivamente nel 2004, la stessa commissione (LAI, 2004), a seguito di una revisione congiunta con WHO ha adottato un limite per la concentrazione totale in aria di miscele di PCDD, PCDF e PCB-DL pari a 150 fg WHO-TEQ/m³ (e, quindi, comprendendo in questo caso anche alcuni congeneri, quali PCB-DL, che tipicamente risultano presenti in concentrazione più elevate).

Dal punto di vista dei riferimenti tecnici-normativi esiste solo un vecchio orientamento della Commissione Consultiva Tossicologica Nazionale (Di Domenico, 1988) che prevede per l'ambiente atmosferico esterno una concentrazione (I-TEQ) pari a 40 fg/m³, mentre per l'OMS una presenza in aria di 300 fg/m³ è da considerare come un possibile indice di sorgenti locali di emissione che devono essere opportunamente identificate e controllate.

2.2 Modalità di campionamento e punti di monitoraggio

Il monitoraggio è stato effettuato prevalentemente con campionatori "alto volume" che si distinguono dai "basso volume" per un elevato flusso di aspirazione (la pompa di prelievo ha un flusso massimo di 500 l/min contro gli usuali 38 l/min dei campionatori per PM10). La matrice di campionamento è il particolato atmosferico arricchito su filtro, per il prelievo della frazione solida di PCDD/PCDF/PCB-DL, e la schiuma poliuretana adsorbente (PUF), per la frazione volatile-gassosa. Poiché, allo stato attuale, non esistono metodiche tecniche uniformi e/o raccomandate dalla normativa di riferimento per la valutazione dello stato di qualità dell'aria rispetto a questo tipo di inquinanti è stato necessario ottimizzare le modalità di campionamento sia in funzione dei limiti analitici (metodologie di estrazione ed analisi³) che della capacità operativa e dell'effettiva disponibilità di campionatori con un adatto supporto di "deposito ed arricchimento" (filtri per il particolato atmosferico e schiuma poliuretana adsorbente - PUF - per la frazione volatile).

Il monitoraggio con "alto volume", che è la metodica più frequentemente utilizzata per il campionamento di PCDD, PCDF e PCB-DL è stato effettuato rispetto a tempi di prelievo molto differenti che sono stati calibrati in funzione delle molteplici e differenti esigenze di valutazione e dei limiti operativi dei campionatori e delle metodiche analitiche.

In estrema sintesi, le modalità di campionamento adottate sono state definite, di volta in volta, considerando i seguenti molteplici aspetti (spesso contrastanti):

- la necessità di caratterizzare in modo adeguato e preciso un particolare evento: ad esempio, campionamento in emergenza, di breve periodo, con un tempo di prelievo tipico di 1-2 h oppure campionamento programmato, di medio-lungo periodo, con tempi di prelievo variabili da 12-24 h fino a 168 h;
- la necessità di garantire adeguata integrità e conservazione dei composti chimici presenti nei campioni (tempo di esposizione);
- il limite strumentale di funzionamento dei campionatori e la "tenuta" nel tempo del flusso di aspirazione (cioè portata massima della pompa e le eventuali perdite di carico);

³ metodi US-EPA: 1613B:2004 per diossine e furani, 1668C: 2010 per PCB diossina-simili.

- o il limite chimico analitico che impone la raccolta di un quantitativo minimo di composto necessario per essere adeguatamente rilevato dalla catena di misura (limite di quantificazione).

Nella Tabella successiva vengono sinteticamente descritte le principali caratteristiche e le modalità di esercizio dei campionatori “alto volume” e “basso volume” utilizzati per il monitoraggio dei campioni relativi agli inquinanti PCDD/PCDF/PCB-DL che sono discussi nel presente lavoro.

tipo campionatore	flusso pompa aspirazione	matrice campionamento	tipologia filtro, dimensione	tempo di prelievo
“alto volume” TCR Tecora Echo HiVol	225 l/min	PTS + PUF	fibra quarzo, 102 mm	da 1 a 168 h
“basso volume” TCR Tecora	38 l/min	PM10 + PUF	fibra quarzo, 47 mm	168 h

Tabella 2-2 Strumentazione utilizzata per il campionamento di PCDD/PCDF/PCB-DL.

La valutazione e la discussione dei risultati presentati estesamente nel capitolo successivo si riferisce al totale di 83 campioni di PCDD/PCDF/PCB-DL prelevati presso 14 comuni della Provincia di Treviso e riconducibili a tre “tipiche” condizioni ambientali (Tabella 2-3): “normale” (monitoraggio programmato nel corso dell’anno), “*panevin*” (monitoraggio nel corso dei tradizionali falò di inizio anno), “incendio” (monitoraggio in emergenza effettuato durante o a seguito di eventi incidentali presso attività produttive).

Comune del sito di monitoraggio	condizioni ambientali (tipo di monitoraggio)		
	normale	panevin	incendio
Cavaso del Tomba	6	0	0
Conegliano	0	0	2
Crocetta del Montello	1	0	5
Loria	0	0	1
Mansuè	15	1	0
Mareno di Piave	0	0	1
Moriago della Battaglia	1	0	1
Oderzo	0	0	2
Pederobba	6	0	1
Pieve di Soligo	1	0	0
San Vendemiano	0	1	0
Treviso	25	2	9
Vidor	1	0	0
Vittorio Veneto	1	0	0
Totale campioni	57	4	22

Tabella 2-3 Numero di campionamenti PCDD/PCDF/PCB-DL effettuati nel periodo 2007-2013 presso 14 siti della Provincia di Treviso in differenti condizioni ambientali.

E’ evidente dalla tabella che si tratta, per la maggior parte, di campioni di qualità dell’aria prelevati in condizioni “normali” (57 campioni totali) presso 12 stazioni fisse e/o mobili, tra le quali, con maggior frequenza, si riscontrano le stazioni fisse di Treviso e Mansuè (rispettivamente con 25 e 15 campioni, molti dei quali sono stati appositamente programmati e condotti in periodi

vicini e con le stesse modalità di prelievo per permettere una valutazione di tipo comparato tra siti “urbani” e di “background”).

Per quanto riguarda, invece, il monitoraggio effettuato in condizioni emergenziali (incendi presso varie attività produttive) si tratta di 22 campioni prelevati presso 8 differenti siti tra cui spiccano in particolare il Comune di Treviso con 9 campioni (6 dei quali prelevati nel corso dell’incendio avvenuto nell’aprile 2007 presso l’attività produttiva “*De Longhi*”) ed il Comune di Crocetta del Montello (5 campioni prelevati durante e a seguito di 2 incendi presso altrettante attività produttive avvenuti in stretta successione nel periodo luglio-agosto 2012).

Infine, vanno ricordati i 4 campionamenti effettuati in occasione dei tradizionali falò di inizio anno, detti anche *panevin*, presso i comuni di Treviso e Mansuè (3 campioni nel periodo 2010-2012) e San Vendemiano (1 campione nel 2008).

2.3 Trattamento ed analisi statistica dei dati

Nel calcolo dei risultati analitici relativi ad osservazioni chimico-ambientali con concentrazioni inferiori al limite di rilevabilità/quantificazione⁴, la procedura più comunemente utilizzata per il trattamento dei dati “censurati”⁵ è la *sostituzione* con una frazione del corrispondente valore limite. Questa procedura, ampiamente praticata e fortemente consolidata nell’operatività ordinaria di laboratori e analisti, secondo alcuni autori (Helsel, 2006; 2012), dovrebbe essere più appropriatamente classificata come una “falsificazione / fabbricazione / montatura” di dati (nella letteratura tecnica inglese viene utilizzato il termine *fabrication*).

Il problema relativo alla sostituzione dei dati inferiori al limite di quantificazione/rilevabilità è che si tratta di una pratica non neutrale ma invasiva perché, di fatto, introduce un “pattern esogeno” nel data set originario, e perché la scelta del valore di sostituzione, qualunque esso sia, è comunque arbitraria, ancorché ampiamente accettata, e soprattutto priva di alcun robusto fondamento teorico (Helsel and Hirsch, 2002; Helsel, 2005).

Metodiche specifiche per incorporare l’informazione relativa alla presenza di dati “censurati” (senza ricorrere alla sostituzione dei valori) sono ampiamente utilizzate nelle statistiche mediche ed industriali dove vengono rispettivamente chiamate “analisi di sopravvivenza” ed “analisi di affidabilità”⁶.

Procedure statistiche efficaci per trattare i dati *censurati* combinano in vario modo valori *superiori* al limite di rilevabilità/quantificazione con l’informazione contenuta nella *proporzione* dei dati *inferiori* a tali limiti. Nella pratica operativa di analisi dei dati ambientali si sta diffondendo sempre più l’utilizzo e l’accettazione di questi metodi grazie alla pubblicazione di manuali specifici per la valutazione statistica di *environmental censored data* (Helsel, 2012; U.S. EPA, 2009; U.S. Army Corps of Engineers, 2008).

Nell’archiviazione dei dati ambientali è sempre stata evitata la sostituzione diretta dei valori

⁴ si intendono quelle basse concentrazioni di inquinanti il cui effettivo valore è inferiore o compreso tra il limite di rilevabilità (LD) e/o il limite di quantificazione (LQ); il limite di rilevabilità (LD) ed il limite di quantificazione (LQ) identificano il limite inferiore di concentrazione sotto il quale il campione non può essere rivelato (LD) o quantificato (LQ) dal punto di vista analitico con un grado attendibile di probabilità statistica.

⁵ nella letteratura tecnico-scientifica di lingua inglese viene utilizzato il termine *censored data*, URL [<http://it.wikipedia.org/wiki/Censura_\(statistica\)>](http://it.wikipedia.org/wiki/Censura_(statistica)) <13/02/2014>

⁶ URL [<http://it.wikipedia.org/wiki/Analisi_di_sopravvivenza>](http://it.wikipedia.org/wiki/Analisi_di_sopravvivenza) <13/02/2014>

“censurati” tenendone traccia attraverso l’utilizzo di un apposito *flag*. La valutazione statistica è stata effettuata ricorrendo a specifiche procedure in grado di utilizzare l’informazione (parziale) contenuta nei dati “censurati” (Helsel, 2012).

In particolare, è stato impiegato lo stimatore di *Kaplan-Meier*⁷ nella variante *flipped for left-censored data* per la stima degli indici centrali (percentili, media) e il test di *Wilcoxon* nella forma generalizzata da *Peto & Prentice* (o *Peto & Peto test*) per la verifica delle ipotesi sulla differenza tra gruppi (di distribuzioni cumulative sperimentali). La variante dello stimatore di *Kaplan-Meier* per dati (ambientali) del tipo “minori di”, cioè “censurati a sinistra” (*left censored*), trasforma linearmente (*flipping*) i dati originali nel tipo “censurato a destra” sottraendo dal valore delle singole osservazioni una costante opportunamente dimensionata (con un valore superiore al massimo dei dati originali) che non altera la forma della distribuzione ma semplicemente ne inverte la “direzione” (Helsel, 2012)⁸.

Il ricorso alle tecniche derivate dell’analisi di sopravvivenza, tipicamente utilizzate in settori non ambientali, permette di estendere l’applicabilità di molti test statistici “tradizionali” ai dati di tipo “censurato”. In particolare, per PCDD/PCDF/PCB-DL si tratta di *multiple censored data*, cioè dati ambientali con più valori *non-detect* (“non rilevabili” o più genericamente indicati come “inferiori a”), sia per motivazioni di tipo analitico (differenti limiti di quantificazione) che per le modalità stesse di valutazione dei dati che presuppongono l’applicazione di differenti fattori di tossicità equivalente (TEF) per il calcolo della sommatoria riferita ai composti della miscela I-TEQ vs. WHO-TEQ.

La valutazione dei percentili tramite l’utilizzo della curva di sopravvivenza con il metodo di *Kaplan-Meier* non è formalmente impedita dalla presenza di “dati censurati” (per la stessa definizione di percentile). La valutazione della media (area sottesa dalla curva di sopravvivenza) è, invece, formalmente impossibile nel caso in cui la più piccola osservazione (o maggiore *flipped value*) è di tipo “censurato” (perché, di fatto, la lunghezza finale della “barra” relativa a quello specifico intervallo di concentrazione non può essere compiutamente determinata).

Per convenzione, nota come *Efron’s bias correction* (Klein and Moeschberger, 2003), la stima della media viene effettuata per sostituzione con il corrispondente valore “censurato” producendo in questo modo una stima⁹ che nell’unità originale ha un bias¹⁰ positivo (o negativo per i dati *flipped*). Quindi, nel caso di un unico *reporting limit* (termine utilizzato genericamente per indicare i limiti di rilevabilità/quantificazione) risulta che la stima della media del campione con

⁷ lo stimatore prende il nome dagli statistici Edward L. Kaplan e Paul Meier e dal loro lavoro sulle curve di sopravvivenza di una popolazione (Kaplan and Meier, 1958); è utilizzato in differenti discipline per stimare la “funzione di sopravvivenza” dei dati relativi alla durata di vita, ad esempio: in ricerca medica, per misurare la frazione di pazienti che vivono per un certo tempo dopo il trattamento, in economia, per misurare l’intervallo di tempo in cui si rimane disoccupati dopo la perdita del lavoro, ingegneria, per misurare il tempo prima del guasto di un componente di una macchina, in ecologia, per stimare quanto tempo i frutti rimangono sulle piante prima di essere rimossi. Il diagramma dello stimatore di *Kaplan-Meier* per la funzione di sopravvivenza è rappresentato da una serie di gradini orizzontali di ampiezza decrescente che per campioni sufficientemente grandi approssima la funzione di sopravvivenza della popolazione. La curva di *Kaplan-Meier* è un metodo statistico in grado di tener conto di dati “censurati a destra” (ad esempio, quando un soggetto è perso nel *follow-up*), URL [http://it.wikipedia.org/wiki/Stimatore di Kaplan-Meier](http://it.wikipedia.org/wiki/Stimatore_di_Kaplan-Meier) <13/02/2014>.

⁸ il *flipping* dei dati è necessario solo perché i principali software statistici prevedono l’utilizzo dello stimatore di *Kaplan-Meier* con dati “censurati a destra”.

⁹ lo stimatore di *Kaplan-Meier* fornisce una stima corretta (*unbiased*) della media di popolazione (Meier *et al.*, 2004).

¹⁰ URL [http://it.wikipedia.org/wiki/Bias \(statistica\)](http://it.wikipedia.org/wiki/Bias_(statistica)) <14/02/2014>

dati “censurati” è esattamente identica al caso di sostituzione con il *reporting limit* (*upper bound*). Poiché questo tipo di limitazione si verifica solo relativamente al caso del più piccolo dei *reporting limits*, il *bias* positivo introdotto dal metodo di *Kaplan-Meier* nella stima della media è molto inferiore che non nel caso della semplice sostituzione *upper bound* per *multiple censored data* (cioè nella stima della media secondo il metodo di *Kaplan-Meier* avviene una sola sostituzione *upper bound* per un solo - il più piccolo - limite di rilevabilità/quantificazione). Poiché, di fatto, è impossibile “estrapolare” un valore inferiore a quello corrispondente al più piccolo dei vari *reporting limit*, l’effettiva utilità dello stimatore di *Kaplan-Meier* nella stima della media (ma non nel caso dei percentili¹¹) è annullata per il caso di un singolo valore di rilevabilità/quantificazione (*reporting limit*).

Una corretta e robusta stima della media è di fondamentale importanza ai fini del presente studio perché garantisce una modalità alternativa per il calcolo della sommatoria¹² I-TEQ o WHO-TEQ, senza dover ricorrere a particolari convenzioni di sostituzione per i dati “censurati” (Helsel, 2010).

L’analisi e la valutazione del data-set è stata effettuata tramite l’utilizzo dell’ambiente e linguaggio di programmazione R (R Core Team, 2013), di pacchetti statistici dedicati per la valutazione dei dati censurati (“NADA”; Lee, 2013) e per la rappresentazione grafica dei risultati (“lattice”; Sarkar, 2009).

Per verifica rispetto alle consolidate, ancorché formalmente e sostanzialmente errate, pratiche di sostituzione dei dati “censurati”, nelle tabelle di sintesi verrà spesso proposto anche il confronto con i risultati derivanti dai due estremi approcci di sostituzione (DIR 02/70/CE): cioè del limite inferiore o *lower bound* (con valore pari a zero) e del limite superiore o *upper bound* (con valore pari al limite stesso).

Infine, c’è da rilevare che per convenzione tutti i valori di concentrazione dei composti monitorati (diossine, furani e PCB diossina-simili) sono stati riferiti al valore ambientale “tal quale” senza alcun tipo di normalizzazione rispetto a specifiche condizioni standard di riferimento (i.e. temperatura, pressione). L’assenza di linee guida e/o di una normativa specifica sul monitoraggio e la valutazione dello stato di qualità dell’aria per questi composti (e, quindi, su modalità e tempi di campionamento, analisi, trattamento ed espressione dei risultati) impone necessariamente di operare delle scelte a priori che però *limitano fortemente* l’effettiva comparabilità dei dati riportati in tutta la letteratura tecnico-scientifica di tipo ambientale.

¹¹ lo stimatore di *Kaplan-Meier* è stato fondamentalmente concepito per una corretta stima dei percentili della popolazione.

¹² in questo caso, la sommatoria è banalmente calcolata come n volte la media, dove $n = 17$ per I-TEQ e $n = 29$ per WHO-TEQ.

3. Presentazione dei risultati

Nei paragrafi successivi sono presentati e discussi i risultati del monitoraggio dello stato di qualità dell'aria relativi alle concentrazioni ambientali di PCDD, PCDF e PCB-DL rilevati:

- in condizioni “normali” (paragrafo 3.1) con campionamenti conoscitivi programmati nel periodo 2008-2013 presso differenti siti della Provincia di Treviso (sono qui ricompresi anche i monitoraggi effettuati in occasione dei tradizionali falò di inizio anno o *panevin*);
- in “emergenza incendio” (paragrafo 3.2) con campionamenti effettuati a partire dal 2007 nel corso o in seguito di eventi incidentali (incendi) presso specifiche attività produttive.

Infine, nel paragrafo 3.3 viene proposta una valutazione del profilo di congeneri (*fingerprint*) monitorati in differenti condizioni ambientali.

3.1 Monitoraggio programmato in condizioni “normali”

I valori della sommatoria di PCDD/F, espressi secondo lo schema ponderale I-TEQ (riferito ad una miscela di 17 composti), e di PCDD/PCDF/PCB-DL, secondo lo schema WHO-TEQ (nelle versioni del 1989 e del 2005, entrambe riferite ad una miscela di 29 composti) sono stati calcolati secondo le convenzioni di sostituzione *lower bound* e *upper bound* (rispettivamente, uguale a zero e al valore limite di quantificazione - LQ) e secondo il metodo di *Kaplan-Meier* (che permette il calcolo della media senza sostituzione anche in presenza dati “censurati”).

In Tabella 3-1 sono riportati i principali dati di sintesi sui campionamenti programmati di PCDD/PCDF/PCB-DL, effettuati nel periodo dal 2008 al 2013, nel territorio della provincia di Treviso: sono indicati in ordine alfabetico per Comune e cronologico per data di monitoraggio, i valori relativi alla durata (hh), al volume complessivo di prelievo (m³) ed alla temperatura ambientale media di campionamento (°C). Per ciascun valore della sommatoria, espressa in fg/m³, secondo gli schemi I-TEQ vs. WHO-TEQ (i cui valori non sono direttamente comparabili perché riferiti ad una differente miscela di composti: 17 vs. 29) è stato esplicitamente indicato il numero di componenti della sommatoria con concentrazione inferiore al limite di quantificazione (nLQ); questa indicazione (spesso omessa in letteratura tecnica) è di fondamentale importanza per poter apprezzare e valutare appieno la robustezza dei valori riportati in tabella. Infatti, una sommatoria con un alto numero di dati “censurati”, cioè composti con concentrazione inferiore al limite di quantificazione, indica necessariamente un forte peso delle assunzioni di calcolo, oltre che della metodica di campionamento e di determinazione analitica.

Da notare che in Tabella 3-1, le sommatorie calcolate tramite lo stimatore di *Kaplan-Meier*¹³ con una percentuale di dati “censurati” superiore ad una determinata soglia critica (qui definita arbitrariamente in 80%) sono state contrassegnate con un apposito *flag* (cfr. simbolo <) che indica una stima di tipo “cautelativo” (sovrastima), il cui vero valore è sicuramente inferiore e comunque mai precisamente determinabile da qualunque metodo utilizzato (Helsel, 2012). In particolare, queste limitazioni risultano particolarmente evidenti per le sommatorie caratterizzate dalla presenza di un solo congenere “non censurato”: infatti, a rigore, tali sommatorie non dovrebbero essere nemmeno considerate perché, di fatto, non determinabili (si è preferito comunque riportarle per completezza di informazione sapendo che l'effettivo valore delle stesse è riferito ad un livello

¹³ URL http://it.wikipedia.org/wiki/Stimatore_di_Kaplan-Meier <05/02/2014>

censurato “inferiore a” quello riportato in tabella che si colloca, generalmente, nella “coda a sinistra” dei valori effettivamente misurati).

comune	data inizio	hh	vol	temp	um	Σ I-TEQ				Σ WHO-TEQ-1998				Σ WHO-TEQ-2005					
						nLQ	LOW	UPP	K-M	nLQ	LOW	UPP	K-M	LOW	UPP	K-M			
Cavaso del Tomba	03/12/2008	12	4	53.76	2.1	fg/m3	15	2.31	94.94	11.31	<	25	2.59	160.01	5.73	2.21	156.37	4.52	<
Cavaso del Tomba	17/03/2009	00	24	320.75	6.3	fg/m3	14	0.90	16.35	3.83	<	20	1.25	27.49	2.23	0.92	26.67	1.65	
Cavaso del Tomba	18/08/2009	00	24	320.76	24.2	fg/m3	16	0.46	15.93	7.82	<	18	4.48	23.94	5.73	3.62	21.61	4.28	
Cavaso del Tomba	15/12/2009	00	24	320.76	3.8	fg/m3	9	5.50	19.14	8.29		17	5.41	24.33	6.61	5.36	22.81	6.50	
Cavaso del Tomba	19/01/2010	00	24	320.76	1.3	fg/m3	12	1.48	16.76	4.10		18	1.54	22.11	2.54	1.43	20.51	2.34	
Cavaso del Tomba	30/03/2010	00	24	322.10	7.5	fg/m3	14	0.53	15.83	1.73	<	19	0.77	21.32	1.34	0.60	19.68	1.03	
Crocetta del Montello	17/09/2013	00	168	2248.50	18.0	fg/m3	3	3.79	4.68	4.00		4	6.27	7.73	6.39	4.89	6.39	5.02	
Mansuè	20/04/2009	10	96	217.00	14.2	fg/m3	14	0.71	23.55	2.78	<	18	0.94	31.55	1.66	0.72	29.17	1.31	
Mansuè	21/04/2009	00	24	320.76	16.7	fg/m3	13	0.95	16.24	2.70		20	1.16	21.72	1.93	0.99	20.08	1.69	
Mansuè	17/07/2009	00	168	385.17	23.1	fg/m3	13	0.88	13.62	2.50		19	1.22	18.34	2.05	0.97	16.87	1.66	
Mansuè	27/10/2009	00	168	382.68	9.3	fg/m3	5	21.37	27.90	23.85		12	21.11	32.08	22.10	17.54	28.71	18.62	
Mansuè	15/01/2010	00	168	382.26	0.5	fg/m3	5	30.17	36.12	31.92		11	30.08	40.47	30.99	23.68	34.27	24.60	
Mansuè	22/04/2010	00	168	409.80	17.5	fg/m3	11	2.12	13.46	3.98		17	2.35	17.83	3.22	2.13	16.45	2.87	
Mansuè	22/07/2010	00	168	384.23	22.1	fg/m3	14	0.44	13.27	1.39	<	16	0.91	18.12	1.55	0.57	16.57	0.94	
Mansuè	26/10/2010	00	168	384.54	8.5	fg/m3	7	16.53	23.74	18.65		11	16.61	28.23	17.57	12.85	24.68	13.84	
Mansuè	19/01/2011	00	168	2074.13	5.3	fg/m3	0	59.87	59.87	59.77		1	68.35	68.37	68.23	58.38	58.44	58.29	
Mansuè	23/03/2011	00	168	2248.47	14.9	fg/m3	0	110.15	110.15	110.07		-	-	-	-	-	-	-	
Mansuè	18/05/2011	00	168	2248.46	23.0	fg/m3	7	3.36	4.59	3.68		11	3.68	5.83	3.91	2.71	5.22	2.97	
Mansuè	13/07/2011	00	168	2247.53	27.7	fg/m3	7	2.41	3.64	2.69		9	2.98	4.96	3.18	2.08	4.10	2.26	
Mansuè	21/09/2011	00	168	2248.48	22.0	fg/m3	1	21.79	21.90	21.77		2	25.76	25.89	25.69	23.29	23.45	23.25	
Mansuè	16/11/2011	00	168	1597.23	11.0	fg/m3	0	73.28	73.28	73.20		1	83.94	83.96	83.84	71.40	71.48	71.31	
Mansuè	05/01/2012	19	12	154.81	5.0	fg/m3	1	3618.35	3621.58	3619.18		1	4202.00	4205.23	4202.76	3109.93	3113.16	3110.49	
Mansuè	09/01/2012	19	12	160.16	3.0	fg/m3	2	109.66	120.59	113.83		3	189.63	208.62	192.88	164.09	183.57	167.04	
Moriago della Battaglia	19/11/2013	00	168	2248.48	9.6	fg/m3	0	47.32	47.32	47.24		0	53.23	53.23	53.13	46.83	46.83	46.74	
Pederobba	03/12/2008	12	4	53.74	8.7	fg/m3	13	4.79	96.89	14.55		22	5.36	534.45	10.95	4.49	593.96	9.27	
Pederobba	17/03/2009	00	24	320.76	10.7	fg/m3	8	20.49	29.53	22.48		15	21.06	40.93	22.47	15.73	36.63	17.44	
Pederobba	18/08/2009	00	24	320.75	30.2	fg/m3	16	0.03	15.63	0.51	<	19	1.61	22.47	2.75	0.42	19.82	0.81	
Pederobba	15/12/2009	00	24	320.75	0.7	fg/m3	6	32.78	40.65	34.62		9	35.07	46.97	35.98	27.83	39.97	28.81	
Pederobba	19/01/2010	00	24	320.75	6.2	fg/m3	2	61.03	63.37	62.07		5	70.63	73.10	70.94	59.69	62.40	59.95	
Pederobba	30/03/2010	00	24	322.10	13.1	fg/m3	13	1.00	16.29	2.72		17	1.31	21.85	2.21	1.06	20.14	1.78	
Pieve di Soligo	29/10/2013	00	168	2248.50	15.9	fg/m3	0	10.51	10.51	10.43		1	12.35	12.37	12.25	10.70	10.75	10.61	
San Vendemiano	19/01/2008	19	2	-	-	fg/m3	5	113.60	129.04	118.72		10	118.02	192.81	124.67	85.87	170.49	94.11	
Treviso	15/07/2008	18	2	23.76	28.5	fg/m3	16	3.36	212.06	57.12	<	27	5.84	738.06	73.51	4.11	791.52	25.93	<
Treviso	29/01/2009	00	24	320.74	6.6	fg/m3	0	89.58	89.58	89.51		5	98.22	105.11	99.53	81.13	89.24	82.55	
Treviso	17/04/2009	00	134	309.00	15.1	fg/m3	13	1.21	17.08	3.39		18	1.59	22.93	2.65	1.30	21.11	2.20	
Treviso	21/04/2009	00	24	320.75	15.2	fg/m3	14	0.30	15.75	1.26	<	18	1.80	22.51	2.63	0.73	19.97	1.36	
Treviso	17/07/2009	00	168	384.41	23.9	fg/m3	13	0.72	13.82	2.03		17	2.49	20.10	3.67	1.26	17.61	2.14	
Treviso	21/07/2009	00	24	322.09	28.3	fg/m3	12	1.29	16.50	3.47		17	4.16	24.63	6.01	2.07	21.07	3.45	
Treviso	27/10/2009	00	168	381.67	10.8	fg/m3	3	31.27	36.51	33.33		10	31.02	40.70	32.12	25.72	35.60	26.79	
Treviso	01/11/2009	00	24	322.09	11.3	fg/m3	4	42.25	49.23	44.93		9	42.28	54.52	43.45	33.25	45.73	34.34	
Treviso	05/01/2010	19	12	161.44	2.9	fg/m3	3	96.61	109.00	101.13		6	97.67	120.52	100.76	77.15	100.50	79.98	
Treviso	15/01/2010	00	168	385.32	1.4	fg/m3	3	36.09	41.28	37.97		7	36.07	45.65	37.23	28.86	38.65	30.02	
Treviso	22/04/2010	00	24	320.76	18.2	fg/m3	14	0.69	16.06	2.12	<	19	1.14	21.78	1.93	0.80	19.96	1.36	
Treviso	22/04/2010	00	168	408.48	18.1	fg/m3	9	6.24	16.40	7.90		13	13.19	26.52	14.03	12.89	25.06	13.56	
Treviso	22/07/2010	00	24	228.28	30.7	fg/m3	15	0.57	22.28	2.18	<	17	2.72	31.81	4.13	1.19	28.23	2.07	
Treviso	22/07/2010	00	168	384.55	23.9	fg/m3	15	0.33	13.22	1.16	<	17	1.76	19.03	2.63	0.75	16.80	1.28	
Treviso	26/10/2010	00	24	320.74	11.1	fg/m3	8	22.70	31.37	25.53		-	-	-	-	-	-	-	
Treviso	26/10/2010	00	168	384.78	9.8	fg/m3	7	18.24	25.45	20.01		11	18.31	29.91	19.10	14.00	25.82	14.99	
Treviso	05/01/2011	19	12	161.44	2.8	fg/m3	0	626.66	626.66	626.60		0	701.02	701.02	700.92	611.83	611.83	611.75	
Treviso	11/01/2011	00	168	1848.85	8.2	fg/m3	0	42.71	42.71	42.63		0	48.44	48.44	48.32	40.79	40.79	40.68	
Treviso	15/03/2011	00	168	2248.50	10.6	fg/m3	2	9.98	10.65	10.12		-	-	-	-	-	-	-	
Treviso	10/05/2011	00	168	2248.48	23.0	fg/m3	5	4.76	5.87	4.95		-	-	-	-	-	-	-	
Treviso	05/07/2011	00	168	2248.48	29.6	fg/m3	7	2.60	3.88	2.84		8	8.18	10.01	8.38	7.14	8.95	7.29	
Treviso	13/09/2011	00	168	2248.50	26.0	fg/m3	6	3.39	4.61	3.72		6	8.59	10.37	8.82	7.35	9.13	7.54	
Treviso	08/11/2011	00	168	2248.42	12.8	fg/m3	0	23.90	23.90	23.82		1	28.77	28.79	28.65	24.53	24.58	24.40	
Treviso	17/09/2013	12	156	2099.18	20.1	fg/m3	3	4.31	5.14	4.49		4	6.32	7.77	6.39	5.06	6.55	5.14	
Treviso	15/10/2013	00	168	2026.26	15.0	fg/m3	1	19.59	19.84	19.59		2	22.32	22.59	22.23	18.57	18.88	18.51	
Treviso	29/10/2013	00	168	2248.47	14.6	fg/m3	0	13.88	13.88	13.81		0	16.59	16.59	16.49	14.21	14.21	14.11	
Treviso	19/11/2013	00	168	2248.46	8.4	fg/m3	1	13.53	13.75	13.51		8	15.44	15.68	15.38	13.05	13.33	13.01	
Vidor	15/10/2013	00	168	2248.47	16.0	fg/m3	1	15.19	15.41	15.19		1	17.40	17.63	17.32	14.60	14.82	14.52	

evidente dai valori riportati in Tabella 3-1, e come sarà meglio evidenziato nelle valutazioni successive, questi monitoraggi sono rappresentativi di “concentrazioni medie” che si collocano tendenzialmente agli “estremi superiori” delle condizioni “normali medie” (anche se riferiti a tempi di monitoraggio generalmente brevi, 12 h).

In estrema sintesi, i dati in Tabella 3-1 sono il resoconto dello stato attuale di conoscenza delle concentrazioni atmosferiche di PCDD/PCDF/PCB-DL rilevate nel territorio della Provincia di Treviso e, quindi, forniscono un riferimento di base per tutte le successive valutazioni ambientali riferite a questa tipologia di inquinanti. E' altresì evidente che qualsiasi tipo di confronto sui dati, e quindi ogni considerazione e valutazione sulla loro rappresentatività spaziale e temporale, deve essere accuratamente pesata sia in funzione delle metodiche di campionamento (durata e volume di prelievo, strumentazione utilizzata)¹⁴ che delle differenti condizioni ambientali di riferimento.

Per un confronto più immediato, di tipo visivo, di tutti i dati riportati in modo analitico nella precedente Tabella 3-1, si rimanda ai grafici ed alle considerazioni successive.

Nel grafico *dotplot* in Figura 3-1 viene presentato il confronto tra le sommatorie dei 17 congeneri della miscela I-TEQ calcolate con lo stimatore di *Kaplan-Meier*. I valori delle sommatorie, espressi in fg/m^3 (asse x, con scala logaritmica), rilevati con differenti modalità (tempo e volume di prelievo) presso 10 siti della Provincia di Treviso nel grafico sono ordinati dal basso verso l'alto) secondo il valore crescente di concentrazione relativo alla mediana di tutte le osservazioni presso ciascun sito (linea rossa); l'ordinamento delle osservazioni, all'interno di ciascun sito, è crescente (dal basso verso l'alto) in funzione del valore di concentrazione misurata; il valore medio di tutte le osservazioni per ciascun sito è anche indicato con una linea verticale blu e nell'asse delle ordinate sono riportate le principali informazioni relative alle modalità di monitoraggio: data e ora di inizio del campionamento, durata in h del prelievo, volume d'aria aspirato in m^3 , numero totale di composti “censurati” (con concentrazione inferiore al limite di quantificazione) rispetto al totale dei 17 congeneri della miscela I-TEQ.

Nel grafico *stripplot* in Figura 3-2 le sommatorie I-TEQ, calcolate con lo stimatore di *Kaplan-Meier*, sono presentate in una forma alternativa alla precedente in modo da permettere una lettura dei singoli risultati del monitoraggio presso ciascun sito in funzione degli indici centrali (mediana e media) delle concentrazioni monitorate nel territorio della Provincia di Treviso. In particolare, il grafico permette di apprezzare l'inquadramento complessivo dei valori di concentrazione presso ciascun sito (espressi in fg/m^3 , nell'asse y con scala logaritmica) rispetto ad una scala spaziale più ampia riferita a tutte le osservazioni considerate dalla presente valutazione (nel grafico: linea verticale rossa indicata con *grand mean* e linea verticale blu indicata con *grand median*).

In modo del tutto analogo, nei grafici da Figura 3-3 a Figura 3-6 sono riportate le stesse informazioni riferite alla miscela di 29 congeneri previsti dallo schema ponderale WHO-TEQ rispettivamente nelle due versioni del 1998 e del 2005. Rispetto alla valutazione delle sommatorie WHO-TWQ è molto importante sottolineare che i valori di concentrazione, ancorché numericamente simili a quelli dello schema I-TEQ, forniscono informazioni relative ad una miscela di congeneri più ampia che include anche i composti complessivamente ricompresi nel gruppo di policlorobifenili diossina-simile (PCB-DL). I valori di concentrazione riferiti alla sommatoria WHO-TEQ forniscono, quindi, delle informazioni ambientali e tossicologiche sostanzialmente differenti che rendono conto di spettro di composti chimici più ampio,

¹⁴ ad oggi, non esiste un protocollo tecnico consolidato od una specifica normativa di riferimento per la valutazione dello stato di qualità dell'aria di questi inquinati.

appositamente definito da WHO al fine di valutare in modo più completo possibile il grado di tossicità in relazione ai potenziali effetti sugli organismi animali e quindi sulla salute umana.

Rispetto ai dati presentati in Tabella 3-1 e nei grafici successivi (da Figura 3-1 a Figura 3-6) valgono le seguenti considerazioni di carattere generale:

- le concentrazioni ambientali misurate nel corso del 2008-2013 variano complessivamente di circa 3 ordini di grandezza: in condizioni “normali” si assestano su valori della mediana pari a circa 10-15 fg/m³ mentre in condizioni “particolari” alcune singole osservazioni possono raggiungere valori più alti (molto raramente superiori a 100 fg/m³) o addirittura “estremi” (ma per un intervallo temporale limitato come, ad esempio, il caso *panevin* del 2011 con circa 3-4 pg/m³ misurati presso il sito di Mansuè);
- le sommatorie (I-TEQ, WHO-TEQ) monitorate nel semestre “freddo” (ottobre-marzo) sono tendenzialmente più alte rispetto a quelle del semestre “caldo” (aprile-settembre), con una stratificazione “stagionale” che indica la possibile dipendenza di questi inquinanti dalle condizioni meteo-climatiche (cfr. paragrafo 3.3, Figura 3-24);
- l’indice di tendenza centrale più appropriato per descrivere una variabilità così ampia del data-set è la mediana (non la media, com’è possibile verificare direttamente dai grafici successivi) e, quindi, l’approccio statistico più corretto è di tipo non parametrico; considerata, inoltre, la significativa presenza di dati “censurati” è necessario evidenziare come molto spesso i test parametrici non riescono ad “estrarre” alcuna significatività statistica laddove invece riescono i corrispondenti test non parametrici implementati nel pacchetto “NADA” di R; con questo tipo di dati, questi specifici test non parametrici sono più potenti perché permettono di dimostrare con maggiore probabilità l’esistenza di differenze reali: diventano quindi una scelta che dovrebbe essere “obbligata” per chi ha il compito tecnico-istituzionale di evidenziare variazioni temporali e spaziali;
- per alcuni campioni l’alto numero di dati “censurati” limita fortemente la possibilità di una robusta stima dell’effettivo valore delle sommatorie (I-TEQ e WHO-TEQ); nel caso di campioni con dati “censurati” superiori all’80%, le sommatorie vanno intese solo come stime “cautelative” (sovrastime) il cui valore effettivo non può mai essere esattamente computato (sia nel caso di utilizzo dello stimatore di *Kaplan-Meier* che, ancora meno, nel caso del criterio di sostituzione)¹⁵;
- i dati ambientali sono riferiti a monitoraggi che nel corso del tempo sono cambiati sia in relazione alle modalità (“alto” vs. “basso volume”) che ai tempi di mediazione (breve vs. medio termine), in funzione delle contingenti esigenze di valutazione e della disponibilità di idonea strumentazione: è quindi evidente che, in mancanza di un “protocollo operativo standard”¹⁶, qualsiasi aggregazione dei dati è arbitraria e come tale criticabile; d’altro canto, l’obiettivo della valutazione è essenzialmente “conoscitivo” poiché manca uno *standard* tecnico-normativo per confrontare il livello ambientale misurato rispetto ad uno specifico “valore di riferimento”.

¹⁵ per questi campioni il confronto statistico andrebbe proposto, in termini più rigorosi, solo rispetto al numero di dati “censurati”; d’altro canto, nel presente studio il confronto tra gruppi è stato sempre effettuato tramite l’utilizzo di statistiche non parametriche (dove conta solo l’ordine relativo - *ranking*) e, quindi, superando le eventuali limitazioni dovute ad una stima non robusta;

¹⁶ l’assenza di un protocollo definito, consolidato e condiviso per il monitoraggio dello stato di qualità dell’aria di PCDD/PCDF/PCB-DL è spesso evidenziato nella letteratura tecnica di settore come una forte limitazione all’effettiva comparabilità dei risultati.

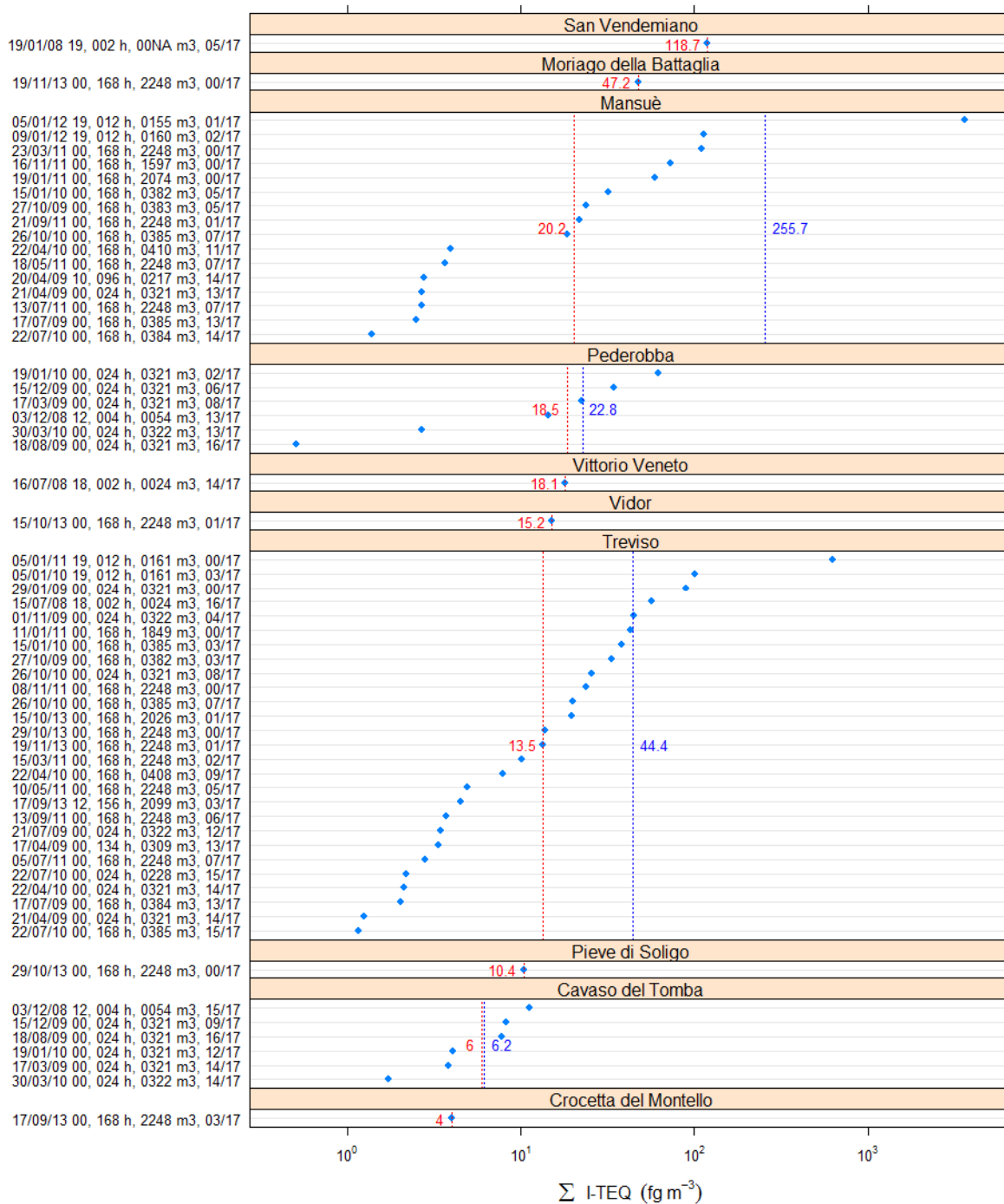


Figura 3-1 Sommatorie dei 17 congeneri I-TEQ (fg/m^3 , asse x, con scala logaritmica) monitorate presso 10 siti della Provincia di Treviso che sono riportati in ordine crescente (dal basso verso l'alto) del valore di concentrazione relativa alla mediana (linea rossa); inoltre, per ciascun sito i valori delle singole osservazioni sono riportati in ordine crescente (dal basso verso l'alto) di concentrazione misurata; per ciascun sito viene indicato anche, ove possibile, il valore medio delle osservazioni (linea blu); l'asse y riporta le principali informazioni relative al monitoraggio: data e ora di inizio, durata in h, volume in m^3 , numero di composti "censurati" (con concentrazione inferiore al limite di quantificazione) rispetto al totale di 17 congeneri della miscela.

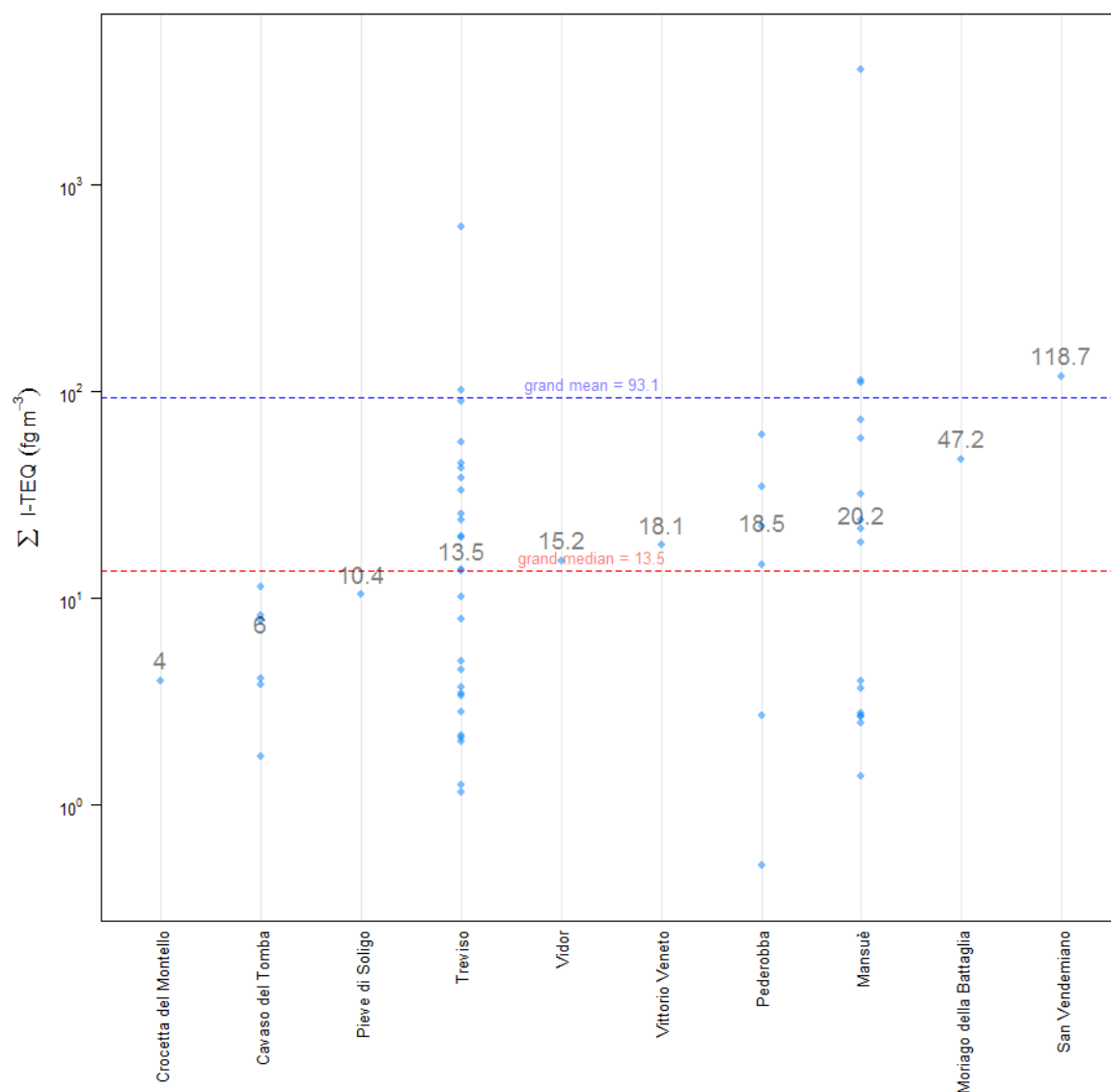


Figura 3-2 Sommatorie dei 17 congeneri I-TEQ (fg/m³, asse y, con scala logaritmica) monitorate presso 10 siti della Provincia di Treviso (asse x); i siti di monitoraggio sono riportati in ordine crescente (da sinistra a destra) secondo il valore di concentrazione relativo alla mediana (indicata con numero in grigio) delle varie osservazioni; nel grafico viene indicato anche il valore della “grande mediana” (linea rossa) e della “grande media” (linea blu) relativa a tutte le osservazioni presso tutti i siti considerati (asse y, con scala logaritmica); rispetto al grafico in Figura 3-1 questo tipo di rappresentazione fornisce una differente interpretazione dei risultati del monitoraggio relativi a ciascun sito in funzione degli indici centrali (mediana e media) relativi alle concentrazioni misurate nel territorio della Provincia di Treviso e, quindi, permette un inquadramento dei valori di concentrazione misurati presso ciascun sito rispetto ad una scala spaziale più ampia.

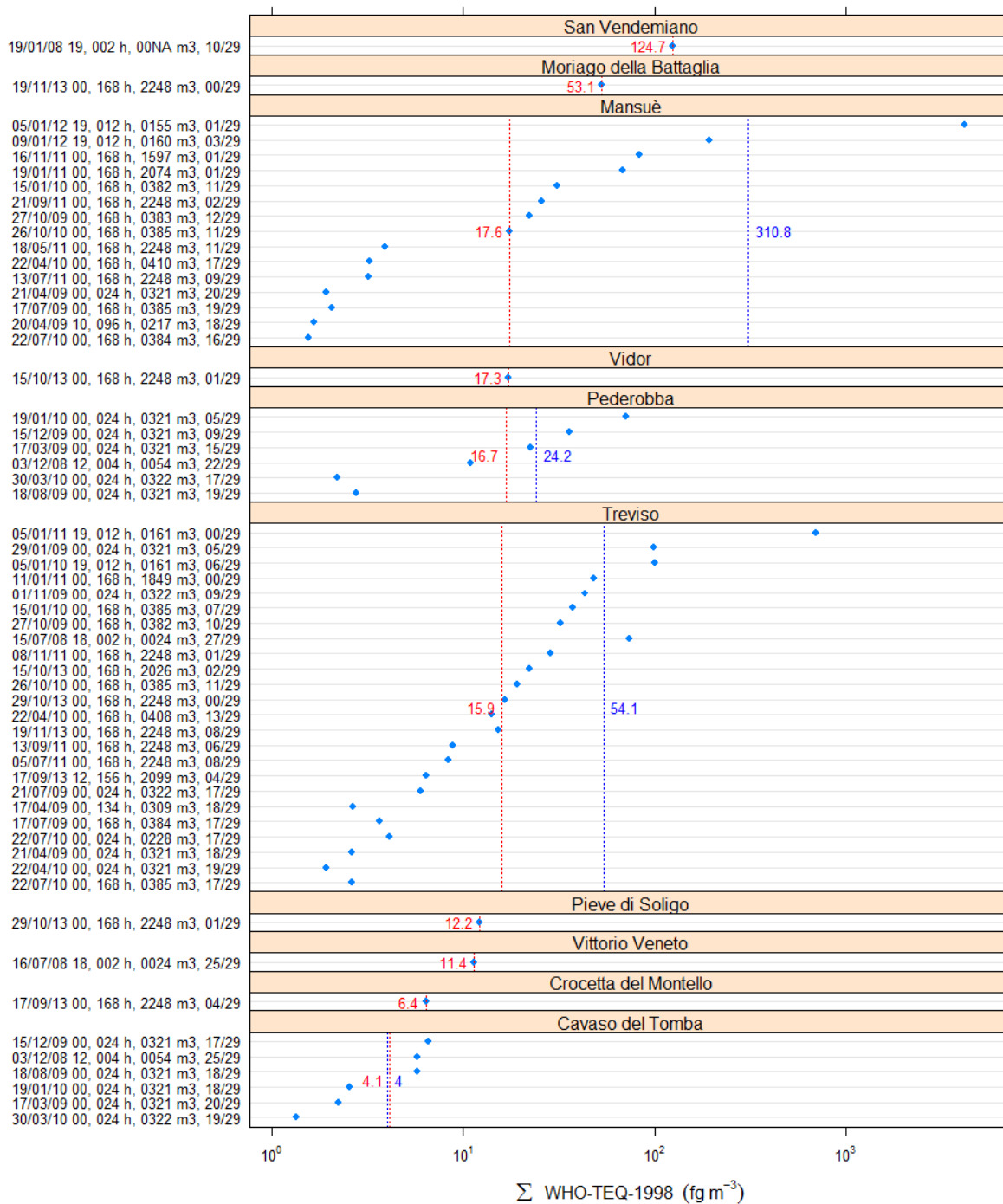


Figura 3-3 Sommatorie dei 29 congeneri nello schema ponderale WHO-TEQ del 1998 (fg/m^3 , asse x, con scala logaritmica) monitorate presso i 10 siti della Provincia di Treviso; si rimanda alla legenda di Figura 3-1 per dettagliate indicazioni sulla corretta lettura ed interpretazione del grafico (ordinamento siti ed osservazioni per sito, significato delle linee rosse e blu); l'asse y riporta le principali informazioni relative al monitoraggio: data e ora di inizio, durata in h, volume in m^3 , numero di composti "censurati" (concentrazione inferiore al limite di quantificazione) rispetto al totale dei 29 congeneri della miscela.

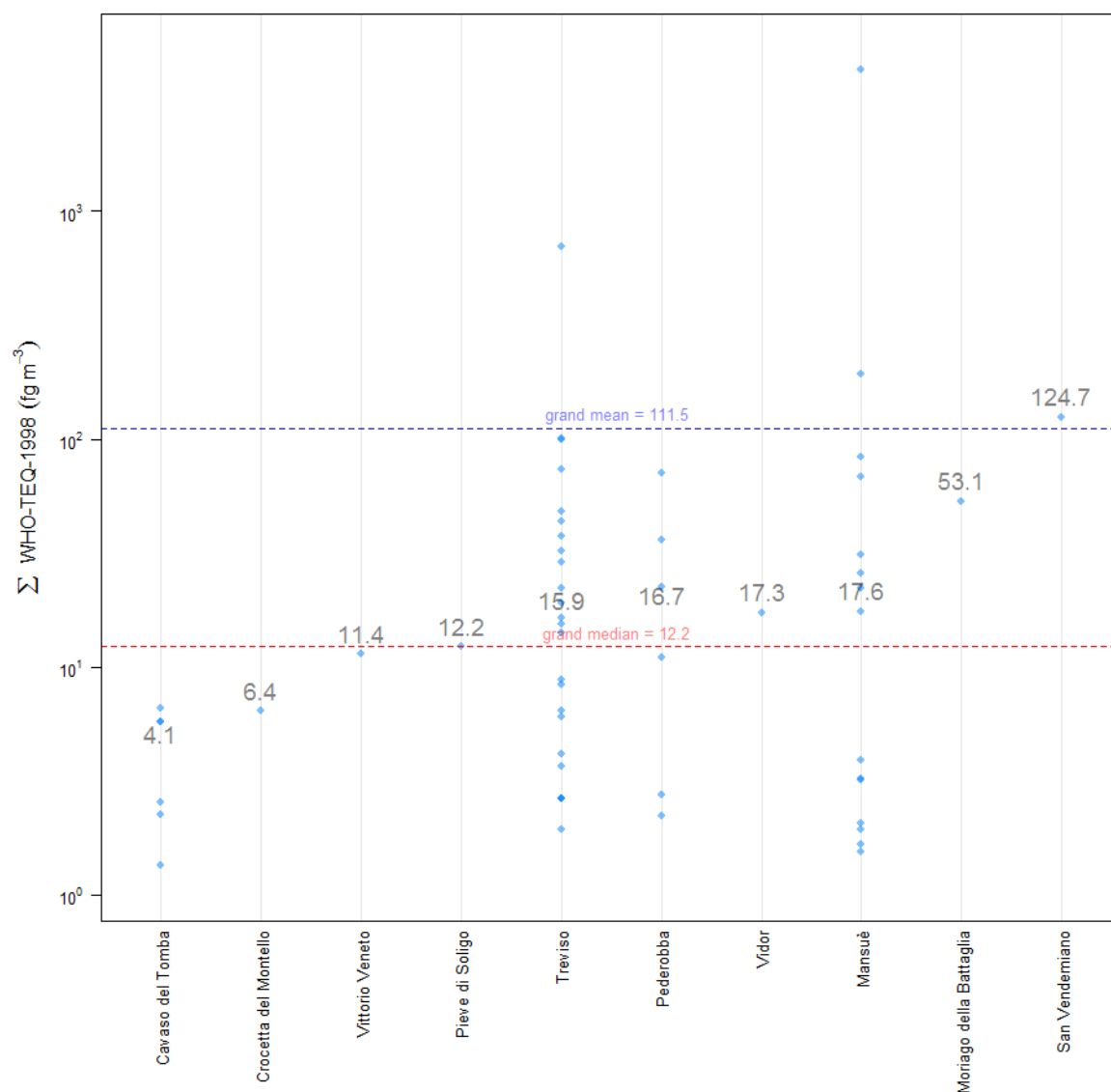


Figura 3-4 Sommatorie dei 29 congeneri nello schema ponderale WHO-TEQ del 1998 (fg/m³, asse y, con scala logaritmica) monitorate presso 10 siti della Provincia di Treviso (asse x); si rimanda alla corrispondente legenda di Figura 3-2 per dettagliate indicazioni sulla corretta lettura ed interpretazione del grafico (ordinamento siti ed osservazioni per sito, significato delle linee rosse e blu).

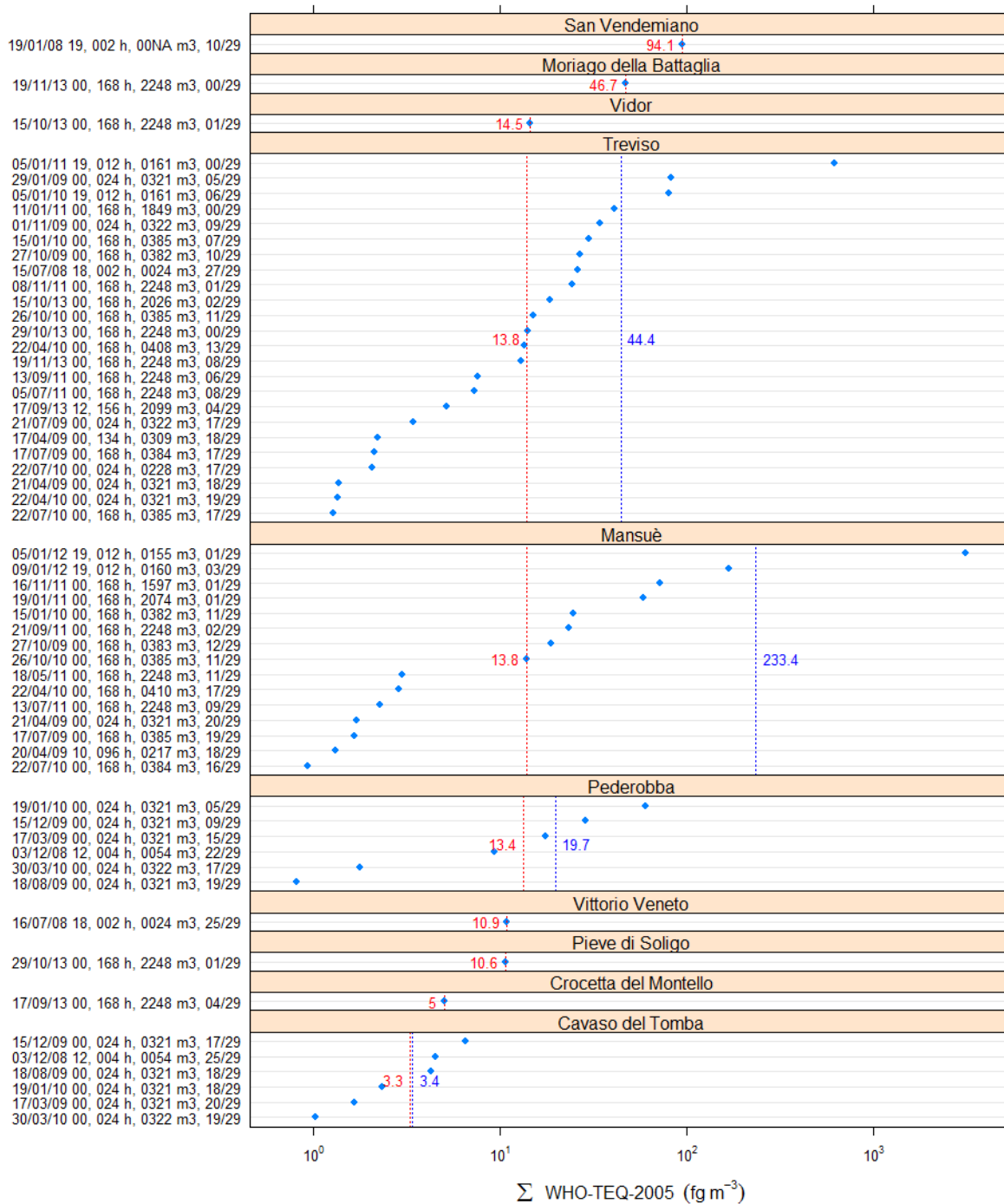


Figura 3-5 Sommatorie dei 29 congeneri nello schema ponderale WHO-TEQ del 2005 (fg/m^3 , asse x, con scala logaritmica) monitorate presso 10 siti della Provincia di Treviso; si rimanda alla corrispondente legenda di Figura 3-1 per dettagliate indicazioni sulla corretta lettura ed interpretazione del grafico (ordinamento siti ed osservazioni per sito, significato delle linee rosse e blu); l'asse y riporta le principali informazioni relative al monitoraggio: data e ora di inizio, durata in h, volume in m^3 , numero di composti "censurati" (concentrazione inferiore al limite di quantificazione) rispetto al totale di 29 congeneri della miscela.

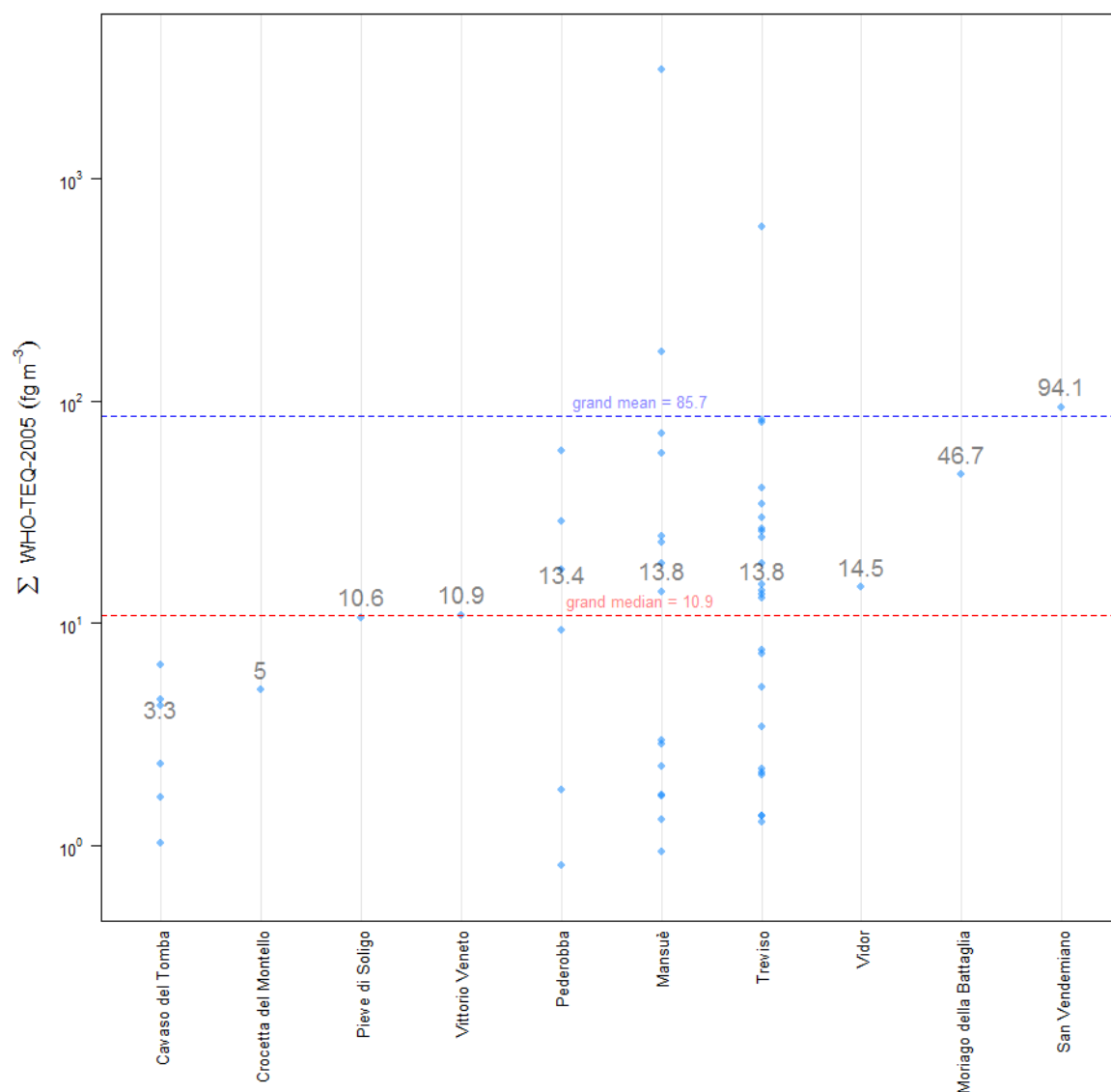


Figura 3-6 Sommatorie dei 29 congeneri secondo lo schema ponderale WHO-TEQ del 2005 (fg/m³, asse y, con scala logaritmica) monitorate presso 10 siti della Provincia di Treviso (asse x); si rimanda alla corrispondente legenda di Figura 3-2 per dettagliate indicazioni sulla corretta lettura ed interpretazione del grafico (ordinamento siti ed osservazioni per sito, significato delle linee rosse e blu).

La valutazione statistica dei dati di concentrazione di PCDD/PCDF/PCB-DL è stata effettuata con test non parametrici che non necessitano di rigide assunzioni sulle caratteristiche specifiche (parametri) della popolazione.

Rispetto ai 4 siti con maggiore numerosità campionaria (Cavaso del Tomba vs. Pederobba vs. Mansuè vs. Treviso) è stata verificata l'ipotesi di uguaglianza dei valori mediani delle sommatorie I-TEQ (fg/m^3) tramite l'applicazione del test dei ranghi di *Kruskal-Wallis* (noto come il corrispondente non parametrico dell'analisi di varianza).

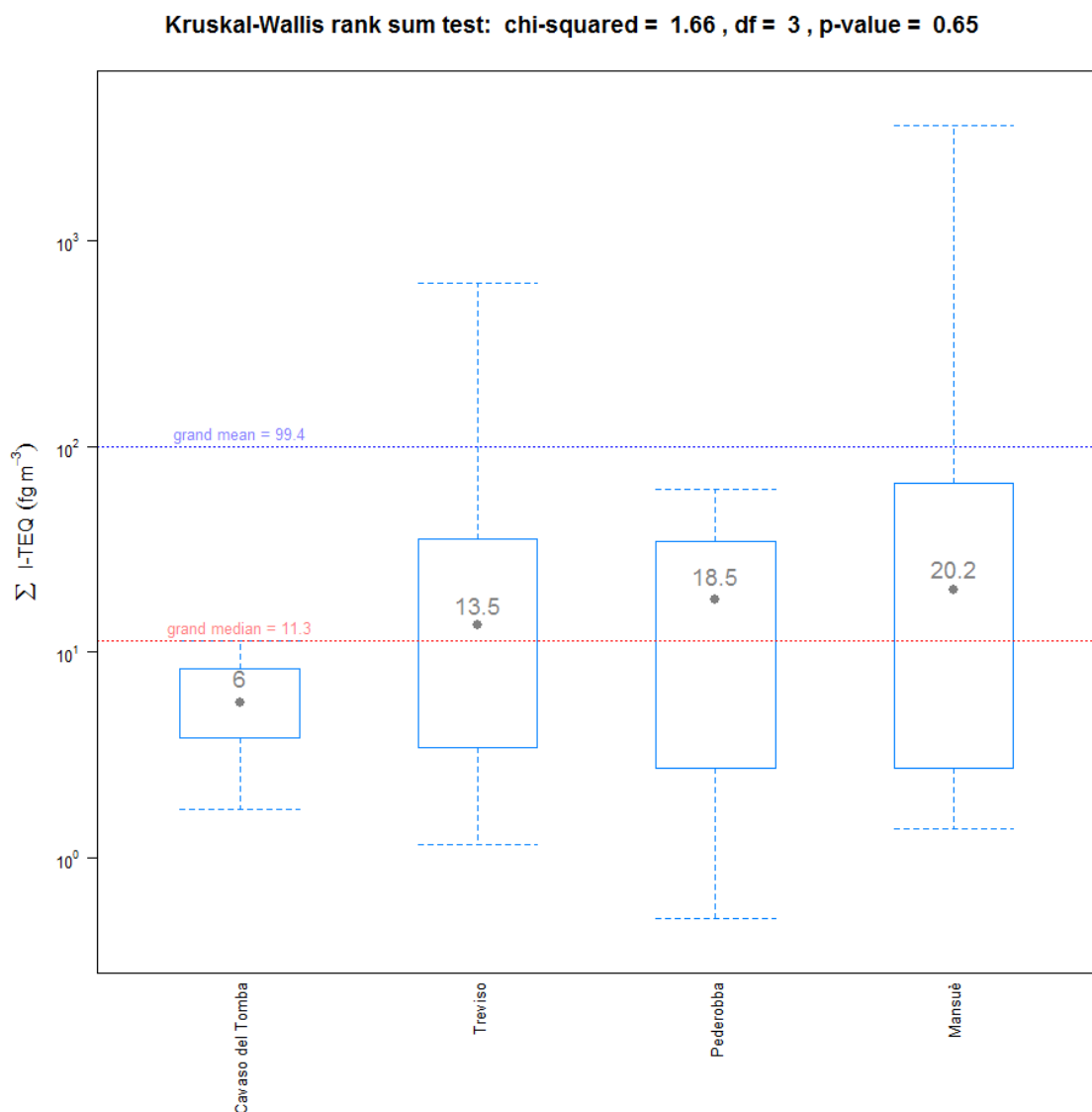


Figura 3-7 Sommatorie I-TEQ espresse in fg/m^3 (asse y, scala logaritmica) presso i 4 siti (asse x) con maggiore numerosità campionaria: Cavaso del Tomba, Treviso, Pederobba, Mansuè, disposti in ordine crescente (da sinistra a destra) del valore di concentrazione della mediana (indicata in grigio); nel grafico viene riportato anche il valore della “grande mediana” (linea rossa) e della “grande media” (linea blu) ed il risultato del *Kruskal-Wallis* rank sum test per la verifica dell'ipotesi di uguaglianza dei valori mediani tra i 4 gruppi considerati.

Come confermato del test *Kruskal-Wallis* ($\chi^2 = 1.66$, $df = 3$, $p = 0.65$), i cui risultati sono riportati anche nel grafico in Figura 3-7, non sono state riscontrate differenze significative nei valori mediani delle sommatorie tra gruppi, cioè non è stato possibile escludere che tali gruppi provengano da una stessa popolazione (o da popolazioni con uguale mediana). Considerazioni del tutto analoghe, che non sono qui riportate per brevità, valgono anche per la sommatoria WHO-TEQ riferita alla miscela di 29 composti negli schemi ponderali 1998 e 2005.

I dati relativi alle sommatorie dei valori di concentrazione presso i 4 siti (Cavaso del Tomba, Treviso, Pederobba, Mansuè), sia per lo schema I-TEQ che per i due WHO-TEQ (1998, 2005), non permettono di affermare l'esistenza di differenze statisticamente significative. In altri termini, non forniscono un criterio utile per distinguere le concentrazioni ambientali monitorate nei vari siti del territorio della Provincia di Treviso che ha un indice complessivo di tendenza centrale (mediana) di circa 14 fg/m^3 per la sommatoria I-TEQ (cfr. Figura 3-2) e di circa $10\text{-}12 \text{ fg/m}^3$ per la sommatoria WHO-TEQ (cfr. Figura 3-4, Figura 3-6).

Un approccio statistico alternativo al precedente consiste nel valutare tutte le osservazioni (incluse quelle "censurate") senza passare attraverso il calcolo "intermedio" delle sommatorie. In questo caso, viene calcolato, sempre tramite l'utilizzo dello stimatore di *Kaplan-Meier*, il valore medio di tossicità equivalente riferito a 17 o 29 composti (rispettivamente nel caso I-TEQ e WHO-TEQ) stratificato per sito di monitoraggio. Questi test non parametrici sono più potenti perché permettono di dimostrare con maggiore probabilità l'esistenza di differenze reali e, quindi, rappresentano una scelta obbligata per evidenziare variazioni temporali e spaziali tra i siti.

Nella successiva Tabella 3-2 sono riportate le principali statistiche descrittive calcolate con lo stimatore di *Kaplan-Meier* relativamente alle concentrazioni ambientali medie dei 17 composti dello schema ponderale I-TEQ presso i 4 siti con maggiore numerosità campionaria (Cavaso del Tomba, Mansuè, Pederobba, Treviso). Lo stimatore di *Kaplan-Meier*, tramite l'applicazione della specifica funzione *cenfit()* nel pacchetto NADA¹⁷ in R, permette di determinare il valore medio (e relativa deviazione standard) delle concentrazioni ambientali tenendo conto dei dati "censurati".

sito	n	n. cen.	mediana	media	dev. st.
Cavaso del Tomba	102	80	0.10	0.23	0.455
Mansuè	272	100	0.33	15.05	155.48
Pederobba	102	58	0.22	1.35	3.44
Treviso	459	174	0.32	2.55	12.04

Tabella 3-2 Statistiche descrittive (con stimatore di *Kaplan-Meier*) delle concentrazioni ambientali medie dei 17 composti dello schema ponderale I-TEQ (fg/m^3) rilevate presso i 4 siti di monitoraggio di: Cavaso del Tomba, Mansuè, Pederobba, Treviso; legenda: n = numero di osservazioni, n. cen. = numero di osservazioni censurate cioè con concentrazione inferiore al limite di quantificazione LQ, dev. st. = deviazione standard della media.

Come evidente dal grafico in Figura 3-8, i tre siti monitoraggio (gruppi) di Pederobba (in misura minore), Treviso e Mansuè (in modo più evidente) tendono a mostrare concentrazioni ambientali più elevate ed una probabilità maggiore di rilevare dati "non censurati" (*detected data*, cioè in concentrazione superiore al limite di quantificazione) rispetto al sito di Cavaso del Tomba.

¹⁷ URL <http://CRAN.R-project.org/package=NADA> <20/01/2014>

Per una valutazione statistica (di probabilità) della robustezza di questa ipotesi, è stata applicata una generalizzazione del test di *Wilcoxon*¹⁸ per dati di tipo censurato, noto anche come test di *Peto & Prentice*¹⁹ (Helsel, 2012), che ha confermato una differenza significativa tra le distribuzioni cumulative sperimentali (*ECDF*) dei 4 siti considerati ($\chi^2 = 31.1$, d.f. = 3, $p < 0.01$).

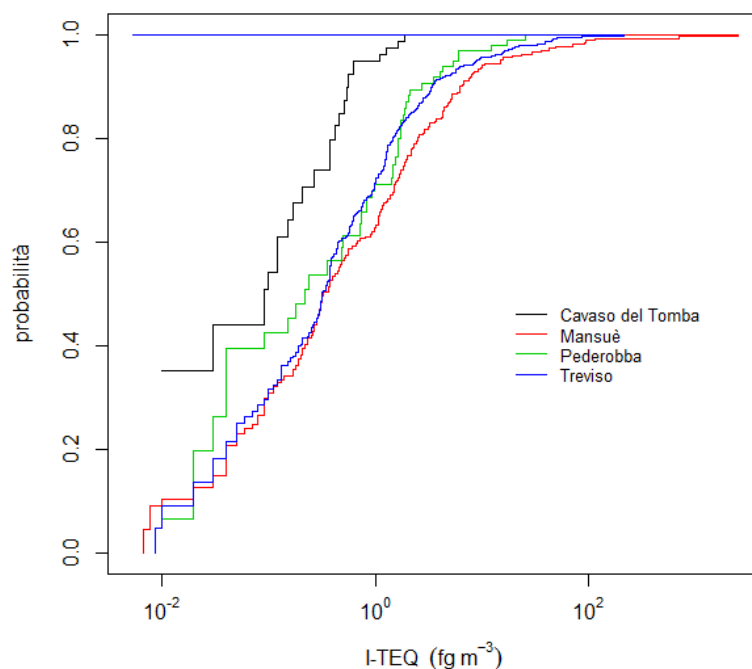


Figura 3-8 Funzioni di distribuzione cumulative sperimentali (*ECDF*, *Empirical Cumulative Distribution Function*) relative alle concentrazioni ambientali medie di PCDD/PCDF (17 composti dello schema ponderale I-TEQ) rilevate presso i 4 siti di monitoraggio di: Cavaso del Tomba, Mansuè, Pederobba, Treviso.

Il confronto a coppie tra siti di monitoraggio è stato effettuato sempre con il test di *Wilcoxon*, nella forma generalizzata da *Peto & Prentice*, ma riferito ad un livello di significatività che tiene conto della *correzione di Bonferroni*²⁰. Definito un livello complessivo di significatività statistica pari a $\alpha = 0.05$, viene diviso per il numero dei possibili confronti a coppie ($g = 6$, nel caso di 4 gruppi) e determinato il livello “individuale” di significatività pari ad $\alpha/g = 0.008$ (molto più restrittivo perché correttamente “aggiustato” sul valore complessivo di $\alpha = 0.05$).

Dal confronto a coppie (6) tra siti (4) è risultato che le concentrazioni ambientali medie di PCDD/PCDF (in riferimento ai 17 composti dello schema ponderale I-TEQ) monitorate presso il

¹⁸ la differenza tra le distribuzioni cumulative sperimentali è stata valutata tramite la funzione *cediff()* implementata nel pacchetto NADA in R.

¹⁹ è un test di tipo “generalista” che fornisce una valutazione complessiva sia rispetto alla tendenza degli “indici centrali” che della “forma” della distribuzione di dati.

²⁰ è il metodo statistico più semplice e conservativo per gestire il problema dei confronti multipli e ridurre significativamente la possibilità di commettere un errore del I° tipo (*family wise error rate*), cfr. URL http://en.wikipedia.org/wiki/Bonferroni_correction <04/02/2014>.

comune di Cavaso del Tomba sono significativamente più basse²¹ rispetto a Mansuè ($\chi^2= 30.5$, d.f.= 1, $p<<0.008$), Treviso ($\chi^2= 24.1$, d.f.= 1, $p<<0.008$) e Pederobba ($\chi^2= 15.6$, d.f.= 1, $p<<0.008$).

Considerazioni del tutto analoghe sono possibili anche per la miscela dei 29 composti previsti dallo schema ponderale WHO-TEQ (1998-2005) i cui risultati per brevità sono qui riportati solo dal punto di vista grafico nella successiva Figura 3-9.

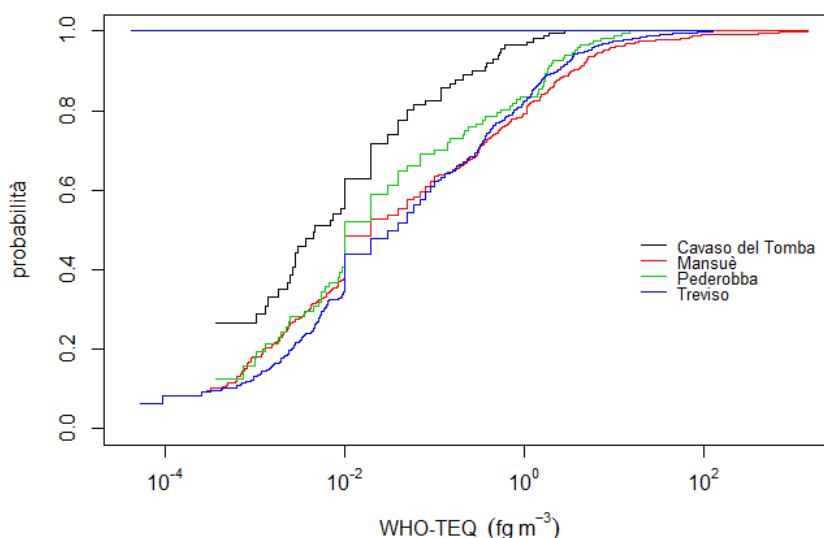


Figura 3-9 Funzioni di distribuzione cumulative sperimentali (ECDF, Empirical Cumulative Distribution Function) relative alle concentrazioni ambientali medie di PCDD/PCDF/PCB-DL (29 composti dello schema ponderale WHO-TEQ) rilevate presso i 4 siti di monitoraggio di: Cavaso del Tomba, Mansuè, Pederobba, Treviso.

In termini generali è interessante riscontrare che le concentrazioni ambientali di PCDD/PCDF/PCB-DL monitorate presso il sito di Cavaso del Tomba (*background remoto*) sono risultate statisticamente inferiori rispetto agli altri siti di monitoraggio (Mansuè, Pederobba, Treviso) che evidenziano una sostanziale uniformità di valori (cfr. mediana in Tabella 3-2), fatta eccezione per alcuni episodici e limitati eventi (cfr. successivo paragrafo 3.1.1 *panevin* per una più articolata e completa valutazione riferita ad uno specifico caso studio presso la stazione di qualità dell'aria di Mansuè).

Relativamente al confronto tra siti, considerati quelli con maggiore numerosità campionaria, in Figura 3-10 viene proposto il grafico tra le concentrazioni ambientali medie dei 29 composti della miscela WHO-TEQ monitorati in condizioni "normali" (escluso *panevin*) presso la stazione di qualità dell'aria di Treviso (*background urbano*) e quella di Mansuè (*background rurale*).

Per ciascuno dei 29 composti e per tipologia di classe, il confronto è reso con l'utilizzo di un grafico a dispersione (*scatterplot*) tra le concentrazioni medie rilevate dai monitoraggi effettuati

²¹ la valutazione statistica include anche la maggiore probabilità di rilevare dati di tipo "censurato" cioè congeneri con una concentrazione inferiore al limite di quantificazione (LQ).

presso il sito di Mansuè e di Treviso (rispettivamente in asse x ed y): la rappresentazione grafica permette di apprezzare in modo immediato le differenze di concentrazione medie considerato che la diagonale individua la condizione ideale di perfetta identità tra i siti.

Dalla Figura 3-10 risulta evidente che per alcuni congeneri la stazione di Mansuè (rurale) e quella di Treviso (urbana) sono sostanzialmente identiche. In particolare, da notare che le due stazioni di monitoraggio non sono facilmente distinguibili semplicemente considerando la differente classificazione territoriale (rurale vs. urbana).

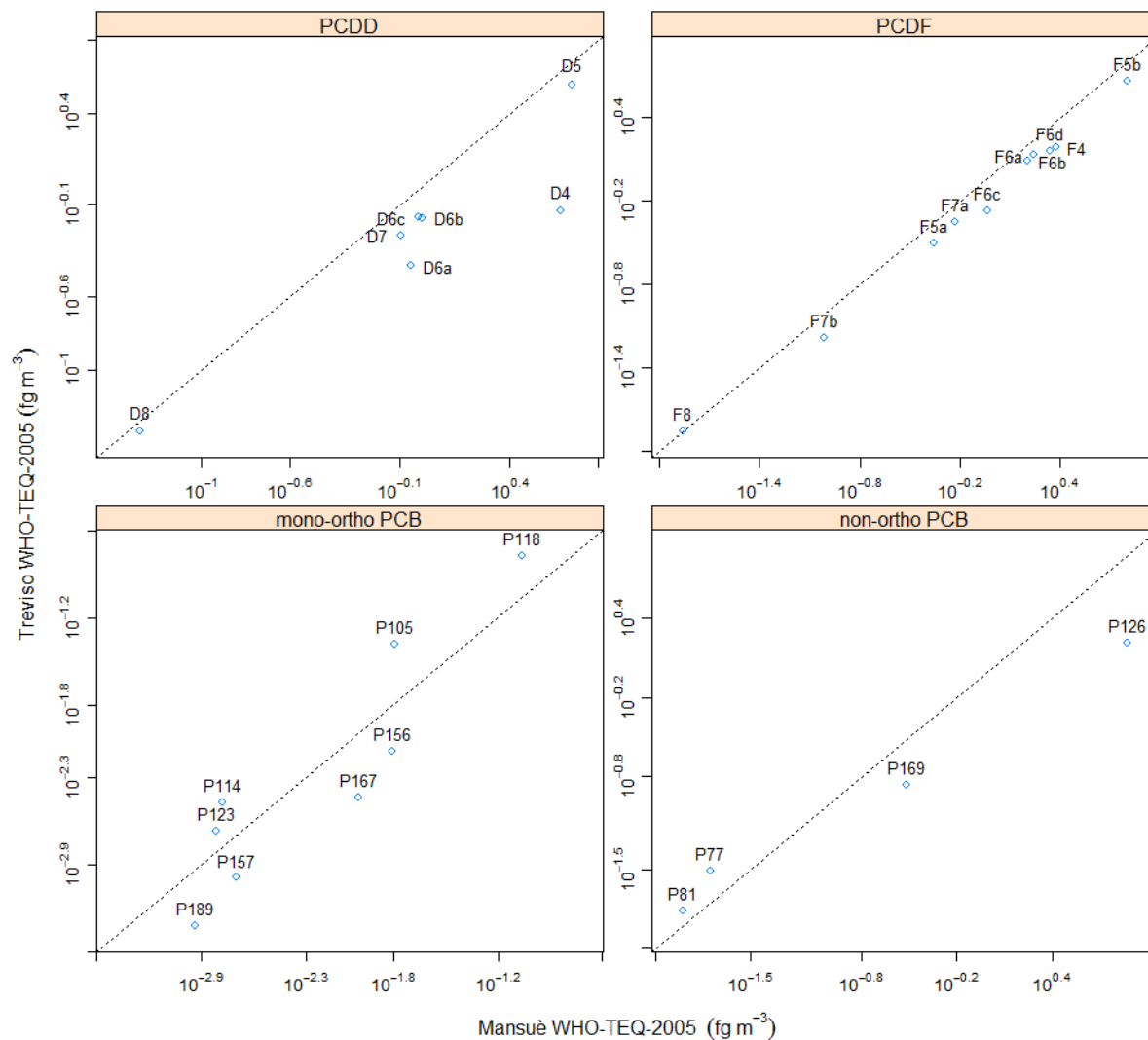


Figura 3-10 Confronto tra i valori di concentrazione media per i 29 composti della miscela WHO-TEQ monitorati in condizioni normali (escluso panevin) presso i siti di qualità dell'aria di Treviso (background urbano) e Mansuè (background rurale); i vari composti sono ripartiti e confrontati nelle 4 classi di PCDD, PCDF, PCB mono-orto cloro sostituiti e PCB non-orto cloro sostituiti (o coplanari).

Per una più approfondita valutazione degli aspetti relativi all'abbondanza relativa dei vari congeneri (*fingerprint*) della miscela I-TEQ e WHO-TEQ si rimanda al paragrafo 3.3.

3.1.1 Caso studio “panevin”

In questo paragrafo sono presentati i risultati dei 2 monitoraggi ambientali di PCDD/PCDF e PCB-DL effettuati presso la stazione fissa di Mansuè con le stesse modalità (strumentazione, tempo e flusso di prelievo) nelle due date consecutive del:

- 05/01/2012 (*fall-out*), nel corso della sera del falò della *vecia* o *panevin* (campionamento per 12 h dalle 19.00 alle 17.00 del giorno successivo);
- 09/01/2012 (*field blank*), nel corso di una “normale” giornata invernale (campionamento per 12 h dalle 19.00 alle 17.00 del giorno successivo).

Le statistiche descrittive relative ai due giorni di monitoraggio sono riportate in Tabella 3-3.

data e durata del monitoraggio	n	n. cen.	mediana	media	dev. st.
05/01/2012, 12 h, (fall-out)	17	1	10.46	212.89	604.33
09/01/2012, 12 h, (field blank)	17	2	3.62	6.70	11.49

Tabella 3-3 Statistiche descrittive (ottenute con stimatore di Kaplan-Meier) delle concentrazioni ambientali dei 17 composti dello schema ponderale I-TEQ (fg/m^3) rilevate con monitoraggio di 12 h presso la stazione fissa di qualità dell'aria nel comune di Mansuè durante la notte del *panevin* (*fall-out*) e dopo 4 giorni dall'evento (*field blank*); legenda: n = numero di osservazioni, n. cen. = numero di osservazioni censurate cioè con concentrazione inferiore al limite di quantificazione LQ, dev. st. = deviazione standard della media.

Le distribuzioni cumulative sperimentali dei due giorni di monitoraggio sono in Figura 3-11.

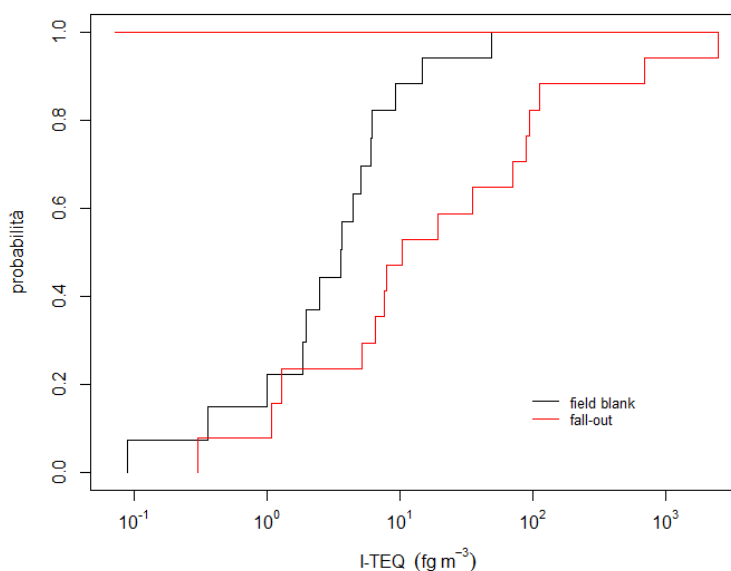


Figura 3-11 Funzioni di distribuzione cumulative sperimentali (ECDF) delle concentrazioni ambientali di PCDD/PCDF (17 congeneri dello schema ponderale I-TEQ) rilevate presso la stazione di qualità dell'aria di Mansuè il 05/01/2012 (*fall-out*) ed il 09/01/2012 (*field blank*).

Dai dati riportati in Tabella 3-3 e dal grafico presentato in Figura 3-11 appare evidente che le concentrazioni ambientali di PCDD/F (riferite alla miscela dei 17 congeneri I-TEQ), monitorate nel giorno del *panevin* (05/01/2012), sono superiori rispetto a quelle rilevate il giorno del controllo in campo (09/01/2012).

Il test di *Wilcoxon* nella forma di *Peto & Prentice*²² ($\chi^2 = 6.3$, d.f. = 1, $p < 0.05$) ha confermato una differenza significativa tra le distribuzioni cumulative sperimentali di PCDD/F rilevate nei due giorni di monitoraggio (*fall-out* vs. *field blank*, cfr. Figura 3-11). Tali differenze presuppongono necessariamente delle condizioni ambientali che, considerato il limitato periodo di monitoraggio - 12 h -, possono essere ragionevolmente attribuite principalmente agli effetti della combustione di biomasse durante il falò del *panevin*.

Per quanto riguarda i singoli inquinanti (17 congeneri) che compongono la miscela I-TEQ, il grafico in Figura 3-12 propone un confronto delle concentrazioni ambientali misurate complessivamente per 12 h nel giorno del *panevin* (*fall-out*, 05/01/2012) e nel giorno di “controllo in campo” (*field blank*, 09/01/2012).

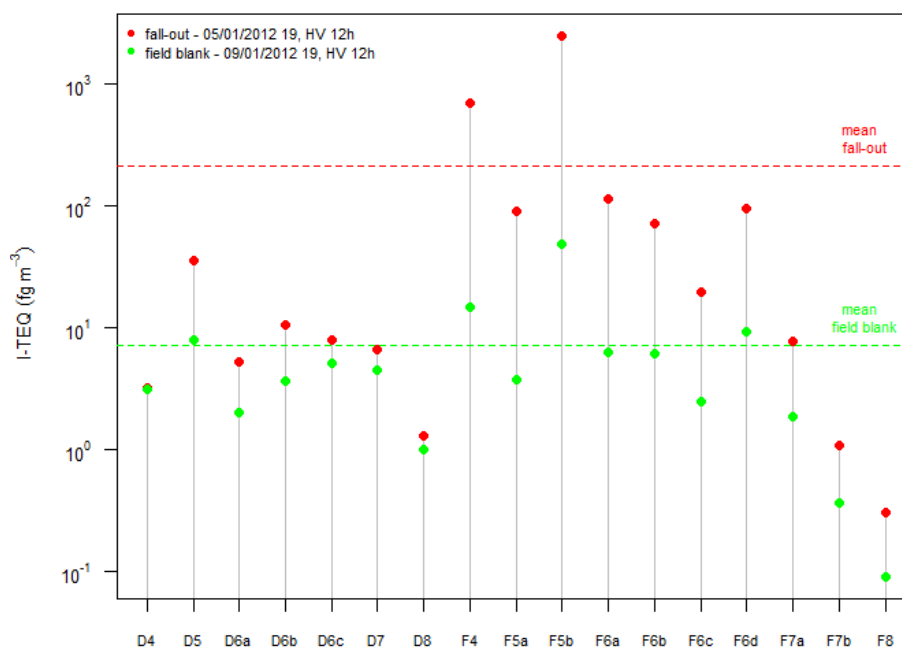


Figura 3-12 Confronto tra le concentrazioni dei 17 congeneri dello schema I-TEQ rilevate con monitoraggio di 12 h presso la stazione fissa di qualità dell'aria nel Comune di Mansuè durante la notte del *panevin* (05/01/2012 - *fall-out*) e dopo 4 giorni dall'evento (09/01/2012 - *field blank*); nell'asse x le abbreviazioni corrispondono ai nomi completi elencati nella precedente Tabella 2-1 al paragrafo 2.1 (pagina 10).

Come evidente dal grafico in Figura 3-12, le concentrazioni ambientali espresse in termini di tossicità equivalente (I-TEQ), per tutti i congeneri monitorati il giorno del falò del *panevin* (nel grafico corrispondono ai punti indicati in rosso) sono sempre superiori a quelle misurate nel

²² dal punto di vista metodologico è significativo notare che l'applicazione del test parametrico *t di Student* (nella forma di Welch) non è stato in grado di rilevare differenze statisticamente significative;

giorno di controllo in campo (punti in verde). Inoltre, le concentrazioni di 12 dei 17 congeneri misurati in condizioni di fall-out sono superiori alla media complessiva registrata nel giorno di controllo (nel grafico corrisponde alla linea tratteggiata in verde *mean field blank*).

Un altro modo per verificare statisticamente la differenza nella distribuzione dei dati è ricorrere al test generalista di *Kolmogorov-Smirnov*²³ per due campioni dipendenti. L'applicazione del test alle distribuzioni dei dati rilevati nei due giorni di monitoraggio (05/01/2012 vs. 09/01/2012) ha confermato differenze statisticamente significative (ipotesi unilaterale, $D^- = 0.47$, $p < 0.05$).

Considerazioni del tutto analoghe sono possibili anche per la miscela dei 29 congeneri di PCDD/PCDF/PCB-DL previsti dallo schema ponderale WHO-TEQ (sia nella versione del 1998 che del 2005). Per brevità di esposizione nel seguito sono riportate solo alcune sintetiche considerazioni relativamente allo schema WHO-TEQ-2005 (il più recente).

Le statistiche descrittive relative al monitoraggio di 12 h presso la stazione fissa di qualità dell'aria nel Comune di Mansuè durante la notte del *panevin* (05/01/2012 - *fall-out*) e dopo 4 giorni dall'evento (09/01/2012 - *field blank*), sono riportate in dettaglio in Tabella 3-4.

data e durata del monitoraggio	n	n. cen.	mediana	media	dev. st.
05/01/2012, 12 h, (fall-out)	29	1	6.59	107.26	300.98
09/01/2012, 12 h, (field blank)	29	3	0.62	5.76	14.66

Tabella 3-4 Statistiche descrittive (ottenute con stimatore di Kaplan-Meier) delle concentrazioni ambientali (fg/m^3) dei 29 congeneri dello schema ponderale WHO-TEQ del 2005 rilevate con monitoraggio di 12 h presso la stazione fissa di qualità dell'aria nel comune di Mansuè durante la notte del *panevin* (*fall-out*) e dopo 4 giorni dall'evento (*field blank*); legenda: n = numero di osservazioni, n. cen. = numero di osservazioni "censurate" con concentrazione inferiore al limite di quantificazione LQ, dev. st. = deviazione standard della media.

Anche in questo caso, analogamente a quanto esposto in precedenza, sia test di *Wilcoxon Peto & Prentice* ($\chi^2 = 9.3$, d.f. = 1, $p < 0.01$) che quello di *Kolmogorov-Smirnov* ($D^- = 0.34$, $p < 0.05$) hanno confermato differenze statisticamente significative nella distribuzione dei 29 congeneri WHO-TEQ rilevati nei due giorni di monitoraggio considerati.

Nei grafici successivi viene presentato il confronto tra le curve di distribuzione cumulativa (Figura 3-13) e le concentrazioni ambientali dei singoli congeneri (Figura 3-14) misurati in differenti condizioni ambientali (*fall-out* vs. *field blank*). E' chiaro che la curva relativa al campionamento effettuato durante il *panevin* sottende concentrazioni sensibilmente superiori a quelle del giorno di controllo in campo così come la concentrazione ambientale dei differenti congeneri²⁴ risulta spesso significativamente differente.

²³ è un test non parametrico di tipo generalista influenzato da tendenza centrale, variabilità, simmetria e curtosi: se significativo afferma che i due gruppi di dati sono stati rilevati in situazioni differenti; URL http://it.wikipedia.org/wiki/Test_di_Kolmogorov-Smirnov <04/02/2014>

²⁴ questa affermazione deve essere intesa in termini essenzialmente statistici rispetto alla distribuzione di dati dei due campioni in esame; per un'appropriata valutazione chimico-ambientale del *fingerprint* (abbondanza relativa dei congeneri) si rimanda al successivo paragrafo 3.3, pagina 41.

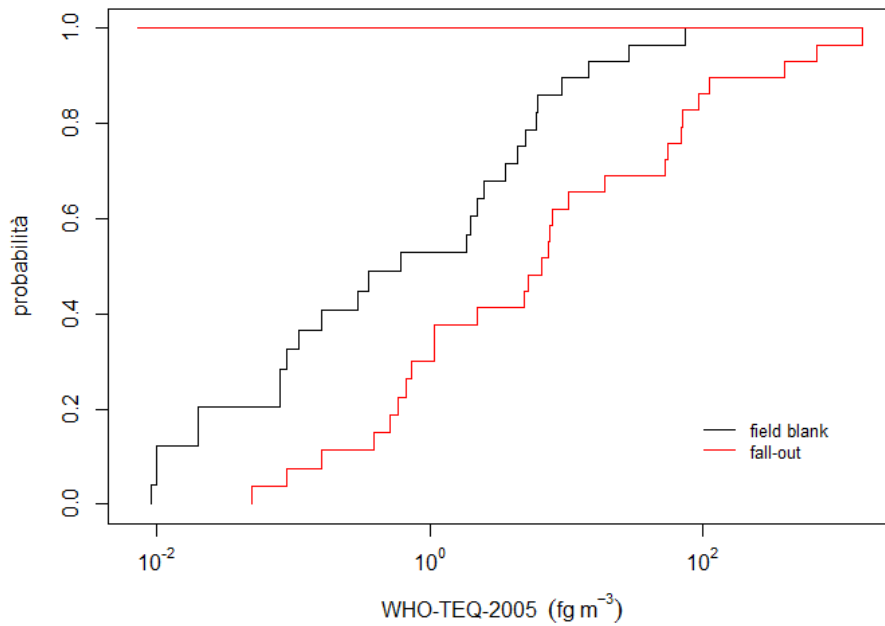


Figura 3-13 Funzioni di distribuzione cumulative sperimentali (ECDF) concentrazioni ambientali dei 29 congeneri dello schema ponderale WHO-TEQ-2005; per ulteriori dettagli cfr. paragrafo 3.1.1.

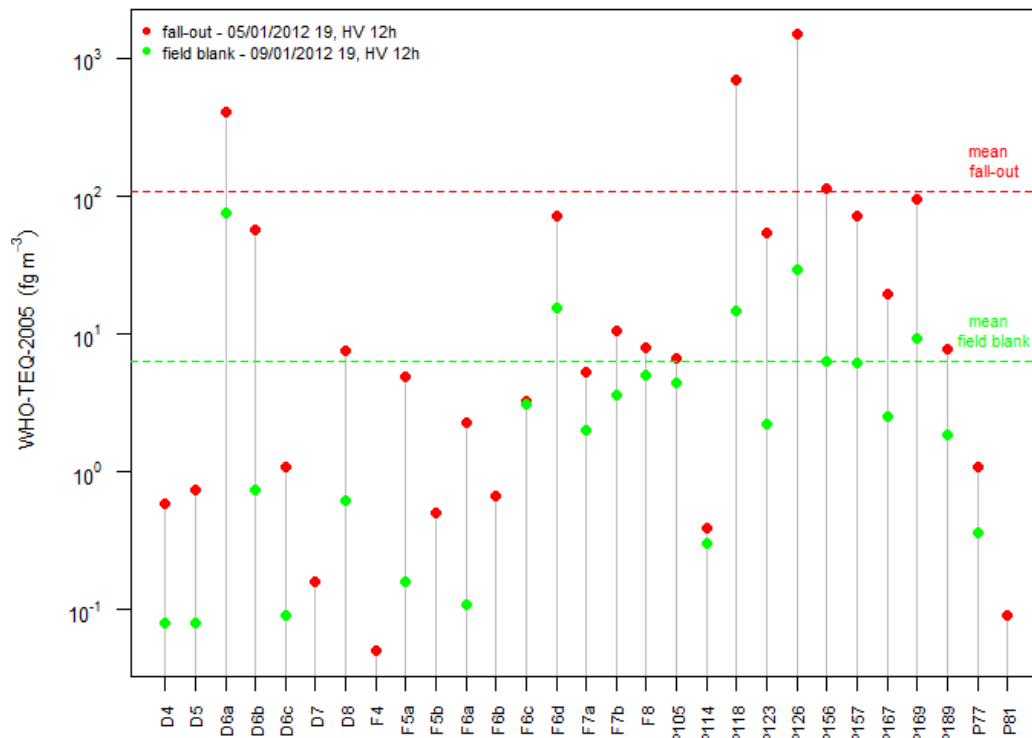


Figura 3-14 Confronto concentrazioni dei 29 congeneri dello schema WHO-TEQ-2005; nell'asse x le abbreviazioni corrispondono ai congeneri PCDD/F elencati nella precedente Tabella 2-1 al paragrafo 2.1, pagina 10 (per ulteriori dettagli cfr. paragrafo 3.1.1).

3.2 Monitoraggio in “emergenza incendio”

In questo paragrafo sono presentati i risultati dei monitoraggi effettuati in emergenza nel periodo 2007-2013 a seguito di incendi accidentali presso varie attività produttive nel territorio della Provincia di Treviso. Il confronto dei dati è qui proposto solo a scopo riepilogativo e non è in alcun modo finalizzato al confronto della gravità dei singoli eventi incidentali. Infatti, come ampiamente specificato nell'introduzione (cfr. capitolo 1, pagina 6), qualsiasi altro tipo di valutazione è fortemente arbitraria, e fondamentalmente inappropriata, poiché riferita a tipologie di eventi che coinvolgono attività produttive e materiali di natura differente, in contesti territoriali ed ambientali di campionamento molto variabili.

Riconosciute ed individuate queste forti limitazioni, in Tabella 3-5 sono presentate le sommatorie I-TEQ e WHO-TEQ dei monitoraggi effettuati in emergenza nel periodo 2007-2013, da leggere in primo luogo come un elenco con finalità di ricognizione e sintesi dell'attività svolta in emergenza dall'Unità Operativa Fonti di Pressione del Dipartimento Provinciale ARPAV di Treviso.

comune	data inizio	hh	vol	temp	um	Σ I-TEQ				Σ WHO-TEQ-1998				Σ WHO-TEQ-2005		
						nLQ	LOW	UPP	K-M	nLQ	LOW	UPP	K-M	LOW	UPP	K-M
Conegliano	12/05/2008 18	1	14.32	22.7	fg/m3	0	156306.48	156306.48	156306.44	0	170849.83	170849.83	170849.77	136447.66	136447.66	136447.57
Conegliano	17/07/2009 16	2	26.16	34.1	fg/m3	12	14.57	201.95	39.29	20	17.30	269.51	29.48	14.92	249.02	25.32
Crocetta del Montello	29/07/2012 11	1	13.23	30.4	fg/m3	17	0.00	378.68	-	24	1.59	507.72	3.91	0.49	470.99	1.45 <
Crocetta del Montello	29/07/2012 12	1	10.91	32.7	fg/m3	14	12.16	466.33	42.76 <	17	97.18	669.39	114.18	95.25	624.28	108.15
Crocetta del Montello	29/07/2012 14	1	11.16	32.4	fg/m3	2	1079.55	1146.75	1107.41	7	1202.33	1309.36	1219.86	1034.20	1148.03	1050.50
Crocetta del Montello	17/08/2012 05	1	11.61	21.3	fg/m3	0	63917.71	63917.71	63917.65	0	71704.91	71704.91	71704.78	64688.28	64688.28	64688.12
Crocetta del Montello	17/08/2012 07	1	11.42	26.3	fg/m3	10	241.65	519.43	271.71	19	243.55	669.82	266.06	189.61	618.04	210.39
Loria	21/04/2009 13	2	26.80	19.6	fg/m3	17	0.00	192.10	-	21	13.96	270.61	24.76	4.60	243.23	9.74
Mareno di Piave	17/07/2009 14	2	26.16	36.8	fg/m3	14	76.94	218.76	105.23 <	20	86.45	292.71	98.45	51.01	258.33	59.31
Moriago della Battaglia	12/07/2011 13	2	24.30	35.0	fg/m3	2	2990.01	3062.03	3011.19	11	2988.44	3130.30	3004.88	2310.19	2455.13	2326.97
Oderzo	29/06/2008 22	1	13.05	25.7	fg/m3	0	65945.32	65945.32	65945.25	0	76869.09	76869.09	76868.97	69674.35	69674.35	69674.20
Oderzo	30/06/2008 00	1	12.78	24.3	fg/m3	0	2039.92	2039.92	2039.85	1	2487.73	2495.56	2489.06	2248.36	2271.83	2249.30
Pederobba	12/07/2011 15	1	12.51	31.5	fg/m3	17	0.00	400.21	-	26	2.67	537.74	14.69	1.07	498.33	5.82 <
Treviso	18/04/2007 19	1	12.18	17.4	fg/m3	0	5572.14	5572.14	5572.11	0	6494.86	6494.86	6494.82	5677.37	5677.37	5677.28
Treviso	18/04/2007 20	1	11.45	14.4	fg/m3	0	470.16	470.16	470.15	5	562.88	568.24	564.12	497.47	512.53	499.49
Treviso	18/04/2007 23	1	10.81	12.9	fg/m3	0	277213.36	277213.36	277213.33	0	311850.08	311850.08	311850.02	276305.85	276305.85	276305.77
Treviso	19/04/2007 01	1	10.89	11.5	fg/m3	0	224214.30	224214.30	224214.27	0	251096.99	251096.99	251096.94	220660.16	220660.16	220660.07
Treviso	20/04/2007 15	2	18.44	24.5	fg/m3	1	114.25	115.05	114.46	3	148.49	151.31	148.98	131.57	138.37	132.61
Treviso	20/04/2007 15	2	26.48	11.5	fg/m3	1	127.18	127.98	127.35	2	176.29	179.09	176.79	157.22	164.02	158.32
Treviso	12/03/2012 17	1	12.83	8.7	fg/m3	0	7461.76	7461.76	7461.67	0	8840.98	8840.98	8840.85	7447.44	7447.44	7447.30
Treviso	12/03/2012 18	1	19.55	9.3	fg/m3	17	0.00	256.23	-	22	4.26	346.62	8.50	0.73	319.10	1.88
Treviso	12/03/2012 19	1	12.80	6.6	fg/m3	16	18.74	406.18	318.58 <	21	24.77	543.74	41.52	19.87	502.17	32.98

Tabella 3-5 Sommatorie I-TEQ e WHO-TEQ (1989, 2005) monitorate “in emergenza” nel periodo 2007-2013 a seguito di eventi incidentali (incendi) presso varie attività produttive in provincia di Treviso; legenda: hh = durata prelievo in ore, vol = volume campionato in m³, temp = temperatura media ambientale in °C, um = unità di misura, nLQ = numero componenti della miscela con concentrazione <LQ, LOW = stima della sommatoria con sostituzione lower bound, UPP = stima della sommatoria con sostituzione upper bound, K-M = stima della sommatoria con metodo di Kaplan-Meier.

In Tabella 3-5 sono indicati in ordine alfabetico per Comune e cronologico per data di monitoraggio: la durata (hh), il volume complessivo di prelievo (m³) ed la temperatura ambientale media di campionamento (°C), il valore delle sommatorie espresso in fg/m³ calcolato con la convenzione di sostituzione *lower bound* e *upper bound* e tramite lo stimatore di *Kaplan-Meier*. Per le sommatorie riferite ai differenti schemi ponderali I-TEQ vs. WHO-TEQ (i cui valori non sono direttamente comparabili perché riferiti rispettivamente ad una miscela di 17 e 29 composti) viene riportato anche il numero complessivo di dati “censurati” (inferiori a LQ).

Da notare, inoltre, che le sommatorie calcolate tramite lo stimatore di *Kaplan-Meier* per i campioni caratterizzati da una percentuale di dati “censurati” superiore ad una determinata soglia critica (definita arbitrariamente in 80%), devono essere considerate di tipo “cautelativo”

(sovrastime) e sono state appositamente contrassegnate con il *flag* “<”.²⁵

I dati riportati in forma analitica in Tabella 3-5 sono presentati graficamente nelle figure successive. In Figura 3-15 sono riprodotti i valori di concentrazione riferiti alla sommatoria I-TEQ monitorati in emergenza nel periodo 2007-2013 a seguito di incendi presso varie attività produttive ubicate in 6 comuni della Provincia di Treviso, mentre nella successiva Figura 3-16 sono presentati i corrispondenti valori riferiti alla sommatoria dei 29 congeneri dello schema ponderale WHO-TEQ del 2005 (per brevità non viene presentato il grafico relativo allo schema WHO-TEQ-1998).

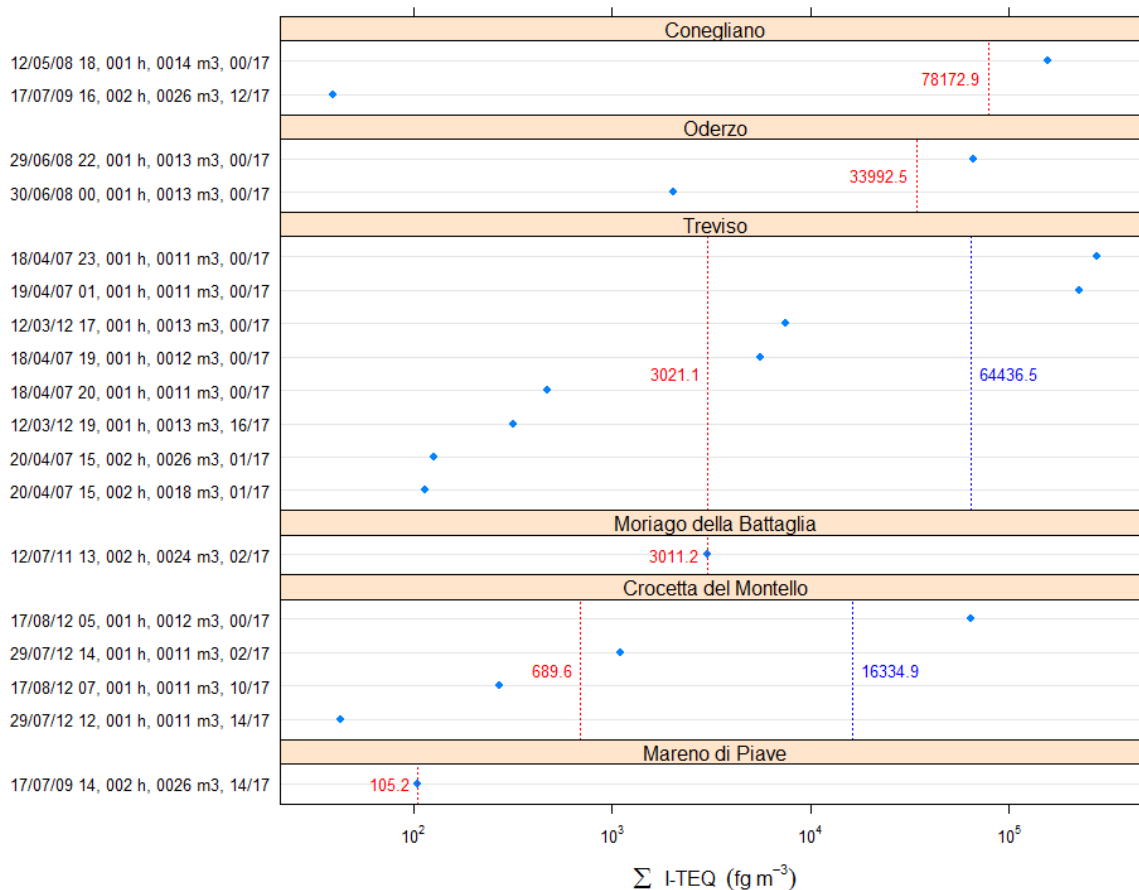


Figura 3-15 Sommatorie dei 17 congeneri I-TEQ (fg/m³, asse x, con scala logaritmica) monitorate in condizioni di emergenza a seguito di eventi incidentali (incendi presso attività produttive) in 6 Comuni della Provincia di Treviso; i comuni sono riportati dal basso verso l'alto in ordine crescente di concentrazione relativa alla mediana di tutte le osservazioni (linea rossa); i valori delle singole osservazioni sono riportati da sinistra a destra in ordine crescente di concentrazione; ove possibile, per ciascun Comune viene indicato anche il valore medio delle osservazioni (linea blu); l'asse y riporta le principali informazioni relative al monitoraggio: data e ora di inizio, durata in h, volume in m³, numero di composti “censurati” (con concentrazione inferiore al limite di quantificazione) rispetto al totale di 17 congeneri della miscela.

²⁵ per la corretta interpretazione dei risultati valgono le note riportate al paragrafo 3.1, pagina 16 e seguenti.

In Figura 3-16 i valori Σ WHO-TEQ-2005 monitorati presso alcuni siti (Loria, Pederobba, Treviso 12/03/12 18) non compaiono nel corrispondente grafico in Figura 3-15 perché riferiti a valori Σ I-TEQ in cui tutti i 17 congeneri sono inferiori al limite di quantificazione (cfr. Tabella 3-5).

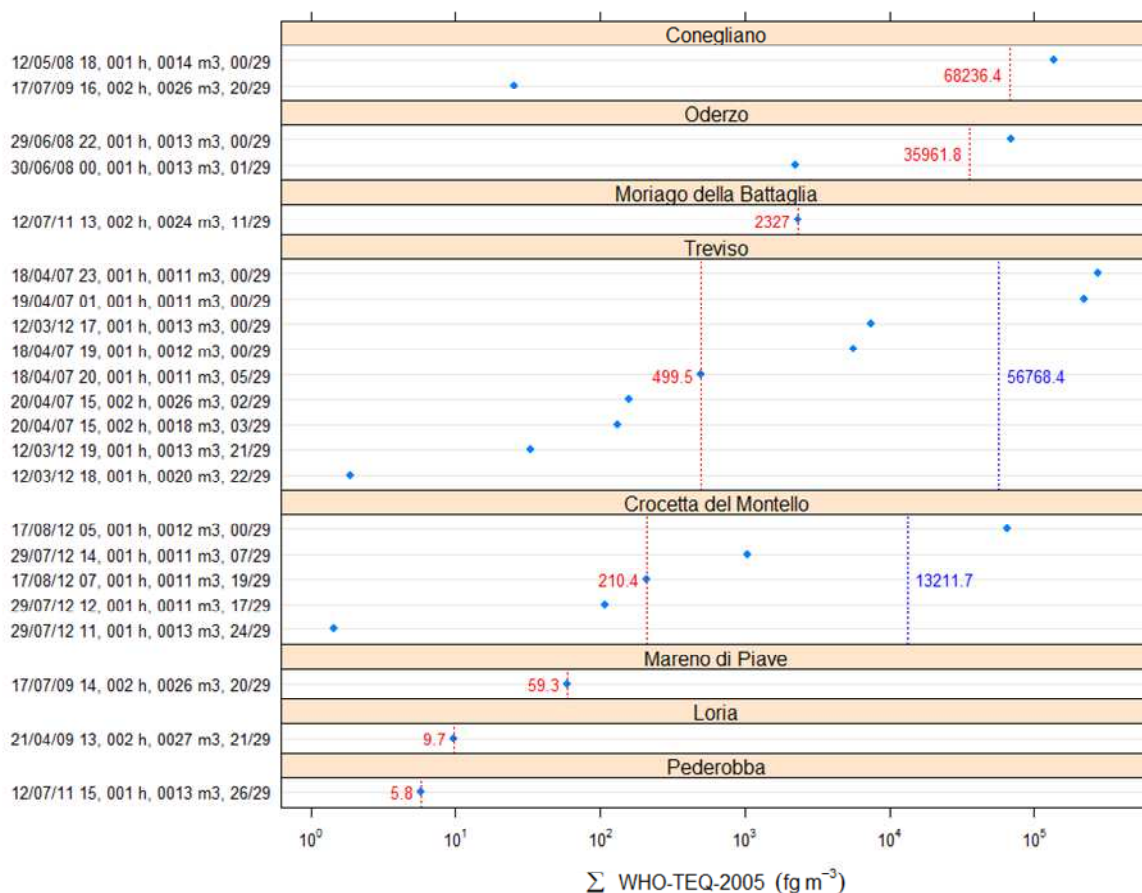


Figura 3-16 Sommatorie dei 29 congeneri WHO-TEQ secondo lo schema ponderale del 2005 (fg/m³, asse x, con scala logaritmica), monitorate in condizioni di emergenza a seguito di eventi incidentali (incendi presso attività produttive) in 6 Comuni della Provincia di Treviso; i comuni sono riportati dal basso verso l'alto in ordine crescente del valore di concentrazione della mediana di tutte le osservazioni (linea rossa); i valori delle singole osservazioni sono riportati da sinistra a destra in ordine crescente di concentrazione; ove possibile, per ciascun Comune viene indicato anche il valore medio delle osservazioni (linea blu); l'asse y riporta le principali informazioni relative al monitoraggio: data e ora di inizio, durata in h, volume in m³, numero di composti "censurati" (con concentrazione inferiore al limite di quantificazione) rispetto al totale di 17 congeneri della miscela.

Per concludere, si ribadisce che per un'appropriata lettura e contestualizzazione dei dati riportati in Tabella 3-5, in Figura 3-15 ed in Figura 3-16 dovrebbero essere considerate tutte le informazioni relative all'evento incidentale (origine, entità, durata), alle specifiche tecniche sui materiali soggetti a combustione (quantità e tipologia), al contesto ambientale e di campionamento. L'obiettivo principale del paragrafo è fornire uno *screening* sulla variabilità ed il *range* di concentrazioni ambientali monitorate nel corso o a seguito degli incendi verificati nel periodo 2007-2008 nel territorio della Provincia di Treviso.

3.2.1 Caso studio “De Longhi”

I monitoraggi dello stato di qualità dell’aria si riferiscono a 6 campioni complessivi di cui 4 prelevati, in differenti orari e punti del territorio prossimi all’impianto industriale, durante la fase di sviluppo dell’incendio (*fall-out*, campioni del 18-19/04/2007) e 2 campioni, invece, prelevati nella fase successiva al completo spegnimento (*field blank*, campioni del 20/04/2007).

Per maggiori dettagli sull’evento incidentale, sulle modalità di campionamento ed i criteri di scelta dei siti di monitoraggio, si rimanda alla relazione tecnica pubblicata sul sito ARPAV²⁶.

L’obiettivo della presente valutazione è ovviamente molto differente rispetto a quello del report incidentale redatto nel 2007 poiché si tratta di una re-analisi dei valori ambientali che ha essenzialmente la finalità di individuare una robusta modalità di trattamento statistico dei dati: nonostante l’evidenza che i risultati del monitoraggio di PCDD/PCDF/PCB-DL durante e dopo l’incendio sono molto differenti non è affatto banale fornire una valutazione quantitativa (probabilistica) considerato anche il ridotto numero di campioni prelevati²⁷.

Le statistiche descrittive relative ai 6 campioni complessivi prelevati in differenti condizioni ambientali (4 campioni durante lo sviluppo e 2 dopo l’estinguersi dell’incendio) sono riportate sinteticamente nella tabella successiva.

data e durata del monitoraggio	n	n. cen.	mediana	media	dev. st.
18-19/04/2007, 1 h, (fall-out)	68	0	974.0	7462.79	15652.95
20/04/2007, 2 h, (field blank)	34	2	3.5	7.11	9.83

Tabella 3-6 Statistiche descrittive (ottenute con stimatore di Kaplan-Meier) delle concentrazioni ambientali medie dei 17 composti della miscela I-TEQ (fg/m^3) rilevate presso differenti siti durante lo sviluppo (*fall-out*) e dopo l’estinzione (*field blank*) dell’incendio presso lo stabilimento “De Longhi”; legenda: n = numero di osservazioni, n. cen. = numero di osservazioni censurate cioè con concentrazione inferiore al limite di quantificazione LQ, dev. st. = deviazione standard della media.

Dai dati riportati in Tabella 3-6 si evince che le concentrazioni ambientali di PCDD/F (riferite alla miscela dei 17 congeneri I-TEQ) monitorate nel corso dell’incendio (media *fall-out* per 4 campioni pari di circa $7 \text{ pg}/\text{m}^3$) sono molto superiori rispetto a quelle rilevate dopo la sua estinzione (media *field blank* per 2 campioni pari a circa $7 \text{ fg}/\text{m}^3$, cioè 3 ordini di grandezza in meno) come confermato dall’applicazione del test di Wilcoxon Peto & Prentice con una differenza statisticamente significativa ($\chi^2 = 51.4$, d.f. = 1, $p < 0.01$) tra le distribuzioni cumulative sperimentali di PCDD/F.

Restringendo la valutazione al sito di monitoraggio di Via Seitz (presso il parcheggio della ditta prossimo al punto in cui si è sviluppato l’incendio), si nota in modo ancora più evidente la diminuzione di PCDD/PCDF dopo lo spegnimento dell’incendio. Le concentrazioni ambientali (I-TEQ) medie rilevate durante la fase di sviluppo dell’incendio, nel punto maggiormente impattato dai fumi di combustione, sono circa $16 \text{ pg}/\text{m}^3$ mentre quelle misurate ad evento concluso sono

²⁶ disponibile per pubblica consultazione al seguente URL: http://www.arpa.veneto.it/arpav/chi-e-arpav/file-e-allegati/rischio-industriale/Relazione_tecnica_DeLonghi_25-06-2007.pdf/view <04/02/2014>

²⁷ in questo senso l’obiettivo della valutazione è anche individuare una modalità di trattamento statistico dei dati ambientali che possa essere applicata anche ad altri casi studio analoghi.

inferiori di almeno 3 ordini di grandezza e prossime a valori di circa 7 fg/m^3 (maggiori dettagli sono riportati in Tabella 3-6).

data e durata del monitoraggio	n	n. cen.	mediana	media	dev. st.
18/04/2007, 1 h, (fall-out)	17	0	7829.0	16306.67	21256.09
20/04/2007, 2 h, (field blank)	17	1	2.7	7.49	11.36

Tabella 3-7 Statistiche descrittive (ottenute con stimatore di Kaplan-Meier) delle concentrazioni ambientali medie dei 17 composti della miscela I-TEQ (fg/m^3) rilevate presso il sito di Via Seitz durante lo sviluppo (fall-out) e dopo l'estinzione (field blank) dell'incendio dello stabilimento "De Longhi"; legenda: n = numero di osservazioni, n. cen. = numero di osservazioni censurate, cioè con concentrazione inferiore al limite di quantificazione LQ, dev. st. = deviazione standard della media.

Le distribuzioni cumulative sperimentali (ECDF) relative ai due campioni prelevati presso il sito di Via Seitz (parcheggio ditta con tempistiche differenti: *fall-out*, 18/04/2007 vs. *field blank*, 20/04/2007) mostrano in modo evidente valori di concentrazione ambientale molto differenti, anche dal punto di vista statistico come confermato dal test di Wilcoxon nella forma generalizzata da Peto & Prentice ($\chi^2 = 32.1$, d.f.= 1, $p < 0.01$).

In particolare, in Figura 3-17 risulta evidente che la curva cumulativa del bianco di campo (*field blank*) per una stessa probabilità sottende valori di concentrazione molto inferiori rispetto a quelli di massima ricaduta (*fall-out*).

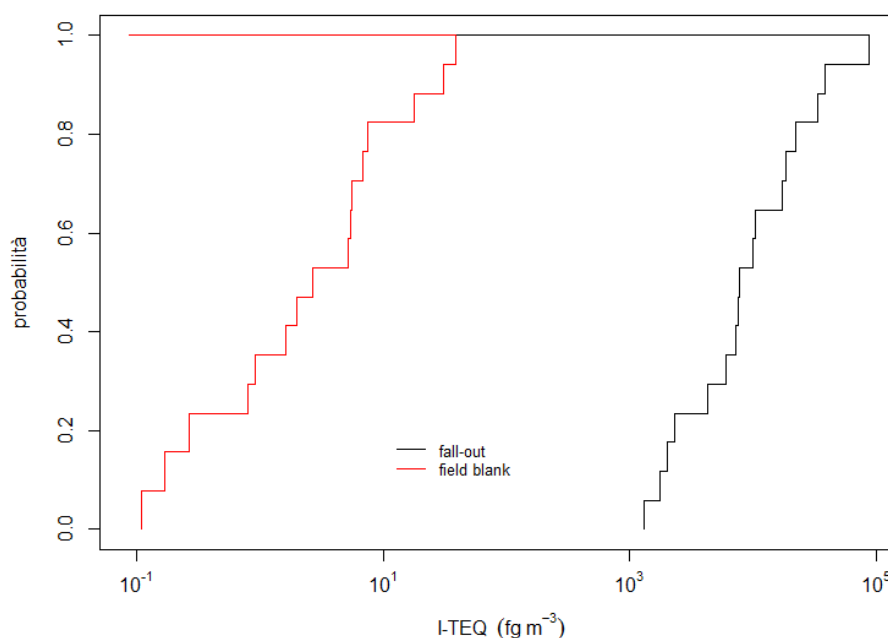


Figura 3-17 Funzioni di distribuzione cumulative sperimentali (ECDF) delle concentrazioni ambientali di PCDD/PCDF (17 congeneri dello schema ponderale I-TEQ) rilevate presso il sito di Via Seitz il 18/04/2007 (fall-out) ed il 20/04/2007 (field blank).

Considerazioni del tutto analoghe alle precedenti valgono anche per il monitoraggio di Via Boccaccio, sito posto a circa 200 m in linea d'aria dalla ditta "De Longhi" (e dal punto in cui si è sviluppato l'incendio). Per brevità le tabelle ed i grafici relativi a questi dati di monitoraggio non sono qui riportati in dettaglio e vengono semplicemente discussi nel testo che segue.

I valori più alti di concentrazione rilevati durante la fase di massimo sviluppo dell'incendio (18/04/2007) corrispondono ad una media di 327.77 fg/m³ mentre quelli rilevati solo pochi giorni dopo (20/04/2007) sono drasticamente scesi su livelli medi pari a 6.73 fg/m³ (per i 17 composti della miscela I-TEQ calcolati con lo stimatore di *Kaplan-Meier*). E, ancora una volta, tali differenze sono risultate statisticamente significative come confermato dal test di *Wilcoxon Peto & Prentice* ($\chi^2 = 30$, d.f.= 1, $p < 0.01$).

Per brevità di esposizione non sono qui proposte tutte le analoghe valutazioni riferite alla miscela di 29 congeneri dello schema ponderale WHO-TEQ. Basti qui menzionare che tutte le valutazioni statistiche espone in precedenza sono state puntualmente verificate e confermate con analoghi livelli di significatività statistica.

Infine, per concludere, rispetto alla valutazione delle sommatorie TEQ monitorate in condizioni "normali", che sono state presentate in dettaglio nel precedente paragrafo 3.1, è evidente che i livelli registrati durante la fase di maggior sviluppo dell'incendio raggiungono valori molto elevati, superiori di 3-4 ordini di grandezza, mentre nelle ore immediatamente successive alla completa estinzione dell'incendio i livelli scendono significativamente e si discostano "solo" di un ordine di grandezza (raggiungendo valori che sono comparabili a quelli registrati per un breve periodo durante un falò di inizio anno o *panevin*²⁸).

²⁸ il confronto proposto, forzatamente arbitrario, è riferito ad eventi che per loro natura ed entità non sono direttamente comparabili: è quindi giustificabile solo ed esclusivamente in questa sede al fine di poter definire dei riferimenti utili alla lettura complessiva del presente documento; in altri termini, il confronto non implica in alcun modo né una valutazione di carattere ambientale né una di rischio tossicologico-sanitario.

3.3 Fingerprinting: abbondanza relativa congeneri

Il *fingerprint* (impronta digitale) è il contributo percentuale dei gruppi di composti o dei singoli composti (congeneri) rispetto alla concentrazione totale (sommatoria) di un campione. Il *fingerprinting* ha l'obiettivo di caratterizzare la specifica composizione relativa di un campione di composti al fine di dedurre, per quanto possibile, informazioni utili per individuare il tipo di sorgente e/o il sito di campionamento.

Nel presente studio l'abbondanza relativa dei singoli congeneri, rispetto al valore totale della sommatoria riferita alla miscela di 17 o 29 composti, è stata calcolata²⁹:

- sulle concentrazioni ambientali “tal quali” senza ricorrere all'utilizzo dei fattori di tossicità equivalente (che sono stati definiti per uno scopo differente rispetto a quello delle valutazioni ambientali qui proposte); l'utilizzo dei TEF avrebbe chiaramente falsato i rapporti relativi tra congeneri esprimendo, di fatto, tutte le concentrazioni dei vari congeneri in termini equivalenti di TCDD (che ha, come noto, un TEF = 1);
- per campioni (le miscele di 17 o 29 congeneri) con un numero di dati “censurati” (concentrazioni inferiori al limite di quantificazione - LQ) in una percentuale massima del 20%: tale soglia, fissata arbitrariamente, implica che vengono considerati solo i campioni che non hanno più di 3 congeneri su 17, o 5 su 29, con concentrazione inferiore a LQ; infine, per i pochi campioni con dati “censurati” inferiori al 20% è stata effettuata una *sostituzione cautelativa upper bound* (con concentrazione pari a LQ)³⁰.

Il punto di vista assunto nella valutazione qui proposta è l'evidenza di un riscontro positivo rispetto ai dati di letteratura (Pleil and Lorber, 2007)³¹ sul *fingerprint* dei congeneri PCDD/PCDF (17 composti schema I-TEQ) presso differenti siti e condizioni ambientali di monitoraggio: nel corso di “incendi”, l'abbondanza relativa del congenere 1,2,3,4,6,7,8,9-OCDD (“D8”) è risultata significativamente ridotta rispetto alle condizioni “normali” (in altri termini, gli “incendi” aumentano l'abbondanza relativa degli altri congeneri nella “miscela I-TEQ”). In particolare, l'ipotesi generale che si sottopone a verifica sulla base dei dati di monitoraggio disponibili è che l'abbondanza relativa di 1,2,3,4,6,7,8,9-OCDD nella miscela dei 17 composti dello schema I-TEQ sia un efficace e robusto indicatore atmosferico (*marker*) di differenti condizioni ambientali (normali vs. incendio vs. *panevin*).

In Figura 3-18 viene proposto il *boxplot* relativo al *fingerprint* dei congeneri rilevati in differenti siti di monitoraggio (Conegliano, Crocetta del Montello, Mansuè, Moriago della Battaglia, Oderzo, Pederobba, Pieve di Soligo, Treviso, Vidor), stratificato per tipologia di evento/monitoraggio (normale vs. *panevin* vs. incendio). Da notare che l'indice di tendenza centrale (mediana *boxplot*) per

²⁹ per il calcolo sono state adottate le stesse assunzioni di Pleil and Lorber (1997): “Relative congener scaling of polychlorinated dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans to estimate building fire combustion in air, surface wipes and dust samples”, *Env. Sci. & Tech.*, 41(21): 7286-7293; dal punto di vista metodologico, il principale limite per una robusta valutazione del “fingerprint” risiede nell'assenza di un consolidato e condiviso approccio di valutazione che è lasciato alla discrezionalità ed alla trasparenza dei singoli autori.

³⁰ il data set su cui è stata effettuata l'analisi corrisponde a 36 campioni complessivi dei quali 20 prelevati in condizioni normali, 3 durante il falò del *panevin* e 13 in emergenza a seguito di incendi presso varie attività produttive;

³¹ “An examination of all background sets shows that [...] 1,2,3,4,6,7,8,9-OCDD is always greater than 0.50 (i.e. OCDD explains more than half of the entire profile in background samples). In contrast, [...] is near 0.20 or less in the fire-related sets.”

l'abbondanza relativa di 1,2,3,4,6,7,8,9-OCDD (individuata nel grafico con l'abbreviazione "D8") è sostanzialmente differente per i monitoraggi in condizioni "normali" (~ 0.4) rispetto a quelli effettuati durante un "incendio" (~ 0.2); il caso del *panevin* si avvicina al profilo tipico degli incendi (~ 0.2) ma con una variabilità intermedia (cfr. *whiskers boxplot*).

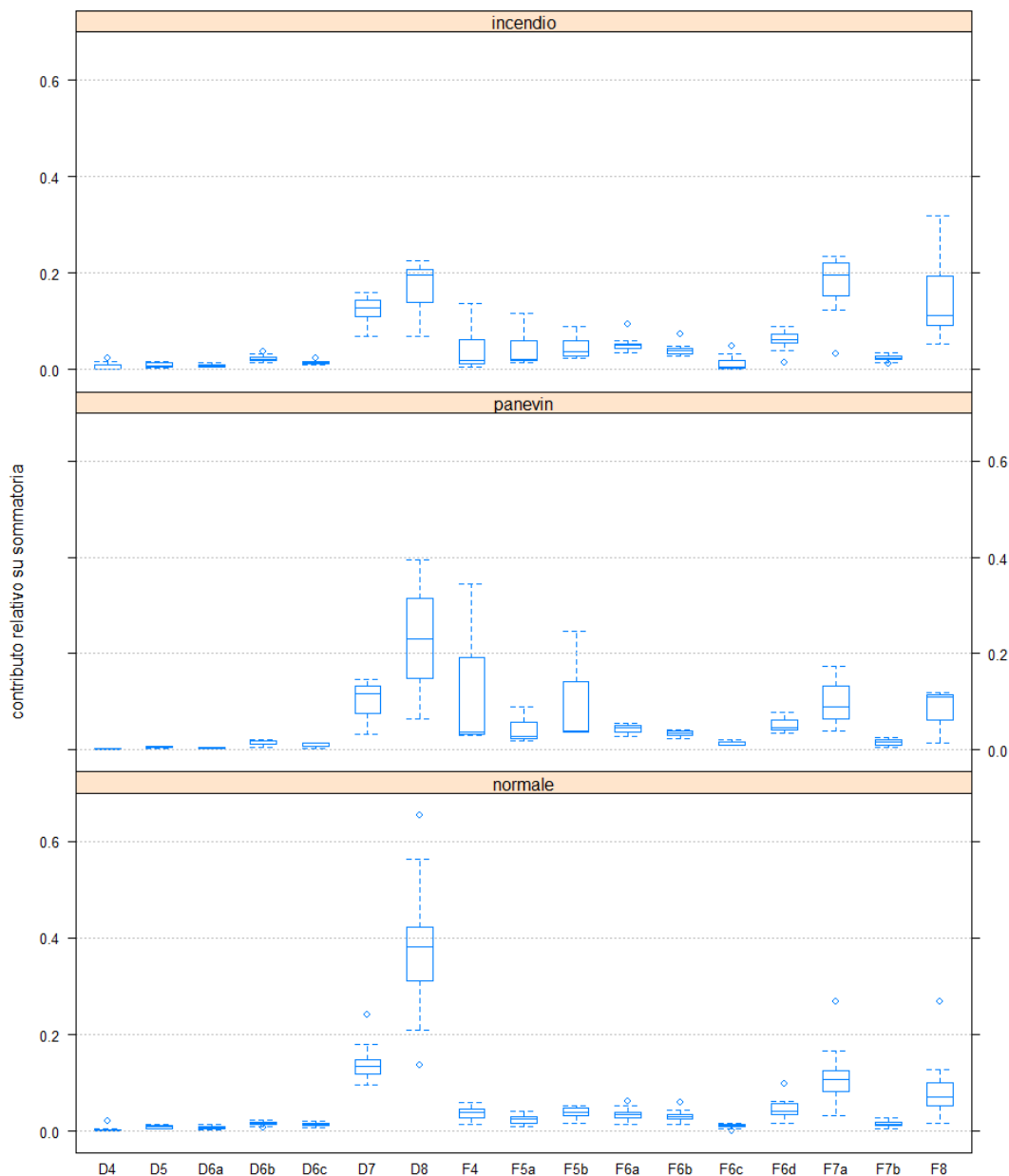


Figura 3-18 Fingerprint dei 17 congeneri della miscela I-TEQ monitorati in differenti condizioni ambientali (normale vs. panevin vs. incendi) in differenti siti (Conegliano, Crocetta del Montello, Mansuè, Moriago della Battaglia, Oderzo, Pederobba, Pieve di Soligo, Treviso, Vidor); nell'asse x le abbreviazioni corrispondono ai congeneri PCDD/F elencati nella precedente Tabella 2-1, paragrafo 2.1, pagina 10.

Dal grafico si nota un dimezzamento del valore relativo al congenero "D8" (1,2,3,4,6,7,8,9-OCDD) per i monitoraggi effettuati in condizioni "normali" rispetto a quelli durante un incendio di attività produttive. Il caso *panevin* mostra, invece, un profilo simile a quello tipico di un incendio anche

se i valori sono caratterizzati da una spiccata variabilità che rende il profilo non facilmente ed univocamente riconoscibile.

Restrignendo la valutazione al sito di Treviso (c/o stazione di qualità dell'aria) si rileva un *pattern* analogo e per certi versi meglio definito rispetto a quanto già evidenziato (Figura 3-19).

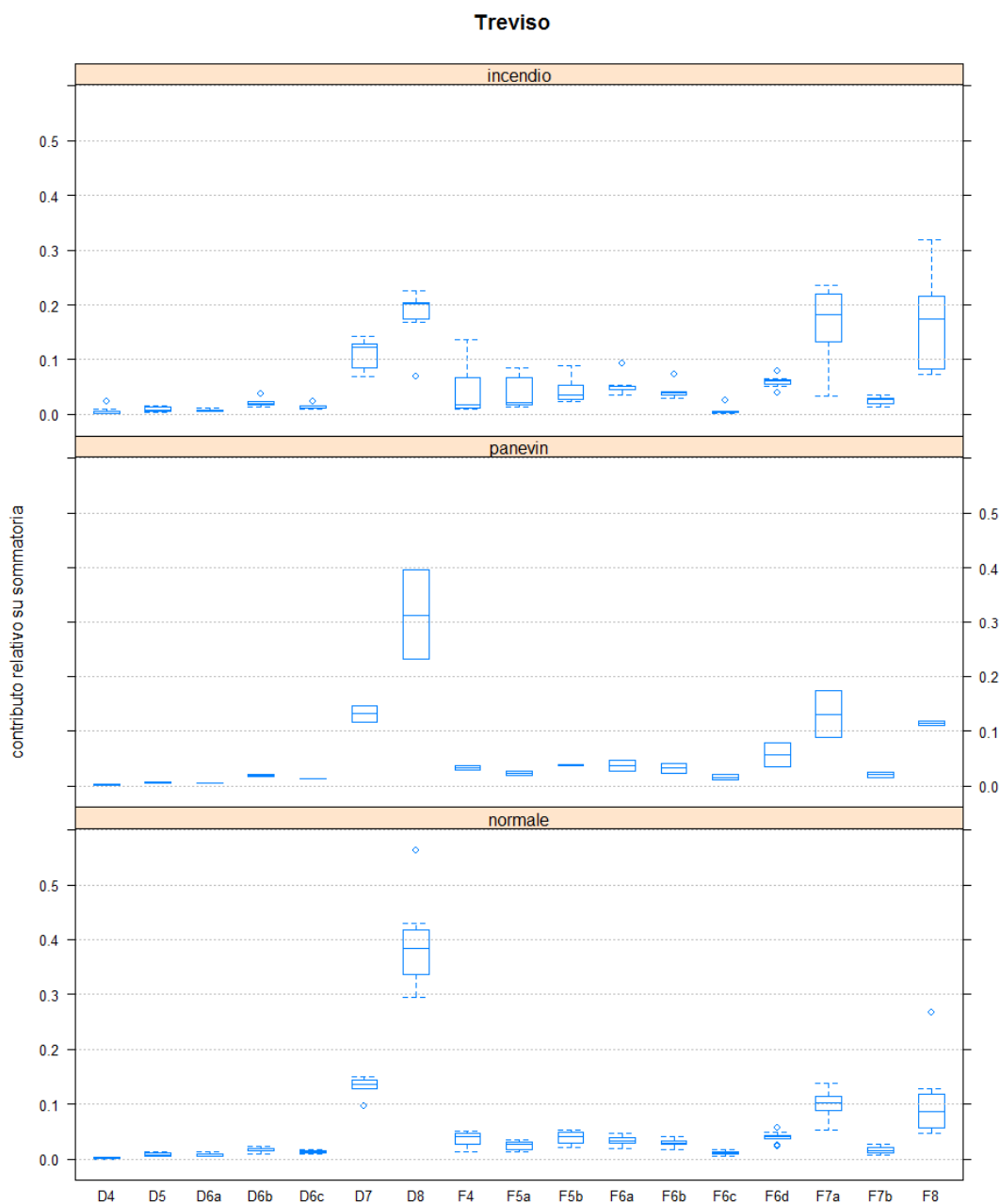


Figura 3-19 Fingerprint dei 17 congeneri della miscela I-TEQ monitorati in differenti condizioni ambientali (normale vs. panevin vs. incendi) presso il sito di Treviso (stazione di qualità dell'aria); nell'asse x le abbreviazioni corrispondono ai congeneri PCDD/F elencati nella precedente Tabella 2-1, paragrafo 2.1, pagina 10.

Presso la stazione di qualità dell'aria nel Comune di Mansuè, il confronto Figura 3-20 tra le condizioni “normali” rispetto a quelle rilevate nel corso del *panevin* del 2012 (1 solo campione), ha evidenziato una netta differenza nell'abbondanza relativa del congenero “D8” (~ 0.3 vs. <0.1).

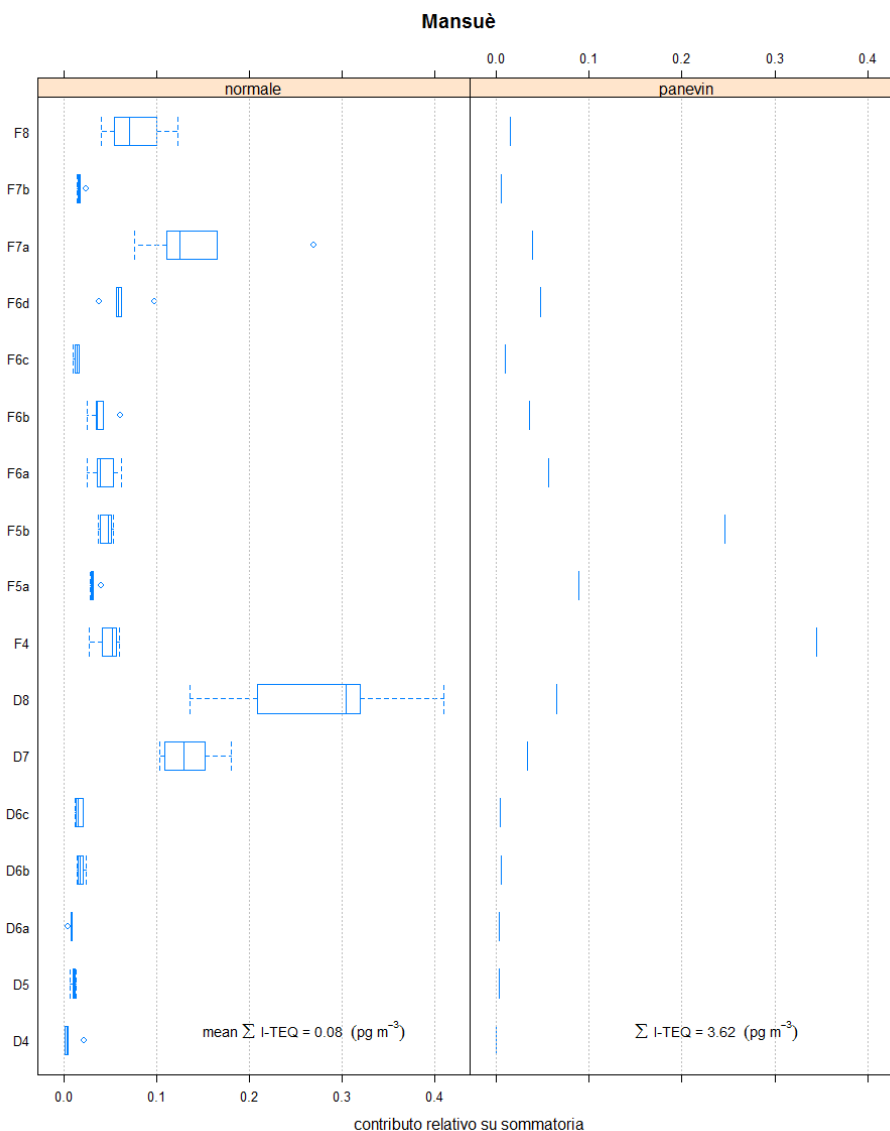


Figura 3-20 Fingerprint dei 17 congeneri della miscela I-TEQ monitorati in differenti condizioni ambientali (normale vs. panevin) presso il sito di Mansuè (stazione di qualità dell'aria); nell'asse x le abbreviazioni corrispondono ai congeneri PCDD/F elencati nella precedente Tabella 2-1, paragrafo 2.1, pagina 10.

Da notare nei grafici in Figura 3-19, per il sito di Treviso, ed in Figura 3-20, per il sito di Mansuè, che il *fingerprinting* riferito alle condizioni “normali” ha evidenziato i seguenti congeneri dominanti (in ordine decrescente di abbondanza relativa): “D8” > “D7” > “F7a” > “F8”. Questa osservazione è confermata anche dai risultati del monitoraggio sistematico presso il network di stazioni rurali degli Stati Uniti gestito dall’U.S. EPA (Cleverly *et al.*, 2004).

Il *fingerprint* relativo all’evento *panevin* del 2010 e del 2011 monitorato presso la stazione di qualità dell’aria di Treviso viene proposto in dettaglio nel grafico successivo in Figura 3-21.

Come confermato dalle precedenti valutazioni per l’evento *panevin* l’abbondanza relativa del congenero “D8” evidenzia un profilo che può essere, a seconda dei casi, considerato intermedio tra quello tipico delle condizioni normali (~0.4, per *panevin* del 2010) oppure delle condizioni incidentali (~0.2, per *panevin* del 2011). D’altro canto, è significativo notare che le condizioni

tipiche del profilo “incendio” per il congenere “D8” (~0.2) sono state verificate in corrispondenza del valore di sommatoria I-TEQ (626.6 fg/m^3) più elevato relativo al monitoraggio effettuato nel 2011 (cfr. legenda in Figura 3-21).

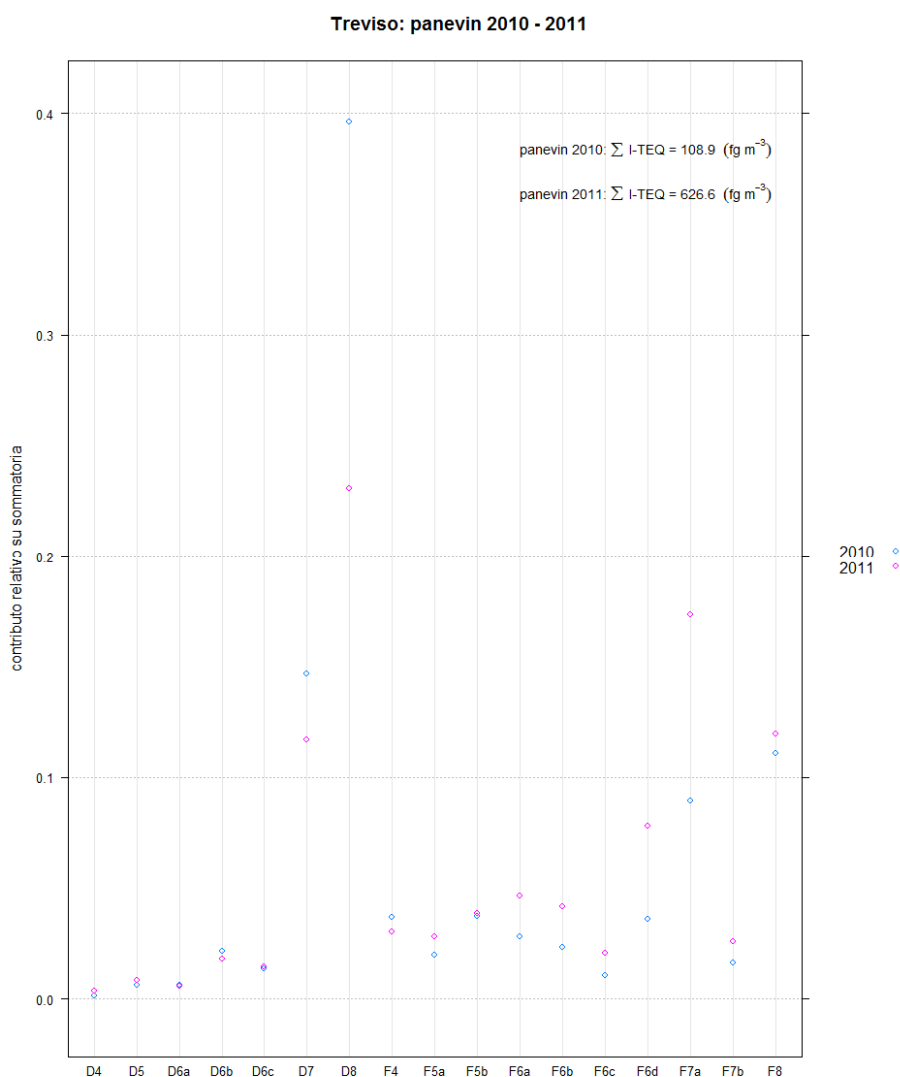


Figura 3-21 Fingerprint dei 17 congeneri della miscela I-TEQ monitorati durante il panevin del 2010 e del 2011 presso la stazione di qualità dell'aria di Treviso; nell'asse x le abbreviazioni corrispondono ai congeneri PCDD/F elencati nella precedente Tabella 2-1, paragrafo 2.1, pagina 10.

Al fine di completare la valutazione del *fingerprint* dei congeneri PCDD/F in differenti condizioni ambientali, in Figura 3-22 viene riproposto il caso studio dell'incendio presso lo stabilimento “De Longhi” di Treviso (già trattato per altri aspetti al paragrafo 3.2.1).

Nel grafico in Figura 3-22 sono confrontati i risultati del monitoraggio di 6 campioni prelevati presso tre siti prossimi allo stabilimento in tempi differenti: 4 campioni durante la fase più critica di sviluppo dell'incendio (*fall-out*, nella sera e durante la notte del 18/04/2007) e 2 campioni ad evento ormai concluso (*field blank*, il 20/04/2007 con incendio spento ed emergenza “rientrata”).

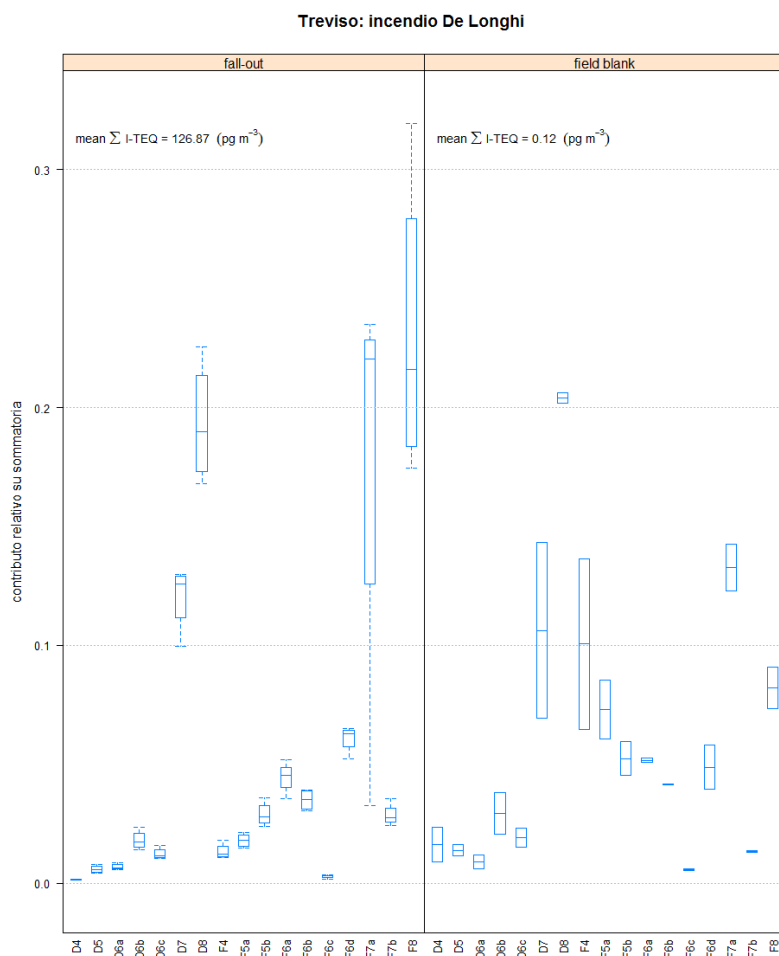


Figura 3-22 *Fingerprint dei 17 congeneri della miscela I-TEQ monitorati durante e dopo l'incendio presso lo stabilimento "De Longhi" di Treviso; nell'asse x le abbreviazioni corrispondono ai congeneri PCDD/F elencati nella precedente Tabella 2-1, paragrafo 2.1, pagina 10.*

Si nota dal grafico in Figura 3-22 che, a seguito di una significativa riduzione delle concentrazioni ambientali (cfr. sommatoria I-TEQ: *fall-out* vs. *field blank*), l'abbondanza relativa del congener "D8" mostra comunque un profilo tipico dei siti caratterizzati da incendi (circa 0.2). Il *fingerprint* offre una chiave di lettura che amplia e completa la tipica valutazione dei dati di monitoraggio basata *solamente* sul calcolo della sommatoria di tossicità equivalente. Rispetto al caso studio "*De Longhi*" le condizioni di "criticità" possono essere valutate sia in riferimento all'aspetto tipicamente "quantitativo" (concentrazioni ambientali e sommatoria I-TEQ) che a quello "qualitativo" (*fingerprint* congeneri): le concentrazioni *field blank* sono molto inferiori al *fall-out* (3 ordini di grandezza) ma rimangono significativamente più alte (1 ordine di grandezza) rispetto alle tipiche condizioni "normali" (circa 10-15 fg/m³) e di questa specifica differenza rimane "traccia" nell'abbondanza relativa del congener "D8".

Analoghe considerazioni sono possibili anche per i 29 congeneri della sommatoria WHO-TEQ (Figura 3-23) anche se in questo caso la valutazione del *fingerprint* e l'individuazione di specifici *markers* non trova un riscontro preciso, per quanto noto, in alcuna pubblicazione tecnica.

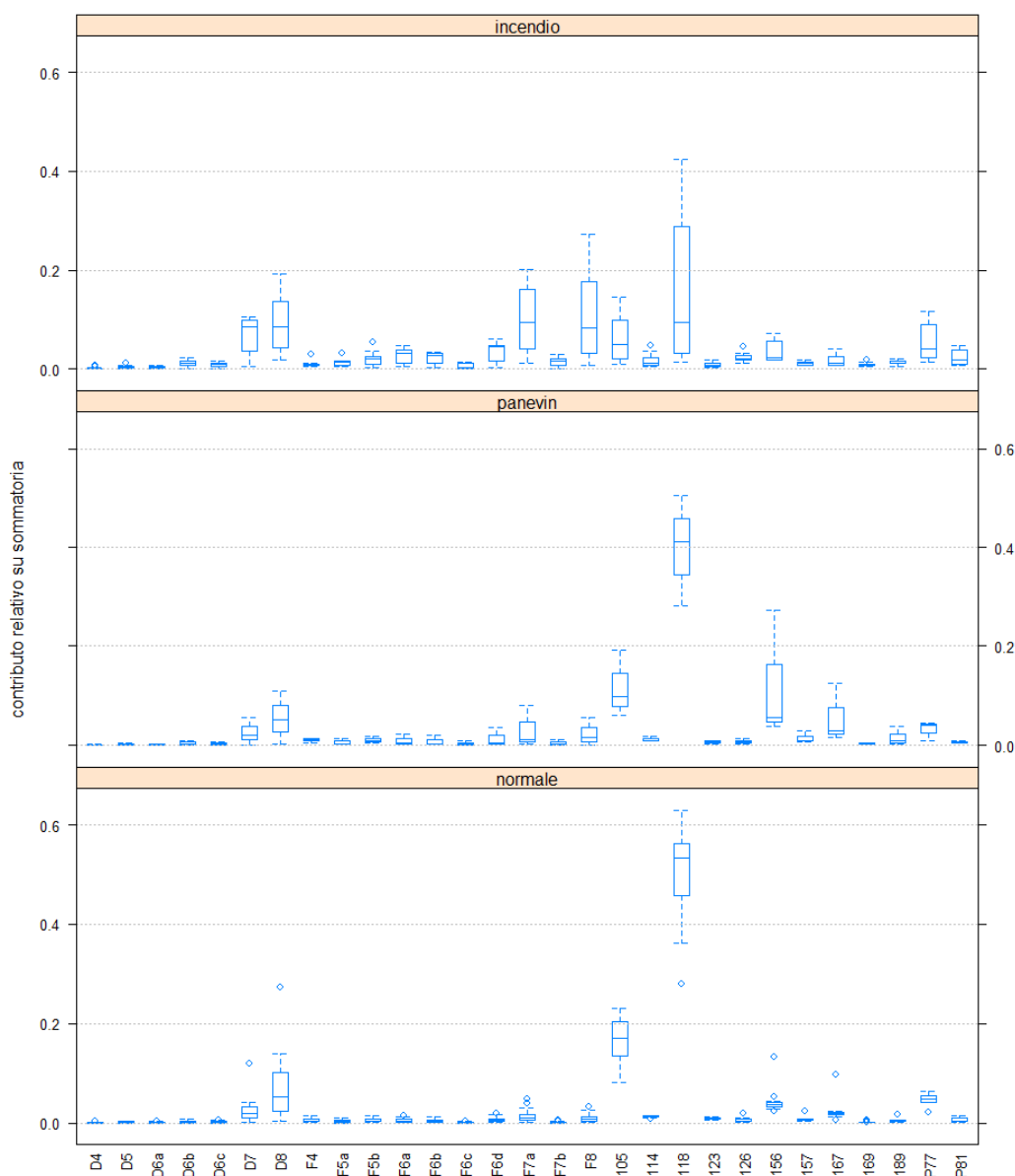


Figura 3-23 Fingerprint dei 29 congeneri della miscela WHO-TEQ monitorati in differenti condizioni ambientali (normale vs. panevin vs. incendi) in differenti siti (Conegliano, Crocetta del Montello, Mansuè, Moriago della Battaglia, Oderzo, Pederobba, Pieve di Soligo, Treviso, Vidor); nell'asse x le abbreviazioni corrispondono ai congeneri elencati nella precedente Tabella 2-1, paragrafo 2.1, pagina 10.

Nel caso della miscela di 29 congeneri WHO, che include anche i 12 PCB diossina-simili, il composto PCB118 (2,3',4,4',5-pentaclorobifenile, indicato in figura con l'abbreviazione "P118") mostra un'evidente differenza nell'abbondanza relativa monitorata in opposte condizioni ambientali: in particolare, a seguito di incendi la sua abbondanza relativa è sensibilmente diminuita rispetto alle condizioni normali (cfr. mediana del *box* "P118" in Figura 3-23). Inoltre, ancora una volta, l'evento *panevin* si colloca in una situazione sostanzialmente intermedia tra le due (similmente a quanto verificato in precedenza a proposito della miscela di 17 composti ed il congenero "D8").

Infine, nelle figure successive sono proposti alcuni grafici di sintesi che hanno l'obiettivo di verificare l'eventuale "stratificazione" del *fingerprint* in funzione del periodo di campionamento e, in ultima analisi, della temperatura ambientale media di campionamento³².

I valori della sommatoria I-TEQ (ma considerazioni del tutto analoghe valgono anche per WHO-TEQ), riferiti a condizioni di campionamento "normali" (e quindi, escludendo per ovvie ragioni i campioni prelevati durante il *panevin* e gli "incendi"), mostrano una "stratificazione stagionale" piuttosto ben definita. Il *boxplot* dei valori di sommatoria I-TEQ in funzione del trimestre di campionamento (Figura 3-24, grafico in alto), e l'analogo *boxplot*, per i 4 intervalli di temperatura media ambientale definiti in modo da garantire un'equa ripartizione dei campioni (Figura 3-24, grafico in basso), indicano una possibile dipendenza della concentrazione di questi inquinanti dalle condizioni meteo-climatiche (come ampiamente consolidato per altri microinquinanti organici).

In Figura 3-25 è presentato il *boxplot* con il *fingerprint* dei 17 congeneri della sommatoria dei valori tal quali per la miscela I-TEQ, condizionato rispetto a 4 intervalli di temperatura ambientale di campionamento (con un uguale numero di osservazioni per ciascun intervallo). Dal grafico non risulta evidente un "segnale" ben definito anche se per alcuni composti, in particolare per "D8", è riconoscibile una maggiore variabilità all'aumento di temperatura media ambientale.

Analogamente, in Figura 3-26 viene riprodotto il *boxplot* con il *fingerprint* dei 29 congeneri della miscela WHO-TEQ condizionato rispetto a 4 intervalli di temperatura ambientale media di campionamento (c'è da notare che gli intervalli sono leggermente differenti rispetto a quelli riportati nel grafico in Figura 3-25 perché, di fatto, riferiti a campioni almeno in parte diversi). In questo caso risulta che per il congenere PCB-DL 2,3,4,4,5-pentaclorobifenile, indicato in figura con l'abbreviazione "P118"³³, l'abbondanza relativa aumenta sensibilmente con la temperatura ambientale media di campionamento.

Il monitoraggio presso alcuni siti rurali e remoti degli Stati Uniti ha evidenziato che le concentrazioni di alcuni PCB mostrano un significativo aumento nei mesi estivi da correlare con l'incremento di temperatura ambientale che induce una maggiore volatilizzazione dei PCB dal suolo (Cleverly *et al.*, 2004). Considerazioni analoghe, sono riportate anche per alcuni siti industriali in Turchia (Kaya *et al.*, 2012).

Per concludere è necessario precisare che tutte le valutazioni qui presentate relativamente al *fingerprint* dei congeneri di PCDD/PCDF/PCB-DL devono essere ulteriormente ed estesamente verificate sia sotto il profilo dell'interpretazione chimico-ambientale dei risultati (perché manca un consolidato ed univoco riferimento di letteratura) che per quanto riguarda la robustezza statistica delle ipotesi (perché necessariamente riferite al limitato numero di campioni disponibili).

³² è la temperatura ambientale media registrata dalla strumentazione "alto volume" durante la fase di campionamento in campo: si tratta di una misura di tipo puntuale la cui rappresentatività spaziale deve essere valutata con molta attenzione.

³³ PCB118, insieme ad altri PCB-DL quali, ad esempio, PCB105 e PCB156, è riferito tra i congeneri con maggiore concentrazione in differenti matrici ambientali (ISPRA, 2012).

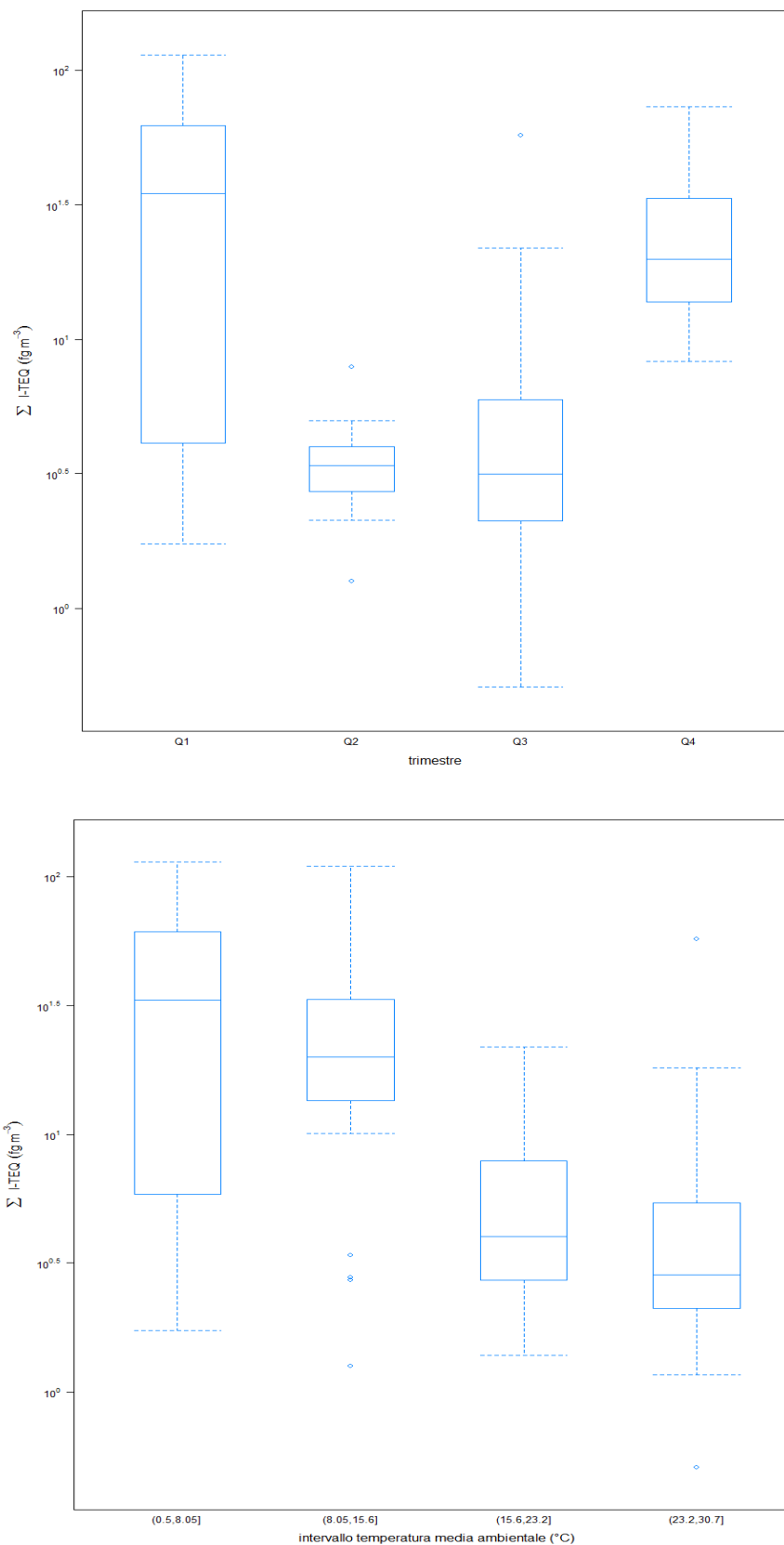


Figura 3-24 Sommatorie I-TEQ (asse y, fg/m^3 con scala logaritmica) monitorate in condizioni normali (escluso panevin) stratificate in funzione del trimestre di campionamento (grafico in alto) e dell'intervallo di temperatura media ambientale (grafico in basso).

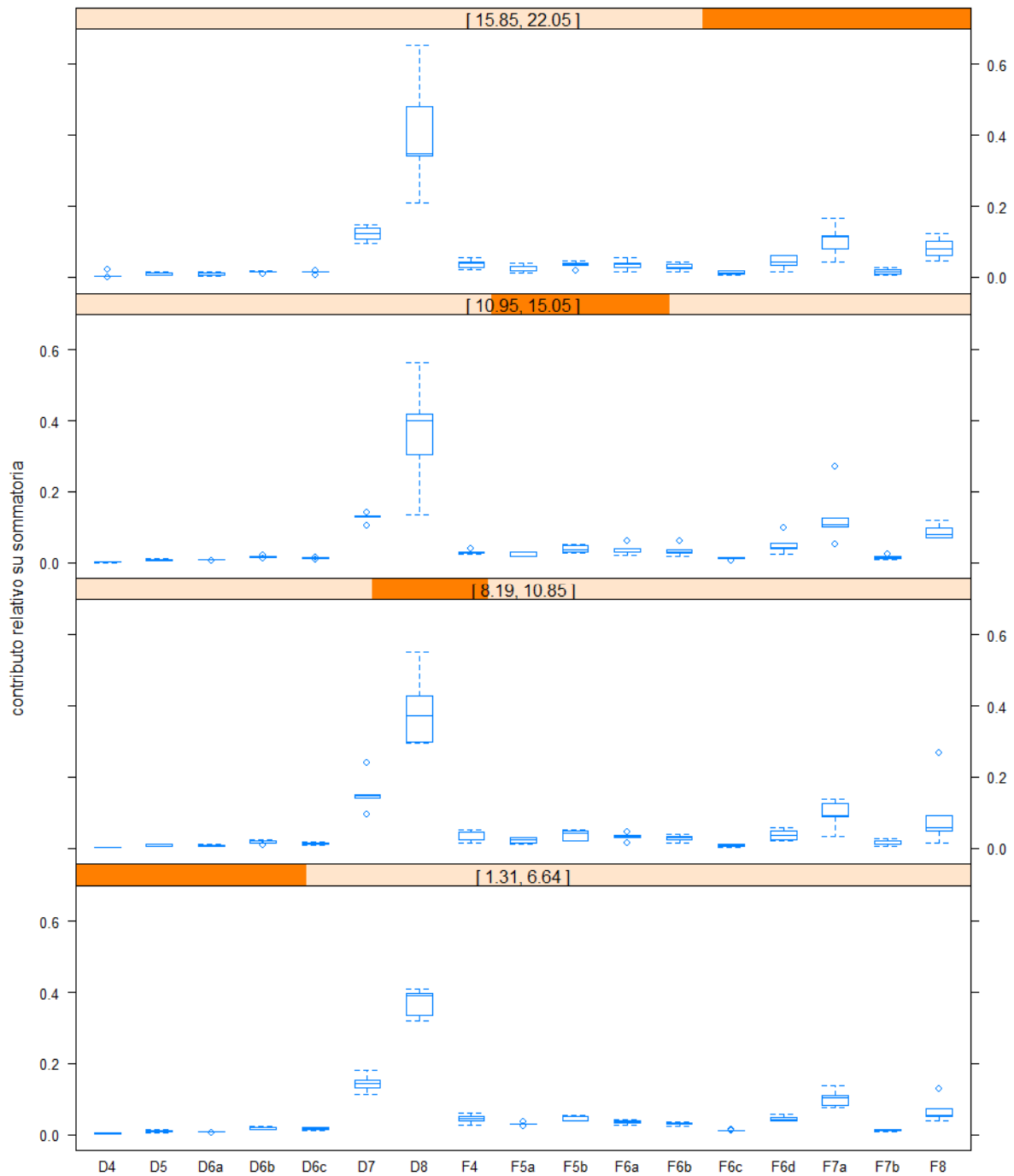


Figura 3-25 Fingerprint dei 17 congeneri della miscela I-TEQ monitorati in condizioni normali (escluso panevin) stratificati in funzione dell'intervallo di temperatura media di campionamento (in ordine crescente dal basso verso l'alto); nell'asse x le abbreviazioni corrispondono ai congeneri elencati nella precedente Tabella 2-1, paragrafo 2.1, pagina 10.

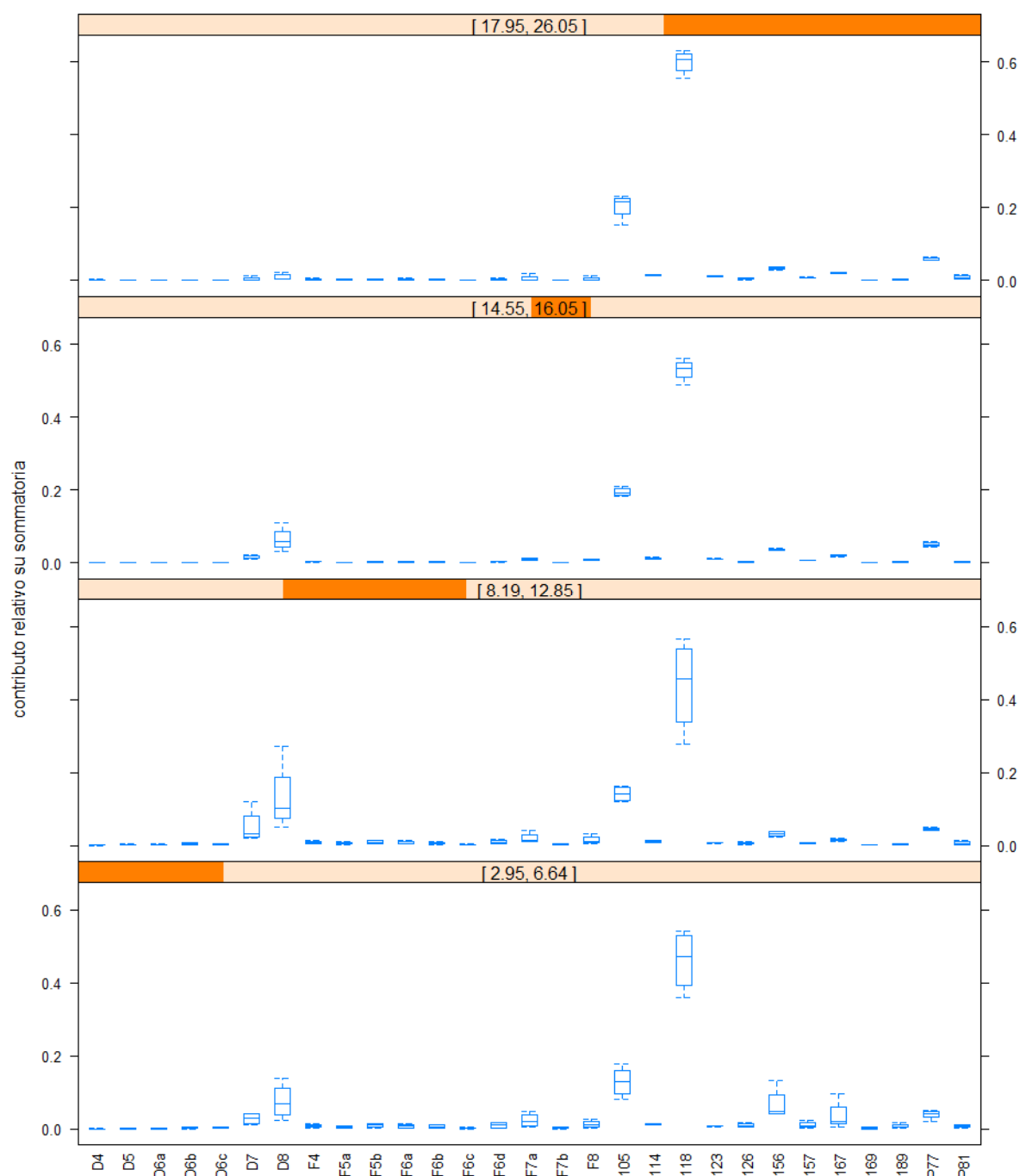


Figura 3-26 Fingerprint dei 29 congeneri della miscela WHO-TEQ monitorati in condizioni normali (escluso panevin) stratificati in funzione dell'intervallo di temperatura media di campionamento (in ordine crescente dal basso verso l'alto); nell'asse x le abbreviazioni corrispondono ai congeneri elencati nella precedente Tabella 2-1, paragrafo 2.1, pagina 10.

4. Discussione e conclusioni

Per le concentrazioni atmosferiche di diossine, furani (PCDD/PCDF) e policlorobifenili diossinasi (PCB-DL) non è stato proposto dall'OMS alcuna specifica linea guida o "livello di screening" perché l'inalazione diretta di questi composti rende conto solo di una frazione molto limitata (dell'ordine di 1-5%) dell'esposizione totale attribuibile principalmente all'assunzione indiretta a seguito di deposizione ed accumulo tramite la catena alimentare (WHO, 2000). E' stata altresì genericamente definita una concentrazione atmosferica di 300 fg I-TEQ/m³ quale possibile indice di sorgenti di emissione locale che devono essere opportunamente identificate e controllate.

In Tabella 4-1 viene riportata una breve rassegna di alcuni dati di letteratura sui livelli ambientali di PCDD/PCDF/PCB-DL monitorati presso varie aree urbane, industriali e rurali.

livello ambientale	tipologia sito di monitoraggio	riferimento
10 - 250 fg I-TEQ/m ³	area urbana periferica, Augsburg, Germania	König <i>et al.</i> , 1993
40 - 300 fg I-TEQ/m ³	area urbana presso inceneritore, Oporto, Portogallo	Coutinho <i>et al.</i> , 1999
6 - 125 fg I-TEQ/m ³	area rurale, vari paesi europei	Fiedler <i>et al.</i> , 1999; Fiedler, 2003
0,2 - 277 fg I-TEQ/m ³	area urbana, vari paesi europei	
100 fg I-TEQ/m ³	area urbana, vari paesi	WHO, 2000; Fiedler, 1999
11 - 38 fg I-TEQ/m ³	area urbana, Roma, Italia	
2 - 6 fg I-TEQ/m ³	area remota, parco Monti Simbruini, Italia	Turrio-Baldassarri <i>et al.</i> , 2001
15 fg WHO-TEQ/m ³	area rurale, Stati Uniti	
2 fg WHO-TEQ/m ³	area remota, 8 parchi nazionali, Stati Uniti	Cleverly <i>et al.</i> , 2002
16 fg WHO-TEQ/m ³	area urbana, Stati Uniti	
5 - 75 fg I-TEQ/m ³	area urbana-industriale, Mantova, Italia	Viviano <i>et al.</i> , 2006
65 fg WHO-TEQ/m ³	area urbana, Roma, Italia	
3 fg WHO-TEQ/m ³	area remota, parco Monti Simbruini, Italia	Menichini <i>et al.</i> , 2007
6 - 15 fg I-TEQ/m ³	aree rurali, Stati Uniti	
0,1 - 3 fg I-TEQ/m ³	aree remote, Stati Uniti	Cleverly <i>et al.</i> , 2007
100 fg I-TEQ/m ³	aree urbane, Stati Uniti	Pleil and Lorber, 2007
72 fg I-TEQ/m ³	area urbana, Catalogna, Spagna	
140 fg I-TEQ/m ³	area industriale, Catalogna, Spagna	Abad <i>et al.</i> , 2007
8 - 16 WHO-TEQ/m ³	area urbana presso inceneritore, Bologna, Italia	Regione Emilia-Romagna, 2011
42 - 322 WHO-TEQ/m ³	aree urbane e rurali, Campania, Italia	ISPRA, 2012

Tabella 4-1 Rassegna dei livelli ambientali per PCDD/PCDF/PCB-DL riportati in letteratura.

I livelli ambientali in Tabella 4-1 sono molto variabili e spesso difficilmente comparabili perché le assunzioni di calcolo ed i presupposti di valutazione, per altro non sempre adeguatamente e completamente documentati, sono riferiti a differenti tipologie di siti (urbani, rurali, di fondo, remoti, industriali, misti, etc.), frequenza e modalità di campionamento (flusso e tempi di prelievo), substrato di determinazione analitica (solo su fase solida o anche di vapore), schemi ponderali di valutazione (I-TEQ vs. WHO-TEQ), trattamento dei dati censurati (*lower* vs. *medium* vs. *upper bound* vs. altri criteri di stima), standardizzazione dei risultati analitici (temperatura, pressione).

Dal punto di vista dei riferimenti tecnico-normativi italiani esiste solo uno "storico orientamento" della Commissione Consultiva Tossicologica Nazionale (Di Domenico, 1988) che prevedeva per l'ambiente atmosferico esterno un livello di 40 fg I-TEQ/m³.

In Germania, la Commissione degli Stati Federali per la protezione dalle Immissioni (LAI) ha proposto nel 1994 un limite per l'aria ambiente di 150 fg I-TEQ/m³ e successivamente, nel 2004 a seguito di una revisione congiunta con OMS, ha ridefinito lo stesso limite di 150 fg WHO-

TEQ/m³ estendendo però la valutazione anche ai 12 congeneri PCB-DL.

L'US EPA in conseguenza dell'attentato nel 2001 al WTC di New York ("torri gemelle") ha proposto un livello di *screening* pari a 160 pg I-TEQ/m³ come media annuale di esposizione per garantire un'adeguata protezione contro significativi effetti sulla salute (Pleil and Lorber, 2007)³⁴.

Sulla base di queste considerazioni preliminari sono stati discussi in dettaglio i risultati dei monitoraggi svolti nel periodo 2007-2013 nel territorio della Provincia di Treviso.

L'obiettivo principale della discussione è individuare delle "soglie" di riferimento per le concentrazioni di PCDD/PCDF/PCB-DL che è presumibile verificare nel territorio della Provincia di Treviso a seguito di specifiche condizioni ambientali ("normali" vs. "incidentali"). Le "soglie di concentrazione" così individuate sono da intendere in termini di ordini di grandezza degli effettivi valori di monitoraggio che sono, invece, riportati nella trattazione dettagliata del precedente capitolo (a cui si rimanda puntualmente per maggiori informazioni).

Monitoraggio programmato in condizioni "normali"

I livelli ambientali delle miscele di PCDD/PCDF/PCB-DL (sommatorie TEQ) monitorati nel periodo 2008-2013 variano per circa 3 ordini di grandezza e si assestano su valori della mediana pari a circa 10-15 fg/m³ (sia per lo schema di riferimento I-TEQ che per WHO-TEQ)³⁵. In condizioni "particolari" alcune singole osservazioni possono raggiungere valori più alti (molto raramente superiori a 100 fg/m³) od addirittura "estremi" come il caso *panevin* del 2011 (circa 3-4 pg/m³ presso il sito di Mansuè, cfr. seguenti).

Il confronto dei livelli ambientali medi ha evidenziato differenze statisticamente significative solo per il sito di *background* di tipo rurale/remoto presso la stazione di qualità dell'aria di Cavaso del Tomba (con un valore mediano della sommatoria pari a 3 fg/m³).

Per tutti gli altri siti monitorati i valori ambientali sono risultati "in linea" con quelli misurati, ad esempio, in Provincia di Venezia che ha valori minimi di circa 10 fg I-TEQ/m³ per il sito di fondo rurale presso Concordia Sagittaria e valori massimi di circa 70 fg I-TEQ/m³ per quello industriale di Moranzani/Malcontenta (ARPAV, 2009).

In estrema sintesi, rispetto ai dati complessivi di monitoraggio relativi alla Provincia di Treviso, valori della sommatoria superiori a 100 fg/m³ sono da considerarsi rari (ed indicativi della possibile presenza di "eventi particolari" che devono essere opportunamente controllati ed individuati) mentre valori prossimi a circa 10 fg/m³ sono da considerare nella norma.

Il monitoraggio dei falò di inizio anno (*panevin*) effettuato presso i siti di San Vendemiano (19/01/2008), Mansuè (05/01/2012) e Treviso (05/01/2010, 05/01/2011) ha registrato, nell'arco di un limitato intervallo temporale (12 h), concentrazioni ambientali riferite alla sommatoria I-TEQ e WHO-TEQ sempre superiori a 100 fg/m³. Nel caso di Mansuè i livelli ambientali hanno raggiunto il valore massimo di circa 3 pg/m³, cioè 3 ordini di grandezza in più rispetto alle "normali" o "tipiche" condizioni ambientali di riferimento.

³⁴ al momento, non è noto se ed in quali termini verrà eventualmente riconfermato tale livello di screening perché US EPA sta procedendo ad una revisione completa della posizione ufficiale dell'agenzia riguardo la valutazione dell'esposizione e dei possibili effetti sulla salute dell'uomo per TCDD e relativi congeneri, URL <http://cfpub.epa.gov/ncea/cfm/recordisplay.cfm?deid=87843> <14/03/2014>

³⁵ da notare che i corrispondenti livelli ancorché numericamente molto vicini sono riferiti a miscele con un differente numero di componenti: 17 per I-TEQ e 29 per WHO-TEQ: dal punto di vista ambientale si tratta di informazioni sostanzialmente differenti e come tali non direttamente comparabili.

Osservazioni analoghe sono riportate in letteratura per alcuni siti inglesi dove il monitoraggio effettuato durante *bonfire night*, ha evidenziato valori di concentrazione di PCDD/PCDF/PCB-DL che si discostano di circa 4-10 volte da quelli misurati “prima e dopo in condizioni normali” (UK DEFRA, 2006; Dyke *et al.*, 1997). Inoltre, c'è da ricordare il recente studio sugli effetti dei tradizionali falò di inizio anno diffusi in gran parte del territorio del Veneto che ha confermato un significativo aumento nel breve periodo delle concentrazioni di alcuni tipici inquinanti quali PM, IPA (Masiol *et al.*, 2014).

Monitoraggio in “emergenza incendio”

I livelli ambientali delle miscele (sommatorie) di PCDD/PCDF/PCB-DL monitorati in emergenza a causa di incendi accidentali presso varie attività produttive nel territorio della Provincia di Treviso sono di fatto non comparabili sia perché riferiti a tipologie di attività industriali e, quindi, a materiali soggetti a combustione che per quantità e qualità sono molto differenti, sia perché sono stati prelevati in condizioni ambientali (*fall-out vs. field blank*) e territoriali (*urbane vs. rurali vs. industriali*) che necessariamente non possono essere riconducibili ad uno *standard* di riferimento.

Considerate tali fondamentali premesse si rileva che i livelli di concentrazione ambientale riferiti alla sommatoria I-TEQ e WHO-TEQ per un breve intervallo temporale (1-2 h), sono risultati sempre superiori ai 100 fg/m³, con punte massime di 300 pg/m³, cioè più di 4 ordini di grandezza superiori alle “normali” condizioni ambientali (10 fg/m³).

Il caso studio più emblematico della Provincia di Treviso è riferito all'evento incidentale del 2007 presso lo stabilimento “*De Longhi*”. Il confronto tra i dati di monitoraggio rilevati durante la fase di massima espansione dell'incendio e quelli prelevati successivamente all'estinzione dello stesso, e quindi, al rientro dell'emergenza, ha confermato il passaggio entro un breve intervallo temporale (24-48 h) da valori di concentrazione molto elevati (fino a 300 pg/m³) a livelli molto più contenuti (0.1 pg/m³). Da rilevare che, a seguito della drastica diminuzione delle concentrazioni, rimane una significativa “traccia ambientale” dell'evento incidentale nell'abbondanza relativa (*fingerprint*) dei congeneri nella miscela (in particolare, si rimanda a quanto discusso di seguito relativamente al congenere “D8” cioè 1,2,3,4,6,7,8,9-OCDD).

Fingerprinting (abbondanza relativa congeneri)

Il *fingerprinting* è la caratterizzazione di una sorgente e/o di un sito di campionamento attraverso la valutazione del *fingerprint* (impronta digitale) cioè il contributo relativo dei gruppi di composti o dei singoli composti (congeneri) rispetto alla concentrazione totale (sommatoria) di un determinato campione. Il *fingerprint* associato a differenti condizioni ambientali di monitoraggio ha evidenziato nell'abbondanza relativa del congenere 1,2,3,4,6,7,8,9-OCDD (“D8”) della miscela di 17 composti dello schema I-TEQ un possibile indicatore (*marker*) di “incendi”. Come confermato dai dati di letteratura, nel corso degli incendi l'abbondanza relativa di questo composto è risultata significativamente ridotta rispetto alle corrispondenti condizioni “normali”, cioè, in altri termini, gli incendi aumentano l'abbondanza relativa degli altri congeneri presenti nella miscela I-TEQ.

Il riscontro sull'abbondanza relativa del congenere 1,2,3,4,6,7,8,9-OCDD è stato confermato anche dai dati del monitoraggio effettuato in occasione dei tradizionali falò di inizio anno, detti *panevin* (anche se, in questo caso, le impronte sono risultate meno chiare e definite).

Il *fingerprinting* riferito alla miscela di 17 composti I-TEQ monitorata in condizioni “normali” ha evidenziato, conformemente ad alcuni dati di letteratura (Cleverly *et al.*, 2004), che l'impronta dominante è risultata sistematicamente conforme al seguente ordine decrescente di abbondanza

relativa di 4 specifici congeneri³⁶: 1,2,3,4,6,7,8,9-OCDD > 1,2,3,4,6,7,8-HpCDD > 1,2,3,4,6,7,8-HpCDF > 1,2,3,4,6,7,8,9-OCDF.

Per quanto riguarda il *fingerprinting* della miscela di 29 congeneri WHO-TEQ (che include anche i 12 PCB-DL), è stato evidenziato che nel corso di incendi l'abbondanza relativa del composto 2,3',4,4',5-pentaclorobifenile (PCB118) è sensibilmente ridotta rispetto alle condizioni "normali". I campioni prelevati durante il *panevin* (anche in questo caso come per "D8") mostrano un *fingerprint* che potremmo definire "intermedio" ai due casi "normale" ed "incidendo".

La valutazione del *fingerprint* in funzione della temperatura media di campionamento ha evidenziato che l'abbondanza relativa del congenere PCB-DL 2,3,4,4,5-pentaclorobifenile (PCB118) aumenta sensibilmente con il crescere della stessa. Questa osservazione è compatibile con l'ipotesi di alcuni autori che spiegano l'incremento dei PCB nei mesi più caldi come un effetto della maggiore volatilizzazione dal suolo (Cleverly *et al.*, 2004; Kaya *et al.*, 2012).

E' evidente che tutte le valutazioni relative al *fingerprint* dei congeneri di PCDD/PCDF/PCB-DL qui presentate vanno ulteriormente ed estesamente verificate sia per quanto attiene gli aspetti relativi all'interpretazione delle dinamiche chimico-fisiche in differenti condizioni ambientali che per quanto riguarda la robustezza statistica del data set e delle relative ipotesi.

Per concludere, il presente studio ha individuato alcuni punti di valutazione che possono rappresentare significative ipotesi di sviluppo futuro. In particolare:

- la definizione di un protocollo di campionamento condiviso per il monitoraggio programmato dello stato di qualità dell'aria in condizioni normali;
- l'organizzazione di una base dati informativa in grado di accoppiare efficacemente rapporti analitici e metadati relativi a campionamento, sito di monitoraggio ed alle condizioni ambientali di riferimento;
- la definizione di un protocollo operativo per l'espressione dei risultati analitici (normalizzazione rispetto a specifiche condizioni standard e schemi ponderali di riferimento I-TEQ vs. WHO-TEQ), il trattamento statistico dei dati "censurati" e l'applicazione dei relativi test di significatività;
- l'opportunità di una sintesi comparata dei dati raccolti su tutto il territorio regionale per un inquadramento su larga scala dei valori di concentrazione attesi e la successiva verifica di fattibilità di un'analisi di rischio sanitario-ambientale per questa tipologia di inquinanti.

³⁶ nei grafici del capitolo precedente sono state utilizzate le seguenti abbreviazioni: "D8", "D7", "F7a", "F8", che corrispondono ai nomi dei congeneri PCDD/F elencati in Tabella 2-1, paragrafo 2.1, pagina 10.

5. Riferimenti bibliografici

- Abad E., Martínez K., Gustems L., Gómez R., Guinart X., Hernández I., Rivera J., 2007. Ten years measuring PCDDs/PCDFs in ambient air in Catalonia (Spain). *Chemosphere*, 67(9): 1709-1714.
- APAT, 2006. Diossine, furani e PCB. Agenzia per la protezione dell'ambiente e per i servizi tecnici. Roma (ora ISPRA, URL <http://www.isprambiente.gov.it/it> <27/01/2014>), URL http://www.salute.gov.it/imgs/C_17_pubblicazioni_821_allegato.pdf <27/01/2014>
- ARPAC, 2009. Relazione sullo stato dell'ambiente in Campania 2009. ARPA Campania. URL <http://www.arpacampania.it/documents/30626/63740/Diossine.pdf> <18/02/2014>
- ARPAV, 2009. Microinquinanti organici in Provincia di Venezia. Livelli in aria ambiente ed emissioni in atmosfera. ARPA Veneto. URL http://www.arpa.veneto.it/arpav/chi-e-arpav/file-e-allegati/dap-venezias/aria/Indagine_diossine.pdf <07/02/2014>
- Cleverly D. H., Winters D., Ferrario J., Riggs K., Hartford P., Joseph D., Wisbith T., Dupuy A., Byrne C., 2002. The national dioxin air monitoring network (NDAMN): measurements of CDDs, CDFs and coplanar PCBs at 18 rural, 8 national parks, and 2 suburban areas of the United States: results for the year 2000. *Organohalogen Compounds* 56: 437-440.
- Cleverly D., Winters D., Ferrario J., Riggs K., Hartford P., Joseph D., Wisbith T., Dupuy A., Byrne C., 2004. Atmospheric measurements of CDDs, CDFs and coplanar PCBs in rural and remote locations of the United States in the year 2001 from the National Dioxin Air monitoring Network (NDAMN). *Organohalogen Compounds*, 66: 2193-2198.
- Cleverly D. H., Ferrario J., Byrne C., Riggs K., Joseph D., Hartford P., 2007. A general indication of the contemporary background levels of PCDDs, PCDFs, and coplanar PCBs in the ambient air over rural and remote areas of the United States. *Environ. Sci. Technol.*, 41: 1537-1544.
- Couthino M., Boia C., Borrego C., Mata P., Costa J., Rodrigues R., Gomes P., Neves M., 1999. Environmental baseline levels of dioxins and furans in the region of Oporto. *Organohalogen Compounds*, 43: 131-136.
- Di Domenico A., 1988. Orientamenti per la definizione di livelli d'azione ambientali per policlorodibenzodiossine (PCDD) e policlorodibenzofurani (PCDF). Roma, Istituto Superiore di Sanità, ISTISAN 88/3.
- Direttiva 2002/69/CE del 26 luglio 2002 che stabilisce i metodi di campionamento e d'analisi per il controllo ufficiale di diossine e la determinazione di PCB diossina-simili nei prodotti alimentari. *GUCE L 209/15*.
- Dyke P., Coleman P., James R., 1997. Dioxins in ambient air, bonfire night 1994. *Chemosphere*, 34: 191-201.
- Fiedler H., 1999. Compilation of EU Dioxin Exposure and Health Data. Task 2 – Environmental Levels. Report produced for the European Commission DG Environment, UK Department of the Environment, Transport and the Regions (DETR), AEAT/EEQC/0016.2, URL <http://ec.europa.eu/environment/dioxin/pdf/task2.pdf> <28/02/2014>
- Fiedler H., Buckley-Golder D., Coleman P., King K., Petersen A., 1999. Compilation of EU dioxin exposure and health data: environmental levels. *Organohalogen Compounds*, 43: 151-154.

- Fiedler H., 2003. Dioxins and Furans (PCDD/PCDF). Chapter 6 in: The Handbook of Environmental Chemistry Vol. 3, Persistent Organic Pollutants. Edited by: H. Fiedler, Springer, URL <http://www.lu.lv/ecotox/publikacijas/DIOXINS.PDF> <28/02/2014>
- Helsel D.R., Hirsch R.M., 2002. Statistical methods in water resources. Techniques of water-resources investigations of the United States Geological Survey. URL <http://pubs.usgs.gov/twri/twri4a3/pdf/twri4a3-new.pdf> <23/01/2014>
- Helsel D.R., 2005. More than obvious: better methods for interpreting nondetect data. Environmental Science & Technology, 15: 419-423.
- Helsel D.R., 2006. Fabricating data: how substituting values for nondetects can ruin results, and what can be done about it. Chemosphere, 65: 2434-2439.
- Helsel, 2010. Summing nondetects: incorporating low-level contaminants in risk assessment. Integrated Environmental Assessment and Management, 6(3): 361-366.
- Helsel D.R., 2012. Statistics for censored environmental data using Minitab® and R. Wiley.
- IARC, 1987. Overall evaluations of carcinogenicity: an updating of IARC monographs vols. 1 to 42. Monographs on the evaluation of carcinogenic risks to humans, Suppl. 7, International Agency for Research on Cancer, Lyon.
- IARC, 1997. Monographs on the Evaluation of Carcinogenic Risks to Humans, Volume 69, Polychlorinated Dibenzo-para-Dioxins and Polychlorinated Dibenzofurans. Summary of Data Reported and Evaluation, International Agency for Research on Cancer, Lyon, URL <http://monographs.iarc.fr/ENG/Monographs/vol69/volume69.pdf> <07/02/2014>
- ISPRA, 2012. Diossine, Furani e Policlorobifenili. Indagine ambientale nella Regione Campania. Istituto superiore per la protezione e ricerca ambientale. Quaderni - Laboratorio 1/2012. URL http://www.isprambiente.gov.it/files/pubblicazioni/quaderni/laboratorio/Quad_Lab_1_2012.pdf <20/02/2014>
- Kaplan E.L., Meier P., 1958. Nonparametric Estimation from Incomplete Observations. Journal of the American Statistical Association, 53 (282): 457-481.
- Kaya E., Dumanoglu Y., Kara M., Altioek H., Bayram A., Elbir T., Odabasi M., 2012. Spatial and temporal variation and air-soil exchange of atmospheric PAHs and PCBs in an industrial region. Atmospheric Pollution Research, 3: 435-449
- Klein J.P., Moeschberger, M.L., 2003. Survival analysis: techniques for censored and truncated data. Springer, New York, 536 pp.
- König J., Theisen J., Günther W.J., Liebl K.H., Büchen M., 1993. Ambient air levels of polychlorinated dibenzofurans and dibenzo(p)dioxins at different sites in Hessen. Chemosphere, 26: 851-861.
- LAI, 2004. Bericht des Länderausschusses für Immissionsschutz (LAI). Bewertung von Schadstoffen, für die keine Immissionswerte festgelegt sind - Orientierungswerte für die Sonderfallprüfung und für die Anlagenüberwachung sowie Zielwerte für die langfristige Luftreinhalteplanung unter besonderer Berücksichtigung der Beurteilung krebserzeugender Luftschadstoffe. URL <http://www.lanuv.nrw.de/gesundheit/pdf/LAI2004.pdf> <05/02/2014>
- Lavric E.D., Konnov A.A., De Ruyck J., 2004. Dioxin levels in wood combustion - a review. Biomass and Bioenergy, 26: 115-145.

- Lopaka R. L., 2013. NADA: Nondetects And Data Analysis for environmental data. R package version 1.5-6. URL <http://CRAN.R-project.org/package=NADA> <20/01/2014>
- Masiol M., Formenton G., Giraldo G., Pasqualetto A., Tieppo P., Pavoni, B., 2014. The dark side of the tradition: the polluting effect of epiphany folk fires in the eastern Po Valley (Italy). *Science of the Total Environment*, 473-474: 549-564.
- Meier P. T., Karrison T., Chappel R., Xie H., 2004. The price of Kaplan-Meier. *Journal of the American Statistical Association*, 99: 890-897.
- Menichini E., Iacovella N., Monfredini F., Turrio-Baldassarri L., 2007. Atmospheric pollution by PAHs, PCDD/Fs and PCBs simultaneously collected at a regional background site in central Italy and at an urban site in Rome. *Chemosphere*, 69: 422-434.
- NATO/CCMS, 1988. North Atlantic Treaty Organization/Committee on the Challenges of Modern Society. International Toxicity Equivalency Factor (I-TEF) method of risk assessment for complex mixtures of dioxin and related compounds, Report n. 176.
- Pleil J.D., Lorber M.N., 2007. Relative congener scaling of polychlorinated dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans to estimate building fire combustions in air, surface wipes, and dust samples. *Environ. Sci. & Tech.*, 42(21): 7286-7293.
- R Core Team, 2013. R: A language and environment for statistical computing. R Foundation for Statistical Computing, Vienna, Austria. URL <http://www.R-project.org/> <20/01/2014>
- Regione Emilia Romagna, 2011. I risultati del progetto Monitor. Gli effetti degli inceneritori sull'ambiente e la salute in Emilia-Romagna. ARPA ER, Regione Emilia-Romagna, Quaderni Monitor 03>11, Bologna, URL http://www.arpa.emr.it/pubblicazioni/monitor/generale_619.asp <27/02/2014>.
- Sarkar D., 2008. *Lattice: Multivariate Data Visualization with R*. Springer, New York.
- Soliani L. 2010. *Statistica univariata e bivariata, parametrica e non parametrica per le discipline ambientali e biologiche*. UNINOVA Parma. URL <http://www.dispensestatistica.com/> <27/02/2014>
- TA Luft, 2002. First General Administrative Regulation Pertaining the Federal Immission Control Act (Technical Instructions on Air Quality Control - TA Luft). Versione inglese (draft), URL http://www.bmu.de/files/pdfs/allgemein/application/pdf/taluft_engl.pdf <05/02/2014>
- Turrio-Baldassarri L., Abate V., Di Domenico A., Iacovella N., La Rocca C., Menichini E., 2001. PCDD, PCDF, PCB and PAH in outdoor air in Rome: Comparison with a remote area and indoor levels. *Organohalogen Compound*, 51: 18-21.
- U.S. EPA, 2009. Statistical analysis of groundwater monitoring data at RCRA facilities. Unified guidance. Office of resource conservation and recovery implementation and information division. U.S. Environmental Protection Agency. EPA 530/R-09-007. URL <http://www.epa.gov/osw/hazard/correctiveaction/resources/guidance/sitechar/gwstats/unified-guid.pdf> <23/01/2014>.
- U.S. Army Corps of Engineers, 2008. Environmental Quality. Environmental statistics. CEMP-CE Manual 1110-1-4014. Department of the Army, Washington DC 20314-1000. URL <http://employee.uxb.com/Publications/EM/EM%201110-1-4014.pdf> <23/01/2014>
- UK DEFRA, 2006. A review of bonfire smoke nuisance controls. Department for Environment, Food and Rural Affairs, Local Environmental Quality Division London, UK. URL

<http://archive.defra.gov.uk/environment/quality/local/nuisance/smoke/documents/bonfiresmoke-report.pdf> <18/02/2014>

Van den Berg M., Birnbaum L., Bosveld A.T., Brunstrom B., Cook P., Feeley M., Giesy J.P., Hanberg A., Hasegawa R., Kennedy S.W., Kubiak T., Larsen J.C., van Leeuwen F.X., Liem A.K., Nolt C., Peterson R.E., Poellinger L., Safe S., Schrenk D., Tillitt D., Tysklind M., Younes M., Waern F., Zacharewski T., 1998. Toxic equivalency factors (TEFs) for PCBs, PCDDs, PCDFs for humans and wildlife. *Environmental Health Perspectives*, 106: 775–792. URL <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pmc/articles/PMC1533232/pdf/envhper00535-0049.pdf> <07/02/2014>

Viviano G., Mazzoli P., Settimo G., 2006. Microinquinanti organici e inorganici nel comune di Mantova: studio dei livelli ambientali. Roma, Istituto Superiore di Sanità, ISTISAN 06/43.

WHO, 2000. Air quality guidelines for Europe. WHO Regional Publications, European Series, WHO - World Health Organization, Regional Office for Europe, Copenhagen. URL http://www.euro.who.int/_data/assets/pdf_file/0005/74732/E71922.pdf <07/02/2014>

Crediti e ringraziamenti

Si ringrazia tutti coloro che in vario modo hanno reso possibile la realizzazione del presente studio, in particolare:

- i colleghi dell'Unità Operativa Fonti di Pressione del Dipartimento Provinciale di Treviso per aver sempre puntualmente condiviso tutte le informazioni relative ai monitoraggi in emergenza incendio;
- i colleghi del Servizio Laboratorio di Venezia per aver messo a disposizione l'archivio dei risultati analitici;
- i colleghi del Servizio Osservatorio Regionale Aria del Dipartimento Provinciale di Belluno per la revisione critica del testo;
- il Prof. L. Soliani, Università degli Studi di Parma, per la preziosa e paziente consulenza statistica che ha indirizzato la valutazione verso l'utilizzo di specifici test non parametrici;
- il dr. D. Helsel, Practical Stats, ed il dr. R.L. Lee, US Geological Survey, per i consigli sull'applicazione di test statistici per dati "censurati" con il pacchetto NADA in R.

Dipartimento Provinciale di Treviso

Via Santa Barbara, 5/a

31100 Treviso

Italy

tel. +39 0422 558515

fax +39 0422 558516

e-mail: daptv@arpa.veneto.it

e-mail certificata: daptv@pec.arpav.it

Maggio 2014



ARPAV

Agenzia Regionale
per la Prevenzione e
Protezione Ambientale
del Veneto

Direzione Generale
Via Matteotti, 27
35137 Padova
Italy

tel. +39 049 82 39 301

fax. +39 049 66 09 66

e-mail: urp@arpa.veneto.it

e-mail certificata: protocollo@pec.arpav.it

www.arpa.veneto.it