



Agenzia Regionale per la Prevenzione  
e Protezione Ambientale del Veneto



REGIONE DEL VENETO

# Diossine, furani, PCB e IPA nei suoli del Veneto

PRIMA RILEVAZIONE A SCALA REGIONALE 2010-2016



*Realizzato a cura di:*

**ARPAV**

Agenzia Regionale per la Prevenzione e Protezione  
Ambientale del Veneto



**Progetto e realizzazione**

*Adriano Garlato, Andrea Dalla Rosa*

**Direzione Tecnica**

*Carlo Terrabujo*

**Servizio Osservatorio Suolo e Bonifiche**

*Paolo Giandon (dirigente)*

*Andrea Dalla Rosa*

*Adriano Garlato*

**Dipartimento Regionale Laboratori**

*Francesca Daprà (direttore)*

*Marina Raris (dirigente)*

*Luciana Menegus (dirigente)*

**ARPAV**

**Agenzia Regionale per la Prevenzione  
e Protezione Ambientale del Veneto**

**Direzione Generale**

Via Matteotti, 27  
35131 Padova

Tel. +39 049 8239301

Fax +39 049 660966

e-mail: [urp@arpa.veneto.it](mailto:urp@arpa.veneto.it)

**Direzione Tecnica**

**Servizio Osservatorio Suolo e Bonifiche**

Via Santa Barbara, 5/a  
31100 Treviso

Tel. +39 0422 558620

Fax +39 0422 558516

e-mail: [ssu@arpa.veneto.it](mailto:ssu@arpa.veneto.it)

## **INDICE**

<b>INTRODUZIONE</b>	<b>4</b>
I microinquinanti organici .....	4
Inquadramento normativo .....	5
<b>MODALITÀ D'INDAGINE ED ELABORAZIONE DEI DATI</b>	<b>6</b>
Scelta dei punti di campionamento e dei parametri .....	6
Metodo di campionamento .....	9
Trattamento ed analisi statistica dei dati .....	9
<b>DIOSSINE E FURANI</b>	<b>12</b>
Presentazione dei risultati .....	16
Definizione dei livelli di riferimento .....	19
Andamento con la profondità .....	24
Analisi delle componenti principali .....	25
Distribuzione relativa dei diversi congeneri (fingerprinting) .....	26
Soglie di attenzione .....	33
Suoli dell'area prealpina e montana .....	35
<b>POLICLOROBIFENILI</b>	<b>37</b>
Presentazione dei risultati.....	40
Definizione dei livelli di riferimento .....	41
Distribuzione relativa dei diversi congeneri (fingerprint) .....	44
Soglie di attenzione .....	50
Porto Marghera .....	51
<b>IDROCARBURI POLICICLICI AROMATICI</b>	<b>55</b>
Presentazione dei risultati .....	58
Definizione dei livelli di riferimento .....	63
Soglie di attenzione .....	63
<b>RIFERIMENTI BIBLIOGRAFICI</b>	<b>65</b>

## **INTRODUZIONE**

Il presente documento ha l'obiettivo di approfondire le conoscenze sul contenuto in diossine, furani, policlorobifenili e idrocarburi policiclici aromatici nei suoli territorio regionale. La necessità di avere dei valori di riferimento per questi composti organici nel suolo ha portato ad elaborare una proposta di monitoraggio dei suoli del Veneto, non legata ad eventi incidentali, che potesse fornire elementi utili a comprendere i fenomeni di accumulo e/o contaminazione. Periodicamente, infatti, nel periodo di svolgimento del presente monitoraggio, è emersa la necessità di avere dei valori di riferimento sulla concentrazione di questi inquinanti organici in prossimità di potenziali fonti di pressione o nei suoli agricoli. Si citano come esempio i casi dei cementifici di Monselice, Pederobba e Fumane, degli inceneritori di Padova, Fusina e Schio, degli incendi della De Longhi a Treviso o del CNR di Legnaro, o per indagini legate all'utilizzo di fanghi di depurazione in agricoltura o per il compostaggio.

### **I microinquinanti organici**

Diossine e furani (PCDD/PCDF), policlorobifenili (PCB) e idrocarburi policiclici aromatici (IPA) sono inquinanti organici in grado di persistere nell'ambiente e bioaccumularsi, costituendo pertanto un pericolo per la salute umana e per l'ambiente. Tali sostanze sono composti organici per lo più di origine antropica, caratterizzati da elevata lipo-affinità, semivolatilità e resistenza al degrado. Queste caratteristiche li rendono estremamente persistenti nell'ambiente e in grado di essere trasportati per lunghe distanze.

Queste sostanze tendono alla bioconcentrazione e presentano un processo di biomagnificazione, raggiungendo pertanto concentrazioni potenzialmente rilevanti sul piano tossicologico. La biomagnificazione è l'accumulo di quantità crescenti passando dalle prede ai predatori, avviene per via alimentare, più facilmente per composti decisamente lipofili e risulta più evidente nei predatori terminali.

Tali inquinanti organici sono immessi nell'ambiente da numerose sorgenti, presentano una certa mobilità tra le diverse matrici ambientali, hanno una struttura chimica stabile ed una considerevole vita media. Possono determinare un inquinamento persistente, pressoché ubiquitario ed accumularsi in occasione di eventi particolari.

Negli ultimi decenni lo sviluppo delle attività industriali ne ha aumentato il rischio di immissione nell'ambiente, in particolare nel suolo, dove si possono verificare fenomeni di accumulo attraverso differenti vie; le più importanti sono:

- deposito di sedimenti provenienti da aree contaminate;
- rilascio accidentale sul suolo;
- deposizione atmosferica;
- spandimento di fanghi, compost e altri ammendanti organici.

Nel suolo gli inquinanti organici non presentano mobilità significativa in quanto sono generalmente adsorbiti dal carbonio organico; una volta adsorbiti, rimangono relativamente immobilizzati e, a causa delle basse solubilità in acqua, non mostrano tendenze alla migrazione in profondità.

La conoscenza del contenuto medio degli inquinanti organici nei suoli può fornire, quindi, utili indicazioni riguardo il livello di inquinamento diffuso ed elementi per valutare eventuali rischi legati alla gestione dei suoli sia agricoli che urbani. Proprio i suoli agricoli dovrebbero rappresentare un insieme particolarmente "integro" da impatti antropici diretti e puntuali e per tale motivo permettono di definire dei valori di riferimento con i quali confrontare situazioni sottoposte a maggior impatto (suoli urbani, zone industriali, aree nei pressi di inceneritori e/o cementifici, ecc.).

### **Inquadramento normativo**

La Parte Quarta del D.Lgs. 152/06 - Norme in materia di gestione dei rifiuti e di bonifica dei siti inquinati, Titolo V – Bonifica dei siti contaminati, in Allegato 5 Tabella 1 riporta le concentrazioni soglia di contaminazione (CSC) per i principali inquinanti organici nei suoli, riferite alla specifica destinazione d'uso dei siti; per i suoli ad uso verde pubblico, privato e residenziale si fa riferimento alla colonna A mentre per i suoli ad uso commerciale e industriale i valori limite si desumono dalla colonna B della stessa tabella.

Per quanto riguarda i suoli agricoli manca un limite specifico; in realtà il D.Lgs. 152/06 prevedeva l'emanazione di uno specifico regolamento interministeriale per le aree agricole (art. 241): "Il regolamento relativo agli interventi di bonifica, ripristino ambientale e di messa in sicurezza, d'emergenza, operativa e permanente, delle aree destinate alla produzione agricola e all'allevamento è adottato con decreto del Ministro dell'ambiente e della tutela del territorio di concerto con i Ministri delle attività produttive, della salute e delle politiche agricole e forestali". Attualmente, in mancanza di limiti specifici per i suoli agricoli, una nota dell'Istituto Superiore della Sanità, risalente al 2003, suggerisce che per questi siano applicati quelli relativi ai siti a verde pubblico, privato e residenziale (colonna A) del D.Lgs. 152/2006.

Per quanto riguarda i suoli agricoli recentemente lo stesso Istituto, Dipartimento Ambiente e Connessa Prevenzione Primaria, Reparto Suolo e Rifiuti (ISS, 2012) e il Gruppo di Lavoro interministeriale istituito per la definizione delle aree a rischio sanitario nella "Terra dei fuochi" hanno fornito ulteriori elementi di valutazione. Innanzitutto hanno evidenziato che, ai fini della valutazione dei rischi, il Ministero dell'Ambiente ha disposto, in numerose situazioni di diffusa presenza di contaminanti, che possa essere prescritta la messa in sicurezza d'emergenza per la tutela igienico-sanitaria dei soggetti che fruiscono dell'area in caso di inquinamento da parte di una o più delle sostanze definite cancerogene, molto tossiche o persistenti dalla Banca Dati ISS-INAIL per Analisi di Rischio Sanitario Ambientale, quando queste superino di 10 volte (hot spot) i valori tabellari definiti dalla vigente normativa per i suoli ad uso residenziale e per le acque sotterranee.

Secondo la normativa, qualora venga riscontrato il superamento delle concentrazioni di soglia di contaminazione, anche per una sola delle sostanze considerate, si deve procedere alla caratterizzazione del sito e all'analisi del rischio sito-specifica che consente di determinare delle concentrazioni soglia di rischio (CSR) al disotto delle quali il rischio per tutti coloro che utilizzano il sito risulta accettabile.

Vale la pena sottolineare che la normativa lascia alcuni spazi d'interpretazione, tra questi, per quanto riguarda il parametro PCDD/PCDF, la norma non specifica che tipo di fattori di tossicità equivalente (TE) utilizzare; per quanto riguarda invece i PCB la concentrazione limite (CSC) si riferisce alla sommatoria dei 209 congeneri dei

PCB, indipendentemente dalla loro specifica tossicità, sicuramente più elevata per i composti diossina-simili (PCB-DL). Ultimo aspetto passibile di interpretazione riguarda il trattamento dei congeneri presenti in concentrazione inferiore al limite di rilevabilità, essendo il limite normativo per PCDD/F e PCB espresso come sommatoria.

Un altro aspetto che non è preso in considerazione dalla normativa italiana è l'affinità di questi composti con la sostanza organica al contrario di quanto avviene in altre nazioni europee, Germania in particolare, dove le soglie precauzionali di alcuni inquinanti organici sono in funzione del contenuto in carbonio organico presente nel suolo.

## **METODOLOGIA D'INDAGINE ED ELABORAZIONE DATI**

La prima fase del progetto è consistita nella raccolta di tutti i dati già disponibili in ambito regionale anche se eseguiti da soggetti diversi per costituire una banca dati su cui effettuare le prime elaborazioni. In questa prima fase sono stati raccolti dati da 627 siti corrispondenti a 648 orizzonti di suolo analizzati. I laboratori che hanno eseguito le analisi sono stati quasi esclusivamente COINCA e ARPAV-Laboratorio di Venezia, per le diossine e furani, mentre per IPA e PCB, i diversi laboratori provinciali di ARPAV ma anche laboratori privati.

Nello specifico sono stati raccolti:

- per diossine e furani: 171 analisi provenienti da 151 siti;
- per i PCB: 527 analisi, di cui 388 nella sola provincia di Verona, provenienti da 516 siti;
- per gli IPA: 105 analisi da 91 siti.

La distribuzione territoriale dei dati raccolti è molto eterogenea (fig. 1), in particolare:

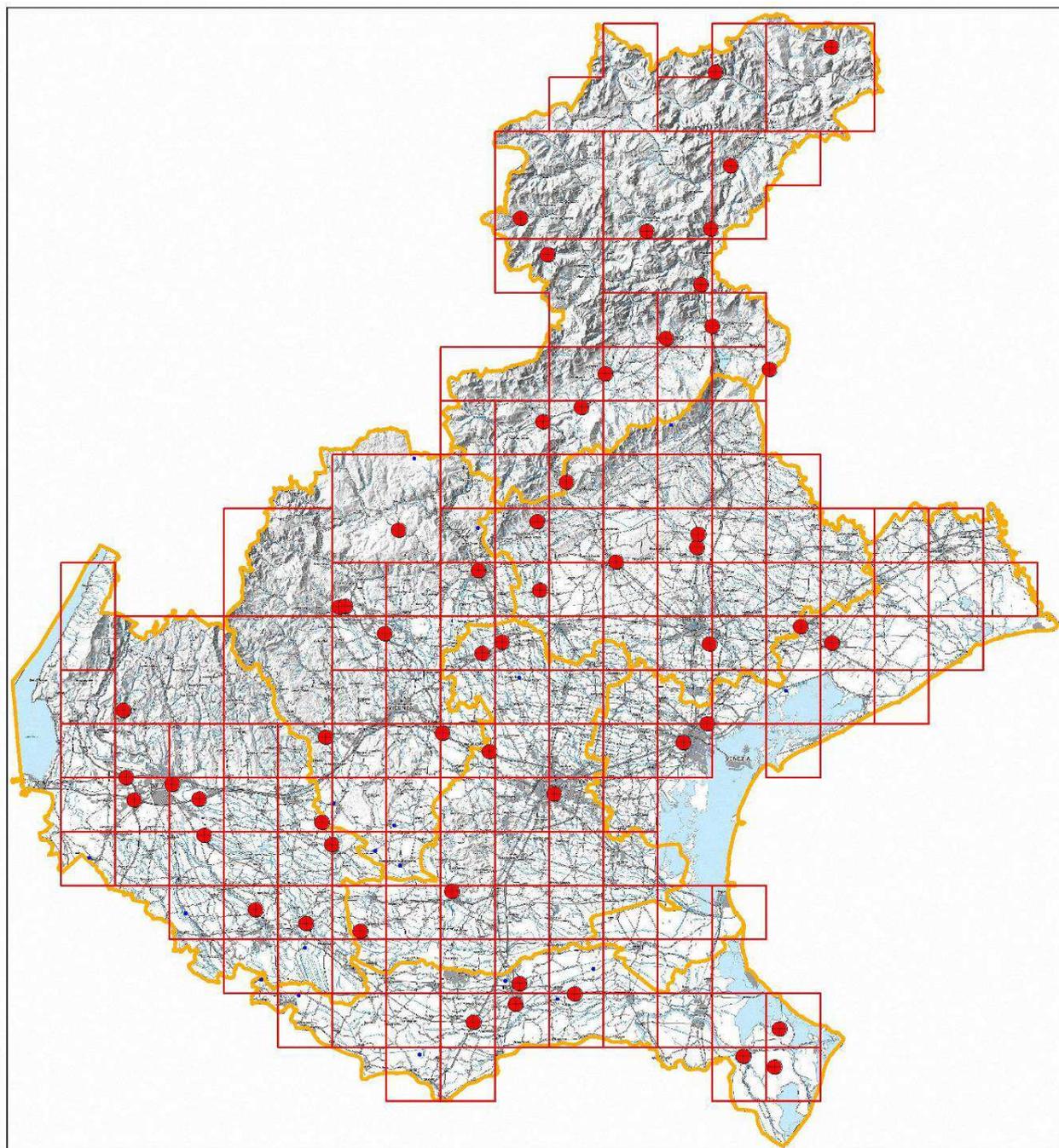
- la provincia di Belluno non presentava nessun dato sebbene si sia a conoscenza di alcuni dati rilevati nell'ambito del progetto MONARPOP di cui però non si conosce l'esatta localizzazione;
- in provincia di Venezia la gran parte dei dati è stata raccolta nei dintorni di Porto Marghera;
- per la provincia di Treviso la maggior parte dei dati sono stati raccolti in seguito all'incendio della De Longhi e per il monitoraggio del cementificio Rossi a Pederobba;
- nelle province di Padova, Vicenza e Rovigo i dati disponibili sono pochi e si riferiscono a campionamenti eseguiti in prossimità di specifiche fonti di pressione (cementificio di Monselice, inceneritore di San Lazzaro e Schio e discarica di Villadose);
- la provincia di Verona presenta un'ottima copertura, ma solo per i PCB con 388 siti campionati nel triennio 2001-2003 dal Dipartimento di Verona.

## **Scelta dei punti di campionamento e dei parametri**

Per l'esecuzione dei nuovi campionamenti sono stati selezionati, con il contributo dei responsabili e dei tecnici dei Servizi Stato dell'Ambiente dei diversi Dipartimenti Provinciali, una serie di punti da eseguire in prossimità di particolari fonti di pressione (figura 1). Sono state incluse, seguendo questo criterio, tutte le principali tipologie di sorgenti presenti nel territorio regionale:

- smaltimento rifiuti: incenerimento rifiuti urbani;

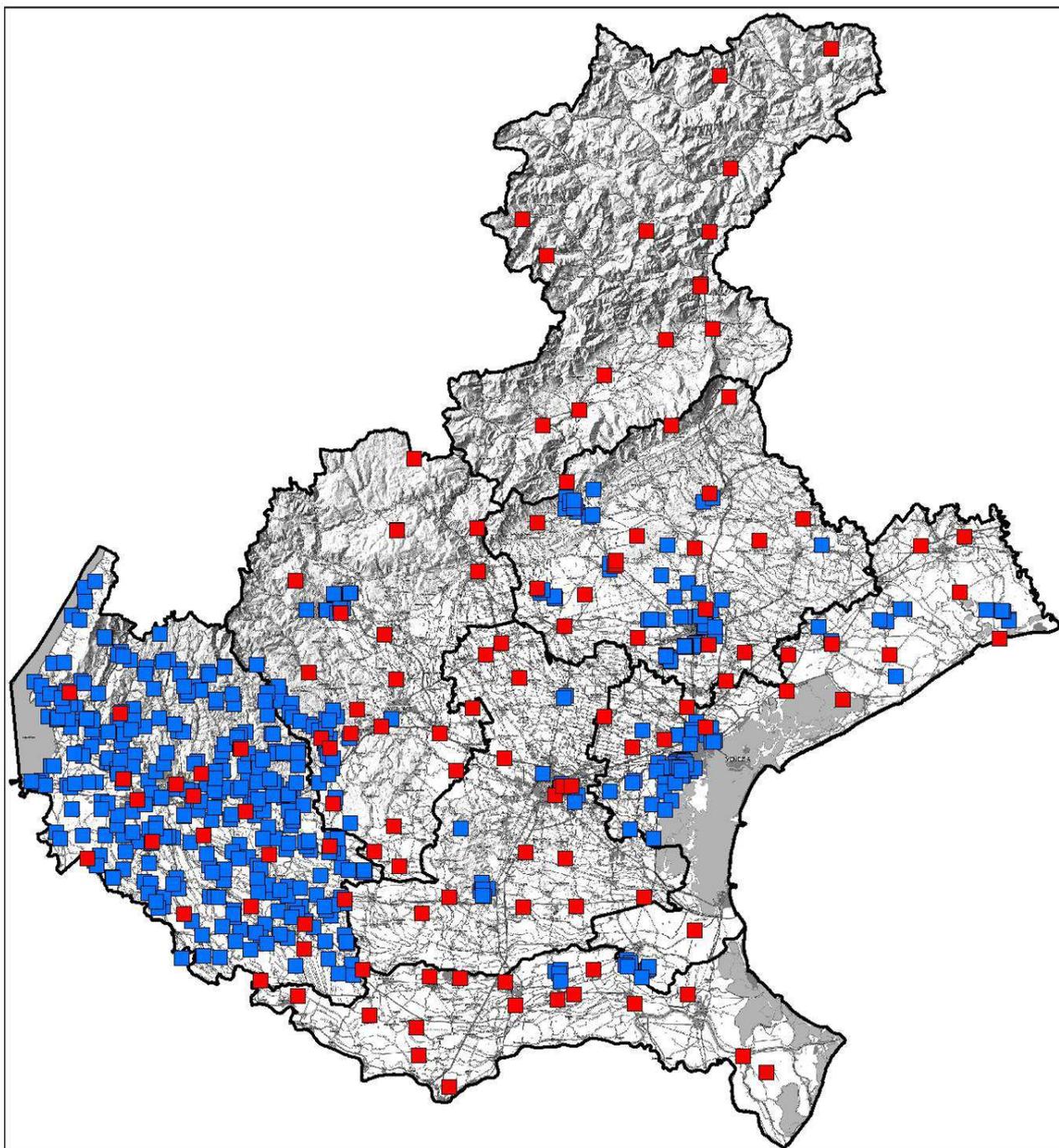
- combustioni: per la produzione di energia e di calore;
- processi ad alta temperatura: produzione cemento, asfalto e calce;
- fusione, lavorazione e nobilitazione metalli: operazioni di metallurgia primaria e secondaria, sinterizzazione di minerali di ferro, produzione di acciaio;
- combustioni incontrollate: incendi.



*Fig. 1: Punti di pressione da monitorare (in rosso) definiti in accordo con i Servizi Stato dell'Ambiente; la griglia rossa era indicativa della densità di campionamento per la restante superficie regionale.*

Nel restante territorio regionale si è campionato con una densità pari a circa 1 campione ogni 100 km<sup>2</sup> (fig. 2).

Su tutti i nuovi campioni, oltre alle analisi sugli inquinanti organici, sono stati determinati anche pH, tessitura, carbonio organico, calcare totale, capacità di scambio cationico e metalli pesanti, parametri che possono fornire elementi utili per stabilire l'origine naturale o meno del materiale raccolto e per capire il comportamento dei composti organici nel suolo.



*Fig. 2: Dati sui microinquinanti organici nel suolo; in blu i dati disponibili prima dell'inizio del progetto di monitoraggio e in rosso i dati raccolti durante il progetto; tutti i risultati analitici sono archiviati in una banca dati predisposta appositamente per il progetto.*

## **Metodo di campionamento**

Il campionamento, di tipo areale e non puntuale, è avvenuto attraverso l'individuazione di aree il più possibile omogenee per ordinamento colturale e per caratteristiche pedologiche, seguendo la procedura interna (ARPAV, 2016).

All'interno di ciascun sito si è proceduto ad un campionamento sistematico secondo le seguenti fasi:

- suddivisione del lotto in celle;
- raccolta dei campioni elementari, uno per cella, per mezzo di trivella manuale, paletta o fustella nel caso di campioni superficiali (0-5 o 0-10 cm);
- miscelazione dei campioni elementari prelevati per singola profondità, quartatura e formazione del campione finale.

La dimensione media delle aree campionate è pari a circa 4000 mq.

I campioni sono stati raccolti in vasi di vetro e conservati a 4°C di temperatura fino alla consegna al laboratorio di competenza.

La profondità di campionamento nei siti indagati è stata diversa in relazione all'uso del suolo e all'eventuale rimescolamento dell'orizzonte superficiale ad opera delle lavorazioni agricole; nei terreni arati l'orizzonte superficiale corrisponde allo strato lavorato, mentre l'orizzonte profondo ad uno strato di profondità compresa tra 70 e 100 cm; su suoli naturali o superfici da lungo tempo non lavorate (prati stabili, verde pubblico, vigneti inerbiti) il campione superficiale ha interessato i primi centimetri di suolo (generalmente 0-5 cm) mentre quello profondo è stato raccolto a profondità indicativamente compresa tra 15 e 40 cm, per valutare l'eventuale effetto della deposizione atmosferica e la mobilità dei microinquinanti all'interno del suolo.

Tutti i campioni sono stati analizzati dal Servizio Laboratori di Venezia, per i parametri organici, e dal Servizio Laboratori di Treviso per i parametri descrittivi del suolo.

I valori sono espressi secondo quanto previsto dal D.Lgs.152 del 2006 sulla sostanza secca e sulla totalità del materiale inferiore ai 2 cm.

## **Trattamento ed analisi statistica dei dati**

Tutte le elaborazioni sono state eseguite con il programma Statistica 8.0. Sui dati sono state eseguite elaborazioni di statistica descrittiva sia sull'intero dataset che per raggruppamenti omogenei per uso del suolo/fonte di pressione; per ogni variabile sono stati determinati media, mediana, minimo, massimo, percentili (5°, 25°, 75°, 90° e 95°), deviazione standard, errore standard, coefficienti di asimmetria (skewness) e di curtosi (kurtosis), oltre a vari test per la normalità (Soliani, 2003).

Per alcuni congeneri in particolare di PCDD/F e PCB il numero di valori "non detected" (di seguito ND), cioè a concentrazioni al di sotto del limite rilevabilità (Detection Limit, di seguito DL), è risultato molto rilevante.

Nel testo il termine "limite di rilevabilità" viene utilizzato nell'accezione d'uso comune per indicare il valore espresso dal laboratorio nel rapporto di prova che indica il valore minimo determinabile.

Nel calcolo dei risultati analitici relativi ad osservazioni chimico-ambientali con concentrazioni inferiori al limite di rilevabilità/quantificazione, la procedura più comunemente utilizzata per il trattamento di questi dati è la

sostituzione con una frazione del corrispondente valore limite. Il problema relativo alla sostituzione dei dati inferiori al limite di quantificazione/rilevabilità è che si tratta di una pratica non neutrale (Helsel and Hirsch, 2002; Helsel, 2005). In generale si è deciso di considerare i valori inferiori al limite di rilevabilità (detection limit – DL) pari a 0 (ND = 0) anche per evitare distorsioni nella valutazione dei dati dovute ai differenti limiti di rilevabilità applicati da laboratori diversi. In ogni caso sono state fatte alcune considerazioni rispetto all'ipotesi di considerare tali valori pari al limite di rilevabilità (ND = DL).

Nel presente lavoro si è deciso, per il calcolo della tossicità equivalente (TE) per diossine e furani, di utilizzare sia i fattori di conversione della NATO (I-TE NATO) che quelli proposti dall'Organizzazione Mondiale della Sanità nel 1998 (WHO98-TEQ), anche se in tutte le elaborazioni sono stati usati solo i primi. È stata anche considerata la somma tra PCDD/F e PCB diossina-simili (PCB-DL) che attualmente non è prevista dalla normativa nazionale ma è invece inclusa nella normativa di molti paesi europei: i congeneri dei PCB-DL, dopo la conversione analitico-tossicologica nei corrispondenti WHO-TEQ sono stati invece sommati ai contributi PCDD+PCDF quindi confrontati con i limiti di legge stabiliti solo per PCDD/PCDF.

La popolazione relativa ai dati del monitoraggio (MO01) è stata valutata in base alla suddivisione nella diversa fonte di contaminazione potenziale:

- suoli agricoli (60 campioni): sono suoli coltivati che si ritengono, in linea di massima, privi di significativi impatti di origine antropica anche se in alcune osservazioni sono state rilevate delle concentrazioni anomale di diossine e PCB. Vale la pena ribadire che questi suoli si distinguono quasi sempre anche dalla lavorazione che in genere rimescola uno spessore di almeno 40 cm producendo una sorta di diluizione sulle concentrazioni delle diossine eventualmente deposte alla superficie del suolo; tale aspetto non si rileva nei suoli non lavorati dove il campione superficiale è stato raccolto nei primi centimetri di suolo;
- suoli in aree urbane (11 campioni): corrispondono in linea di massima ad aree a verde pubblico;
- suoli in aree urbane in aree montane (2 campioni): questo gruppo è stato distinto dal precedente in particolar modo per la ricerca delle diossine in quanto si riteneva potesse avere delle concentrazioni caratteristiche di alcuni congeneri a causa di un maggior impiego della combustione domestica di biomasse per riscaldamento;
- suoli in aree forestali o su pascolo (13 campioni): suoli particolarmente integri in aree lontane da fonti di pressione; per questi suoli è stato, dove presente, campionato anche l'orizzonte organico;
- suoli in prossimità di strade fortemente trafficate (7 campioni): in molti casi i campioni sono stati raccolti su suoli agricoli in prossimità di aree con forte traffico;
- suoli in prossimità di aree industriali (5 campioni);
- suoli in prossimità di fonderie di materiali metallici (19 campioni);
- suoli in prossimità di cementifici o fornaci (6 campioni);
- suoli in prossimità di impianti di incenerimento di rifiuti (3 campioni);

- suoli in prossimità di impianti a biomassa (2 campioni): uno in prossimità dell'impianto di Asiago (VI) e il secondo a Ospitale di Cadore (BL) presso un fonderia convertita ad impianto di combustione di biomassa.

La normalità della distribuzione delle diverse popolazioni non è stata verificata a causa della complessità dell'applicazione della procedura a tutti i numerosi congeneri; per questo motivo per analizzare differenze statisticamente significative tra i vari raggruppamenti sono stati usati alcuni test non parametrici (principalmente Kolmogorov-Smirnov e Kruskal-Wallis) che non prevedono la verifica della normalità.

Gli outliers sono stati identificati solo con metodi grafici senza l'utilizzo di test statistici ad hoc. Allo scopo sono stati utilizzati i grafici chiamati "box and whisker plot" (a scatola e baffi) come suggerito dal documento ISO 19258 (2005); questi grafici riportano nella scatola la distribuzione dei dati tra il 25° e il 75° percentile, visualizzando cioè il 50% dei dati, e al suo interno la mediana; i baffi vanno dal 25° e 75° percentile rispettivamente fino al valore pari a una volta e mezzo l'intervallo interquartile (differenza tra il 25° e il 75° percentile): i valori che ricadono al di fuori dei baffi sono identificati come outliers. Non in tutte le elaborazioni si è proceduto alla loro eliminazione e, in tal caso, l'eliminazione è sempre segnalata nel testo.

Gli outliers possono essere definiti come valori non rappresentativi dell'insieme di dati nel suo complesso, perché quantitativamente in numero molto ridotto e qualitativamente caratterizzati da valori molto grandi o molto piccoli rispetto al resto del dataset (APAT-ISS, 2006). Tali valori estremi possono rappresentare dei "falsi outliers", quando derivano da errori di trascrizioni, di codifica dei dati o da una qualsiasi inefficienza degli strumenti del sistema di rilevazione dei dati, o "veri outliers", valori estremi reali, spesso presenti in campo ambientale. La rimozione dei secondi e/o la mancata individuazione e rimozione dei primi può condurre ad una errata visione del dataset (APAT-ISS, 2006).

## DIOSSINE E FURANI

Con il termine di diossine viene spesso indicato in maniera generica 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).

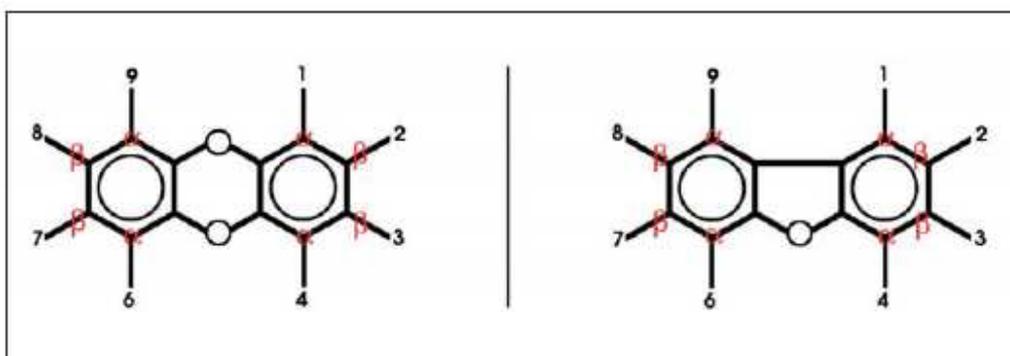


Fig. D1: Struttura delle diossine (sinistra) e dei furani (destra). I numeri indicano i possibili sostituenti clorurati.

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 nel gruppo 1 dall'Agenzia Internazionale per la Ricerca sul Cancro (IARC, 1987; 1997).

Le diossine sono dei sottoprodotti 'indesiderati', non avendo alcun utilizzo pratico, di reazioni che avvengono nel corso di 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 emergono quelli di produzione delle plastiche, dei pesticidi e dei diserbanti clorurati, di sbiancamento della carta, di raffinazione del petrolio e nella produzione degli 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) che contiene piccole quantità di cloro (inorganico, in forma NaCl).

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 è rappresentata dall'ingestione di alimenti ad alto tenore lipidico.

Tabella D1: Fattori di tossicità equivalente (TE) per i congeneri di diossine, furani e policlorobifenili diossina-simili secondo gli schemi ponderali I-TE e WHO-TEQ.

Nome esteso	Abbreviazione	Classe composto	NATO I-TE 1988 <sup>c</sup>	WHO-TEQ 1998 <sup>d</sup>	WHO-TEQ 2005
2,3,7,8-TetraCDD	D4	PCDD	1	1	1
1,2,3,7,8-PentaCDD	D5	PCDD	0.5	1	1
1,2,3,4,7,8-HexaCDD	D6a	PCDD	0.1	0.1	0.1
1,2,3,6,7,8-HexaCDD	D6b	PCDD	0.1	0.1	0.1
1,2,3,7,8,9-HexaCDD	D6c	PCDD	0.1	0.1	0.1
1,2,3,4,6,7,8-HeptaCDD	D7	PCDD	0.01	0.01	0.01
OctaCDD	D8	PCDD	0.001	0.0001	0.0003
2,3,7,8-TetraCDF	F4	PCDF	0.1	0.1	0.1
1,2,3,7,8-PentaCDF	F5a	PCDF	0.05	0.05	0.03
2,3,4,7,8-PentaCDF	F5b	PCDF	0.5	0.5	0.3
1,2,3,4,7,8-HexaCDF	F6a	PCDF	0.1	0.1	0.1
1,2,3,6,7,8-HexaCDF	F6b	PCDF	0.1	0.1	0.1
1,2,3,7,8,9-HexaCDF	F6c	PCDF	0.1	0.1	0.1
2,3,4,6,7,8-HexaCDF	F6d	PCDF	0.1	0.1	0.1
1,2,3,4,6,7,8-HeptaCDF	F7a	PCDF	0.01	0.01	0.01
1,2,3,4,7,8,9-HeptaCDF	F7b	PCDF	0.01	0.01	0.01
OctaCDF	F8	PCDF	0.001	0.0001	0.0003
3,3',4,4'-TetraCB	PCB77	Non-orto PCB	—	0.0001	0.0001
3,4,4',5-TetraCB	PCB81	Non-orto PCB	—	0.0001	0.0003
3,3',4,4',5-PentaCB	PCB126	Non-orto PCB	—	0.1	0.1
3,3',4,4',5,5'-HexaCB	PCB169	Non-orto PCB	—	0.01	0.03
2,3,3',4,4'-PentaCB	PCB105	Mono-orto PCB	—	0.0001	0.00003
2,3,4,4',5-PentaCB	PCB114	Mono-orto PCB	—	0.0005	0.00003
2,3',4,4',5-PentaCB	PCB118	Mono-orto PCB	—	0.0001	0.00003
2',3,4,4',5-PentaCB	PCB123	Mono-orto PCB	—	0.0001	0.00003
2,3,3',4,4',5-HexaCB	PCB156	Mono-orto PCB	—	0.0005	0.00003
2,3,3',4,4',5'-HexaCB	PCB157	Mono-orto PCB	—	0.0005	0.00003
2,3',4,4',5,5'-HexaCB	PCB167	Mono-orto PCB	—	0.00001	0.00003
2,3,3',4,4',5,5'-HeptaCB	PCB189	Mono-orto PCB	—	0.0001	0.00003

Il rischio per l'essere umano derivante dall'esposizione a PCDD, PCDF, e anche PCB diossina simili (DL-PCB) viene valutato sulla base della loro concentrazione totale espressa in equivalenti di 2,3,7,8-TCDD (TEQ), calcolati moltiplicando la concentrazione analitica di ciascun congenere per il corrispondente fattore di tossicità equivalente (TE). Per tale conversione sono state utilizzate due diverse scale di tossicità relativa (Tab. D1): la scala sviluppata in sede NATO/CCMS (1988) nel periodo 1986–1988 e definita per tale motivo "internazionale" (I-TE), che include esclusivamente diossine e furani, e la scala stabilita dalla World Health Organization (WHO,

Van den Berg et al., 1998) e aggiornata nel 2005 (Van den Berg et al., 2006) che comprende anche la tossicità equivalente per i PCB diossina-simili (WHO-TEQ).

Quando non diversamente precisato la tossicità equivalente riportata in questo rapporto è quella ottenuta applicando la scala proposta dalla NATO (I-TE).

Nella tabella D1 sono riportati per i congeneri elencati i rispettivi fattori di tossicità equivalente I-TE e WHO-TEQ che indicano la relativa pericolosità rispetto al valore unitario di riferimento definito dal composto 2,3,7,8-TCDD.

I suoli costituiscono un particolare comparto di accumulo per sostanze persistenti e lipofile come PCDD, PCDF e DL-PCB che, una volta assorbite da tale comparto ambientale, risultano relativamente poco mobili. Questo significa che la contaminazione nei suoli può derivare da concentrazioni passate (fonti di pressione non più attive), cosiddetto effetto memoria, che si mischiano alle presenti (fonti di pressione ancora attive). È importante perciò poter valutare la storia della contaminazione.

La contaminazione dei suoli da PCDD e PCDF può essere dovuta a molteplici contributi, tra questi il principale è riconducibile a ricadute aeree conseguenti ai processi di combustione; tale apporto solitamente risulta confinato alla superficie del terreno, salvo una migrazione in profondità generalmente molto lenta accompagnata da processi di diluizione. Le combustioni possono essere anche locali e di piccole dimensioni come nel caso della combustione di rifiuti derivanti dalle pratiche agricole o la bruciatura durante la stagione invernale di residui di potatura o di stoppie in particolare se trattati nel corso della stagione vegetativa con fitofarmaci clorurati. Un ulteriore contributo potrebbe derivare dalle pratiche di fertilizzazione, attraverso l'utilizzo di fanghi di depurazione o altri ammendanti organici.

I fitofarmaci clorurati utilizzati in ambito agricolo, quali erbicidi, fungicidi, acaricidi, e insetticidi, possono costituire un contributo potenzialmente importante. In alcuni casi, la sintesi di tali fitofarmaci può essere accompagnata dalla formazione di PCDD e PCDF, che possono risultare presenti nel prodotto non purificato quali contaminanti tecnologici.

Tutti i composti organici depositi al suolo sono soggetti a degradazione per opera di processi sia biotici che abiotici. I primi sono indotti dai microorganismi presenti nel suolo mentre i processi abiotici includono reazioni fotochimiche e volatilizzazione dal suolo. Entrambi i processi sono condizionati da diversi fattori ma in particolare dalla presenza di sostanza organica nel suolo che adsorbendo le diossine e i furani li sottrae all'alterazione. Stimare un tempo di emi-vita per PCDD/F al suolo risulta quindi alquanto complesso in quanto il diverso posizionamento degli atomi di cloro nei diversi congeneri determina tempi di degradazione diversi. In linea di massima si parla di un'emi-vita dell'ordine dei 20 anni (6986 giorni) con differenze elevate al passare da un composto all'altro e da condizioni al suolo diverse (California Environmental Protection Agency, 2012).

I valori di riferimento normativi per il suolo sono quelli indicati nella tabella 1, colonna A e B, del D.Lgs 152/2006, nella parte relativa alle bonifiche, dove i PCDD/PCDF sono espressi come "Somatoria PCDD, PCDF (conversione I-TE)" con limite pari a  $1 \times 10^{-5}$  mg/kg (10 ng/kg), espressi come sostanza secca, nei siti ad uso verde pubblico, privato e residenziale (colonna A), e a  $1 \times 10^{-4}$  mg/kg (100 ng/kg) nei siti ad uso commerciale e industriale (colonna B). La normativa italiana considera solo le diossine e furani senza tener conto dei DL-PCB.

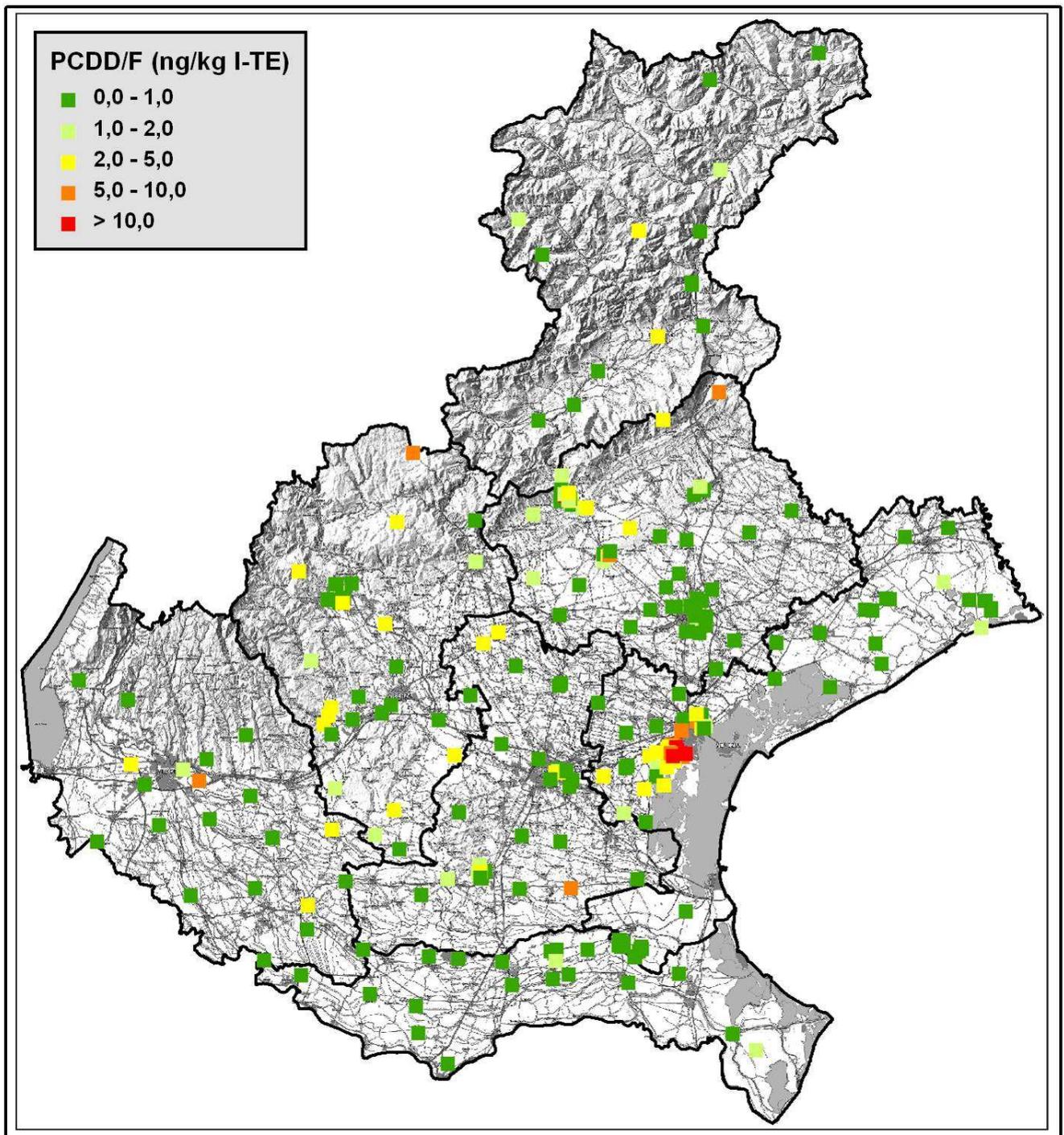


Fig. D2: Contenuto in diossine e furani, espressa come tossicità equivalente (I-TE ng/kg), nei suoli del Veneto.

I limiti imposti dalla normativa nazionale sembrano alquanto restrittivi se confrontati con quelli di alcuni paesi europei; considerando la destinazione d'uso residenziale, le concentrazioni ammissibili sono di 100 ng(TEQ)/kg per Austria e Paesi Bassi e 1000 per Germania e Finlandia. È da tenere in considerazione però che l'approccio tedesco prevede la valutazione cumulata delle concentrazioni di PCDD/F e di DL-PCB e per i suoli agricoli alcune limitazioni d'uso con concentrazioni superiori a 40 ng(TEQ)/kg e un valore obiettivo pari a 5 ng/kg.

## Presentazione dei risultati

La distribuzione territoriale dei dati disponibili per diossine e furani nei suoli della regione Veneto è evidenziata nella figura D2; attualmente nella banca dati regionale sono disponibili 313 campioni provenienti da 276 siti; tra questi 37 dispongono anche di analisi in profondità.

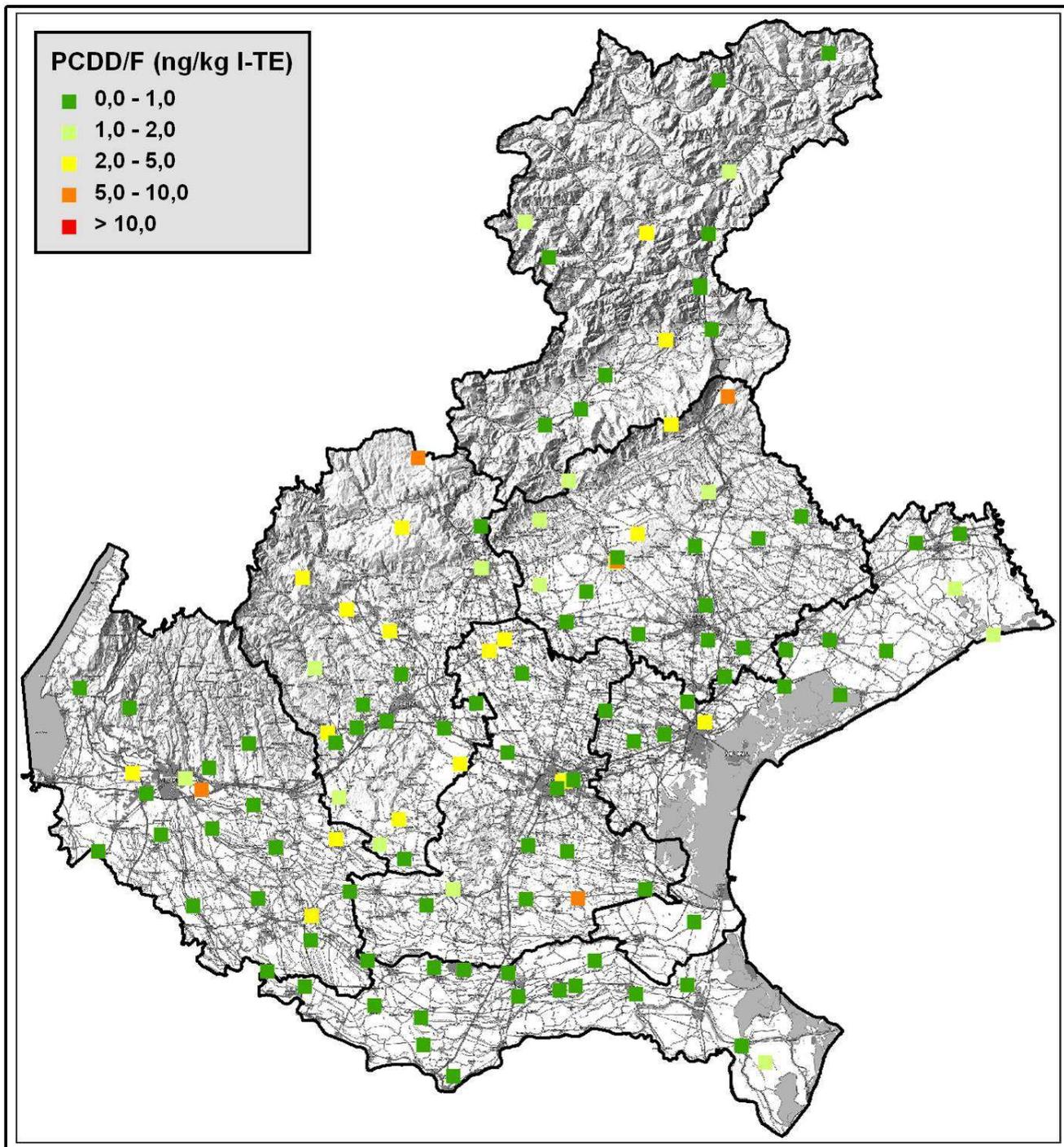


Fig. D3: Contenuto in diossine e furani, espressa come tossicità equivalente (I-TE ng/kg), nei soli siti campionati e analizzati nel progetto di monitoraggio.

Nell'ambito del progetto di monitoraggio sono stati campionati ed analizzati 129 siti, 19 dei quali con campioni anche negli orizzonti profondi per un totale di 148 campioni. La distribuzione di questi campioni ha cercato di coprire in maniera uniforme il territorio regionale con particolare attenzione alle aree che risultavano prive di dati. Il confronto tra la figura D2 e D3 evidenzia infatti che precedentemente al progetto di monitoraggio le osservazioni disponibili sui suoli si concentravano in aree particolarmente delicate dal punto di vista degli impatti ambientali (Porto Marghera, aree urbane, aree industriali, ecc.); alcune aree risultavano prive o con un numero estremamente basso di dati come le province di Belluno, Rovigo e Verona. Per quanto riguarda la provincia di Belluno si è a conoscenza di alcuni campioni prelevati e analizzati nell'ambito del progetto MONARPOP (Offenthaler *et al.*, 2009), di cui però non è nota con precisione la localizzazione (Monte Grappa e Val Visdende). Sull'intero dataset (fig.

D2) si sono osservati 21 superamenti delle CSC previste dal D.Lgs. 152/2006 per le aree residenziali (10 ng/kg I-TE) che corrispondono a circa il 7% dei dati disponibili. Si tratta di 18 siti di cui 6 (5 superficiali ed uno profondo) concentrati nell'area attorno al cementificio di Pederobba, oggetto di un precedente lavoro di approfondimento, uno in comune di Treviso presso la Scuola Elementare Ciardi, dovuto ad un probabile apporto esterno di terreno contaminato, due in comune di Montebelluna nei pressi di una fonderia (un campione

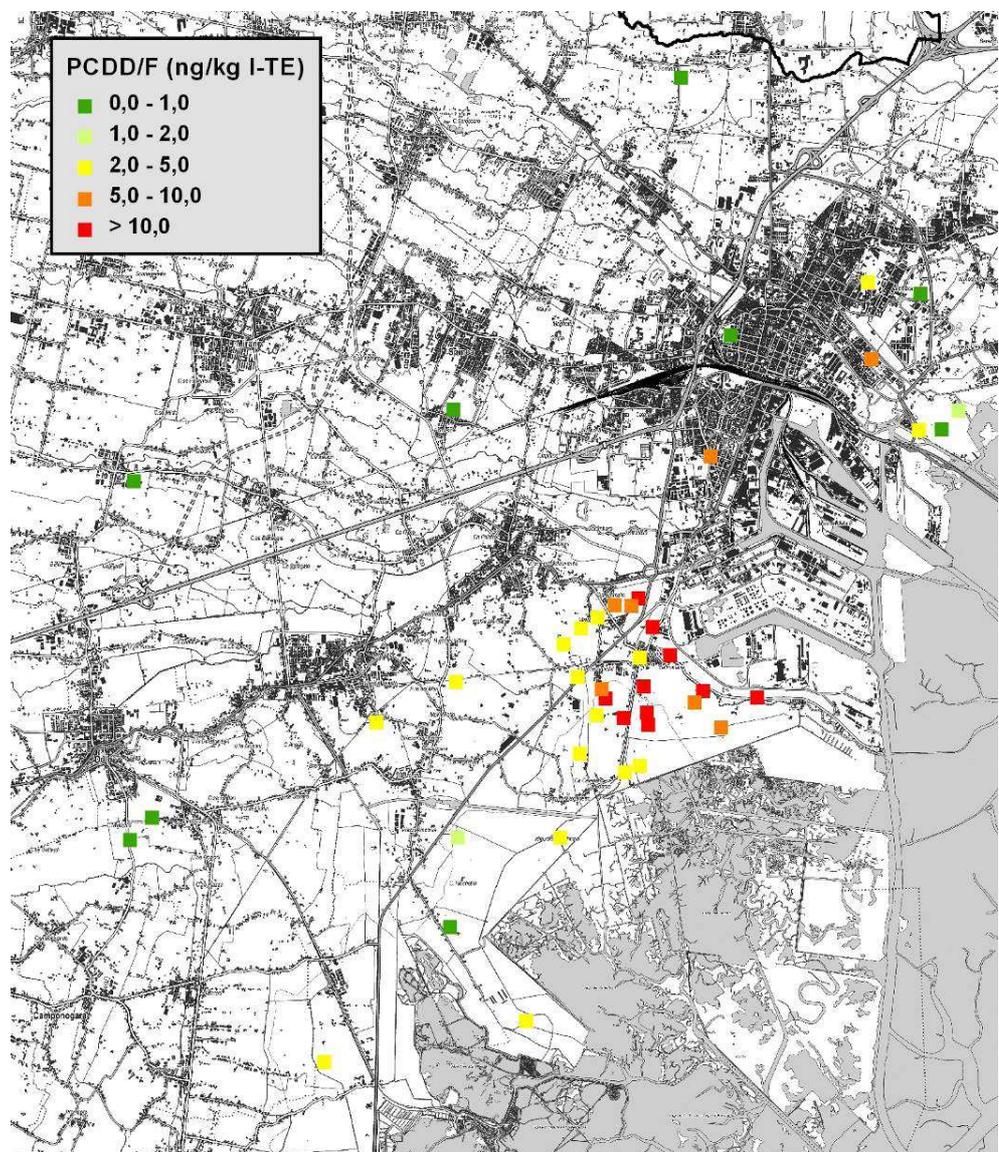


Fig. D4: Contenuto in diossine e furani, espressa come tossicità equivalente (I-TE ng/kg), nei suoli campionati nei dintorni del SIN di Porto Marghera dove si concentrano la maggior parte dei superamenti di diossine.

superficiale e uno profondo) per il quale sono stati eseguiti degli approfondimenti di indagine che hanno successivamente verificato il rispetto dei limiti di legge, seppure con concentrazioni relativamente elevate, e 9 nell'area di Porto Marghera (fig. D4).

Tutti i superamenti presentano comunque una concentrazione inferiore a 40 ng/kg I-TE tranne uno nell'area di Porto Marghera con concentrazione pari a 324 ng/kg I-TE che, all'epoca del prelievo, risultava all'interno del Sito di Interesse Nazionale di Porto Marghera mentre oggi, in seguito alla ripermimetrazione del SIN, si trova all'esterno. Per un'analisi di dettaglio dell'area di Porto Marghera si rimanda all'articolo di Della Sala *et al.* (1999) mentre per il comune di Pederobba si veda il report interno del 2011 "Comune di Pederobba – Monitoraggio dei suoli" scaricabile dal sito ARPAV.

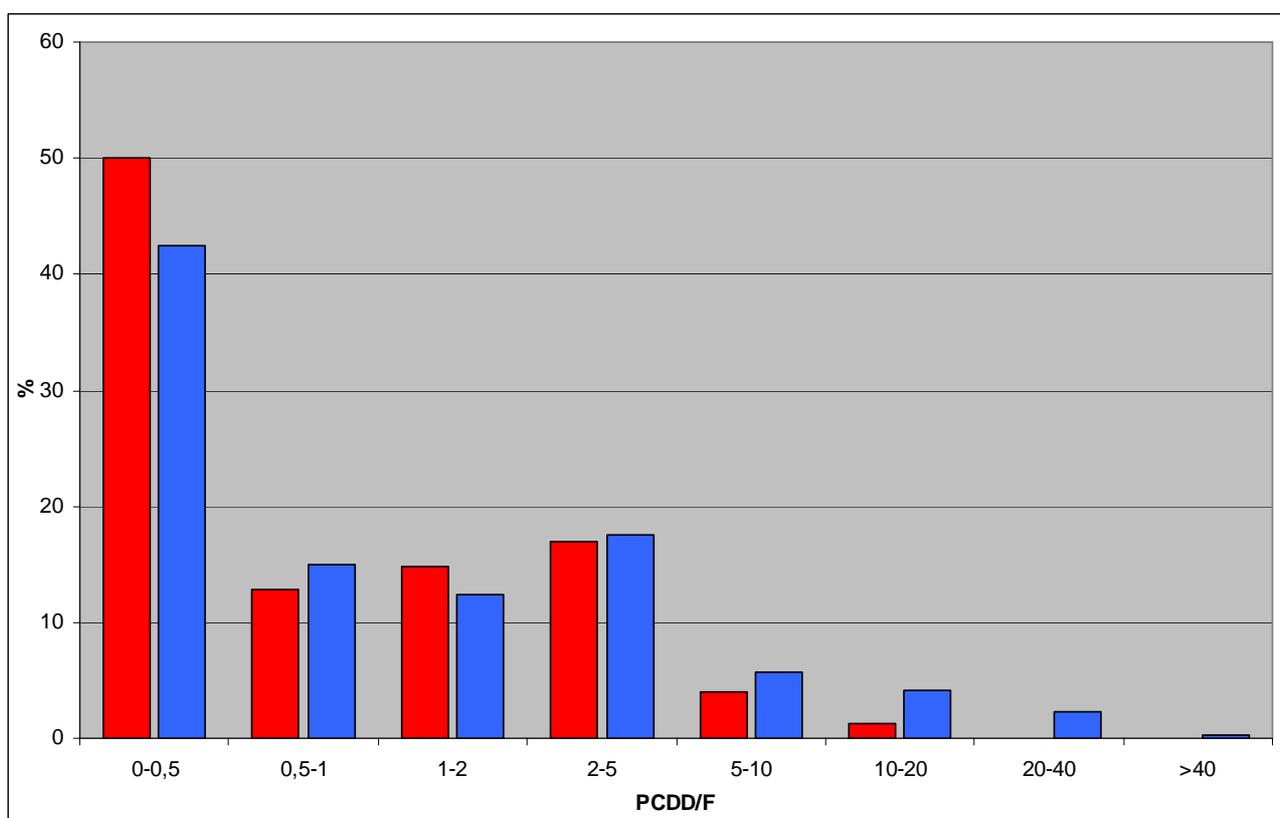


Fig. D5: Classi di frequenza della concentrazione di diossine e furani, espressi come tossicità equivalente (I-TE ng/kg), per l'intera popolazione in blu e per i siti campionati per il progetto di monitoraggio, in rosso.

Per quanto riguarda i dati campionati e analizzati nel presente progetto i superamenti dei limiti di legge si limitano a 2 casi, rilevati sullo stesso sito sia in superficie che in profondità, che corrispondono a circa poco più dell'uno per cento dei campioni; tale constatazione rassicura sulla buona qualità e sul basso livello di compromissione dei suoli del Veneto, limitando i fenomeni di contaminazione ad aree ben definite.

Dall'osservazione della figura D5 si evidenzia come circa il 50% dei campioni raccolti nell'ambito del progetto presentano concentrazioni inferiori a 0,5 ng/kg I-TE, valore prossimo al limite di determinazione strumentale. Tale percentuale si abbassa a circa il 40% se si considerano tutti i dati disponibili nel database. Le percentuali si

abbassano progressivamente all'aumentare della concentrazione e nella classe di valori superiori ai 5 ng/kg I-TE rientra meno del 10% dei campioni.

Sopra si è accennato ai superamenti del limite di legge pari a 10 ng/kg ma sono meritevoli di attenzione anche alcuni valori determinati nei campioni del progetto che sebbene inferiori ai limiti presentano concentrazioni anomale rispetto alla popolazione dell'intera banca dati. Tra questi vale la pena segnalare due campioni eseguiti in area prealpina (altipiano di Asiago e Cansiglio) sotto bosco che hanno mostrato concentrazioni significative di diossine in particolar modo nei primi centimetri di suolo organico; in questi campioni infatti l'humus, presente in superficie con spessori di pochi centimetri, aveva concentrazioni di diossine comprese tra 5 e 6 ng/kg che scendevano a valori inferiori ma comunque significativi (1,8 e 3,9 ng/kg I-TE) nell'orizzonte minerale sottostante campionato per uno spessore di circa 10 cm. Tale fenomeno si osserva seppure mitigato anche nei campioni raccolti nelle altre tre stazioni prealpine del Monte Grappa, delle prealpi trevigiane e quelle vicentine e verrà trattato in maniera più approfondita in un paragrafo successivo.

Altre concentrazioni anomale sono state riscontrate in un'area agricola attorno all'inceneritore di Ca' del Bue, che sarà oggetto di successive considerazioni specifiche e di un'area agricola in provincia di Padova. Entrambi i valori osservati potrebbero essere legati alla diffusa pratica di combustione in campo dei residui delle attività agricole e alla successiva dispersione delle ceneri prodotte.

Tab. D2: Principali parametri statistici, ricavati dall'intero dataset disponibile, per i diversi congeneri e per la sommatoria delle diossine e furani (ng/kg e ng/kg I-TE).

DATASET	N Validi	Media	Mediana	Minimo	Inferiore Quartile	Superiore Quartile	Percentile 90°	Percentile 95°	Massimo
I-TE NATO	323	3,57	0,69	0,00	0,23	2,50	6,35	14,49	323,79
D4	313	0,04	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,26	3,10
D5	313	0,22	0,00	0,00	0,00	0,00	0,50	1,34	10,70
D6a	313	0,29	0,00	0,00	0,00	0,00	0,66	1,79	15,20
D6b	313	1,06	0,00	0,00	0,00	0,58	2,20	5,00	47,60
D6c	313	0,54	0,00	0,00	0,00	0,17	1,52	2,51	32,80
D7	313	32,11	6,00	0,00	2,56	12,38	31,50	125,48	971,50
D8	313	337,31	35,40	0,00	18,35	77,85	217,91	1074,00	12851,90
F4	313	2,62	0,43	0,00	0,07	1,08	2,50	4,12	504,00
F5a	313	1,90	0,00	0,00	0,00	1,00	2,21	4,70	316,00
F5b	313	2,02	0,00	0,00	0,00	1,13	2,44	5,87	306,00
F6a	313	4,86	1,35	0,00	0,28	2,65	7,25	10,89	546,00
F6b	313	2,30	0,50	0,00	0,00	1,60	4,22	6,42	174,00
F6c	313	0,89	0,00	0,00	0,00	0,00	1,94	3,80	51,20
F6d	313	1,72	0,60	0,00	0,00	1,82	3,39	7,98	86,80
F7a	313	24,60	8,56	0,00	4,53	19,25	43,83	82,20	612,00
F7b	313	2,83	0,90	0,00	0,00	2,26	5,52	9,57	127,00
F8	313	71,62	21,69	0,00	12,40	47,57	157,00	278,00	1598,00
Σ PCDD/F	323	471,86	84,13	0,00	40,83	218,70	578,60	1767,42	14140,50

### Definizione dei livelli di riferimento

A differenza di quanto svolto da questo Servizio per i metalli pesanti nei suoli (ARPAV, 2016), per i quali è stato definito in maniera univoca un valore di fondo, nel caso dei microinquinanti organici, e in particolare delle diossine, il numero di dati a disposizione e la complessità delle fonti di apporto di tali contaminanti al suolo non

permettono l'applicazione della stessa metodologia; allo stesso tempo l'obiettivo del progetto è quello di definire dei valori di riferimento per tali contaminati nei suoli.

I valori riportati di seguito fanno riferimento sia all'intero dataset che contiene 323 suoli analizzati (Tab. D2), sia ai 148 campioni raccolti e analizzati nel presente progetto che, rispetto all'intera banca dati, hanno il pregio di essere stati campionati con le stesse metodiche e analizzati dallo stesso laboratorio.

Media e mediana (Tab. D2) calcolate sull'intero dataset assumono valori molto diversi, rispettivamente 3,57 e 0,69 ng/kg I-TE in quanto la media risulta fortemente condizionata dai pochi campioni con concentrazioni particolarmente elevate. Tale fenomeno è visibile anche nei dati del progetto anche se più contenuto, 1,45 e 0,50 ng/kg rispettivamente. Significativo il fatto che in entrambe le popolazioni oltre il 50% dei campioni risulta avere concentrazioni inferiori all'unità. La distribuzione dei valori, come avviene tipicamente nei dati ambientali, è quindi fortemente asimmetrica con una lunga coda a destra; per un approccio statistico classico sarebbe quindi necessaria la normalizzazione della popolazione e la contestuale eliminazione di valori anomali (outliers) che nel presente lavoro non è stata effettuata. Il 95° percentile che, solo dopo adeguato trattamento statistico della popolazione, può fornire indicazioni su un ipotetico valore di fondo, risulta pari a 14,5 ng/kg I-TE nell'intera popolazione e a 5,1 ng/kg I-TE nella popolazione selezionata; nel secondo caso ampiamente al di sotto dei limiti di legge previsti per le aree a verde pubblico, privato.

Tab. D3: Principali parametri statistici, ricavati dall'elaborazione dei soli siti campionati e analizzati nel progetto di monitoraggio, per i diversi congeneri e per la sommatoria delle diossine e furani (ng/kg e ng/kg .I-TE).

MO01	N Validi	Media	Mediana	Minimo	Inferiore Quartile	Superiore Quartile	Percentile 90°	Percentile 95°	Massimo
I-TE NATO	148	1,45	0,50	0,02	0,26	1,77	3,31	5,06	18,12
D4	148	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,48
D5	148	0,02	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	1,52
D6a	148	0,11	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	1,02	4,14
D6b	148	0,52	0,00	0,00	0,00	0,00	1,47	2,20	12,24
D6c	148	0,24	0,00	0,00	0,00	0,00	1,13	1,85	4,48
D7	148	23,85	6,39	0,00	2,61	11,22	27,17	71,26	750,00
D8	148	217,32	37,15	3,07	19,11	77,22	179,09	613,11	6993,45
F4	148	0,75	0,48	0,00	0,00	1,01	1,86	2,49	5,82
F5a	148	0,31	0,00	0,00	0,00	0,00	1,43	1,82	3,21
F5b	148	0,44	0,00	0,00	0,00	0,51	1,49	2,03	5,87
F6a	148	1,79	1,40	0,00	0,00	2,45	3,91	6,00	10,89
F6b	148	0,86	0,00	0,00	0,00	1,43	2,36	3,39	5,84
F6c	148	0,10	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	1,13	2,39
F6d	148	1,04	0,00	0,00	0,00	1,79	3,10	3,82	8,18
F7a	148	13,95	8,84	0,00	5,18	17,43	31,48	40,12	108,73
F7b	148	1,33	1,02	0,00	0,00	2,11	3,45	5,45	9,87
F8	148	43,11	22,43	0,00	14,31	42,86	110,51	152,03	429,82
Σ PCDD/F	148	305,75	87,36	7,50	52,01	183,62	385,48	746,63	8015,16

Come accennato nel capitolo introduttivo la concentrazione delle diossine espressa come sommatoria tiene conto di alcuni fattori correttivi per ricondurre la tossicità di ogni singolo congenere a quella della forma più pericolosa rappresentata dalla 2,3,7,8 TCDD; la conversione utilizzata nel presente lavoro è quella sviluppata dalla

NATO/CCMS (1988) e definita per tale motivo "internazionale" (I-TE). Dal confronto tra i dati espressi in questo sistema rispetto a quello proposto dalla World Health Organization emerge che i dati espressi in I-TE risultano, nella maggioranza dei casi, maggiori rispetto a quelli espressi secondo i WHO-TEQ, limitandoci alla sommatoria di diossine e furani; ciò non sorprende in quanto nel sistema I-TE tutti i congeneri hanno fattori di tossicità più elevati o al limite uguali con l'unica eccezione della 1,2,3,7,8 PeCDD che nel sistema WHO-TEQ ha una tossicità pari a quella della 2,3,7,8 TCDD e quindi un fattore correttivo pari ad uno rispetto allo 0,5 della scala I-TE. Il numero di campioni con concentrazioni espresse nel sistema WHO maggiori rispetto a quelle espresse nel sistema NATO è quindi estremamente limitato (8 campioni) in quanto le 1,2,3,7,8 PeCDD raramente sono presenti e quando presenti la loro concentrazione è sempre molto bassa. Dalla lettura della tabella D4, che confronta i dati espressi in I-TE e WHO-TEQ, emerge che la mediana passa da 0,50 a 0,44 ng/kg prendendo in considerazione solo la popolazione campionata durante il progetto mentre il 95° percentile si abbassa da 5,1 a 4,2 ng/kg.

Tab. D4: Principali parametri statistici per la sommatoria delle diossine e furani espressa in tossicità equivalente (ng/kg) secondo la conversione sviluppata dalla Nato (I-TE) e quella proposta dalla World Health Organization (WHO-TEQ), per tutto il dataset (in alto) e solo per i campioni raccolti durante il progetto (MO01, in basso).

	N Validi	Media	Mediana	Minimo	Inferiore Quartile	Superiore Quartile	Percentile 95°	Massimo
<b>NATO I-TE</b>	323	3,57	0,69	0,00	0,23	2,50	14,49	323,79
<b>WHO-TEQ</b>	323	2,97	0,62	0,00	0,19	2,15	11,90	257,37
<b>MO01 NATO I-TE</b>	148	1,45	0,50	0,02	0,26	1,77	5,06	18,12
<b>MO01 WHO-TEQ</b>	148	1,18	0,44	0,01	0,22	1,47	4,19	13,07

In linea di massima quindi la concentrazione somma espressa nel sistema internazionale risulta maggiore indicativamente di una percentuale compresa tra il 10-20% sebbene non sia possibile generalizzare in quanto le differenze sono legate alle concentrazioni dei singoli congeneri nel campione.

Includendo nella sommatoria delle diossine anche i **DL-PCB** come previsto dalla WHO-TEQ, la situazione cambia ma non radicalmente: la sommatoria ovviamente aumenta ma non sempre in maniera tale da compensare la diminuzione dei fattori di tossicità. Considerando i dati (codice MO01) raccolti nel progetto le differenze risultano minime. In generale non si osservano altri superamenti rispetto ai 2 riscontrati e anzi in quest'ultimi campioni i valori risultano più bassi passando rispettivamente da 18 ng/kg nel I-TE a 13 ng/kg WHO-TEQ e da 14 ng/kg a 10 ng/kg WHO-TEQ. Considerando l'intero dataset invece si passa dai 21 superamenti del limite di legge a 26; tutti i "nuovi" casi di superamento ricadono nell'area di Porto Marghera dove la concentrazione di alcuni congeneri DL-PCB risulta particolarmente elevata.

Un altro aspetto meritevole di attenzione è il trattamento dei dati inferiori al limite di rilevabilità del laboratorio (LR) anche per la loro numerosità rispetto ai campioni disponibili. Prendendo in considerazione solo i campioni raccolti durante il progetto, solo le OCDD sono presenti in concentrazione rilevabile in tutti i 148 campioni analizzati (fig. D6), seguiti da OCDF, 1,2,3,4,6,7,8 HpCDF e HpCDD; all'estremo opposto troviamo le TCDD e

PeCDD con meno del 10% dei campioni con concentrazioni determinabili in laboratorio, seguite dalle ExCDD e dalle 1,2,3,7,8,9 ExCDF.

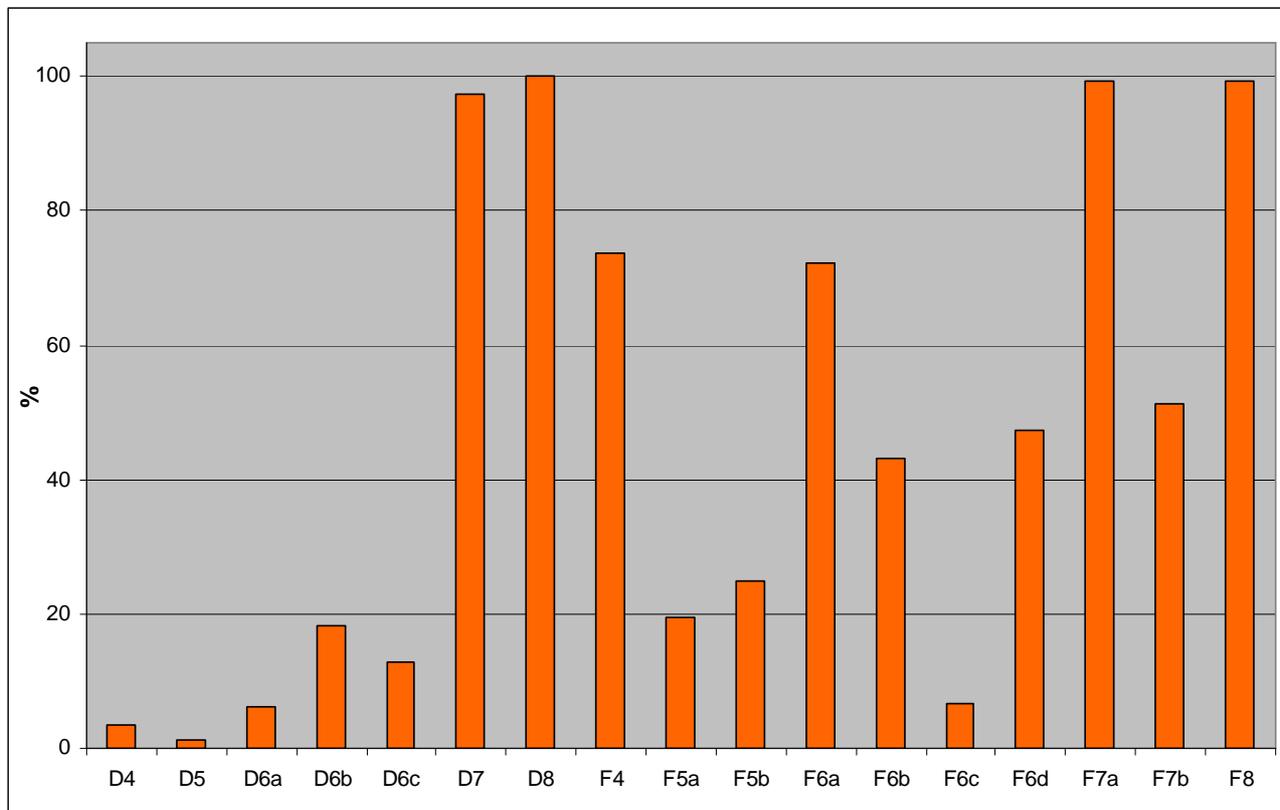


Fig. D6: Percentuale di campioni con concentrazione di PCDD/F superiori ai limiti di rilevabilità.

I valori inferiori al limite di rilevabilità (LR), come accennato nel capitolo introduttivo, sono stati sostituiti dal valore 0; in generale tali valori potrebbero essere sostituiti con valori compresi tra 0 e LR. Interessante è anche valutare che conseguenze avrebbe comportato una sostituzione opposta a quella decisa nel presente progetto (ND=LR): seguendo questa ipotesi si sarebbero ottenuti valori di PCDD/F, espressi come tossicità equivalente, mediamente maggiori nell'ordine del 10-20%, ma con aumenti fino al 50% per i campioni con concentrazioni inferiori a 3 ng/kg I-TE. Per quanto riguarda i superamenti del limite di legge (10 ng/kg I-TE) invece i cambiamenti sono minimi in quanto all'aumentare delle diossine nel suolo si riducono il numero di congeneri con concentrazione inferiore al LR (Fig. D7).

La distribuzione cumulativa di frequenza di tutti i dati disponibili è quella indicata nella figura D7 che riporta i dati espressi rispettivamente come tossicità equivalente nel sistema internazionale, applicando la conversione WHO-TEQ e espressi in I-TE considerando i valori inferiori al limite di rilevabilità pari al valore del limite stesso. La curva evidenzia un punto di inflessione indicativo intorno ai **4 ng/kg**. Si ricorda che la curva di distribuzione cumulativa di frequenza può permettere di evidenziare la presenza di popolazioni diverse legate a contributi differenti che si sovrappongono nel dataset e quindi evidenziare eventuali valori soglia al di sopra dei quali i dati possono appartenere a popolazioni diverse.

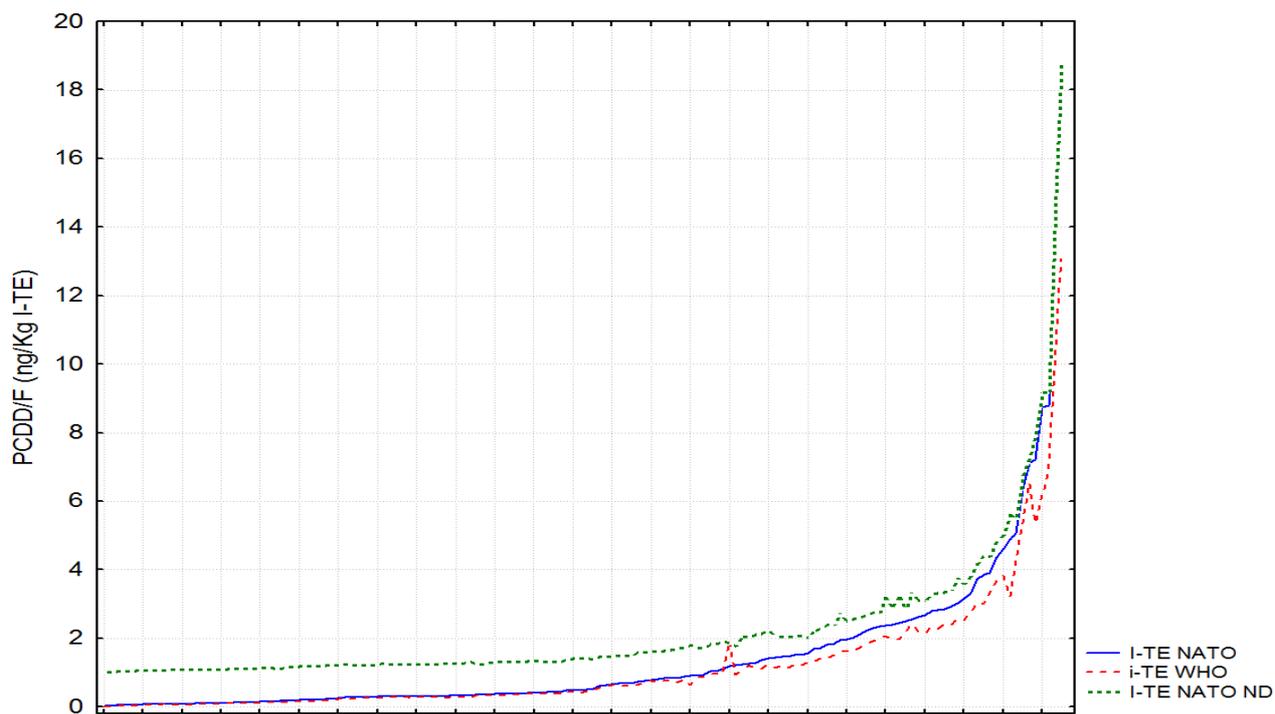


Fig. D7: Distribuzione cumulativa di frequenza della concentrazione di diossine e furani nei campioni espressa in tossicità equivalente I-TE (linea continua blu), WHO-TEQ (linea tratteggiata rossa) e I-TE considerando i valori minori del limite di rilevabilità pari al limite stesso (linea puntinata verde).

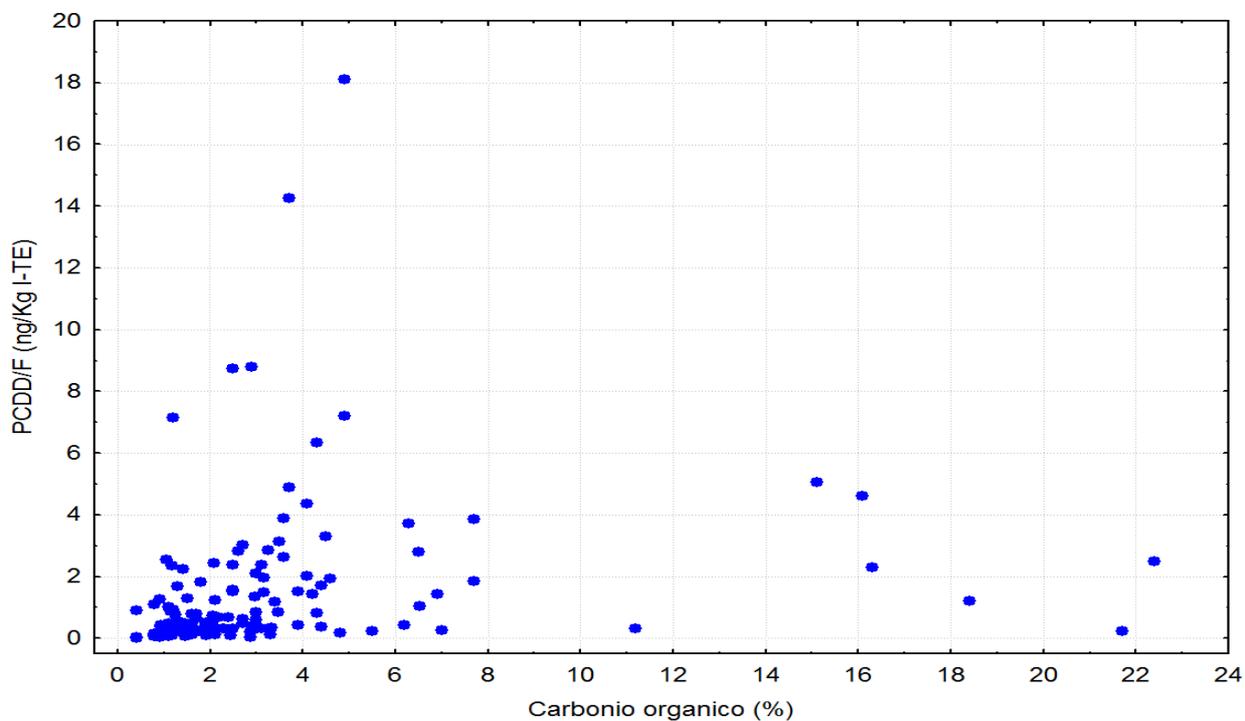


Fig. D8: Correlazione tra carbonio organico (%) e concentrazione di diossine e furani, espressi come tossicità equivalente (I-TE ng/kg).

Tab. D5: Distribuzione relativa espressa in percentuale dei diversi congeneri sull'intero dataset (sx) e solo sui dati campionati per il progetto di monitoraggio (dx).

TUTTI	N Validi	Media	Mediana	N Validi	Media	Mediana
%D4	313	0	0	148	0	0
%D5	313	0	0	148	0	0
%D6a	313	0	0	148	0	0
%D6b	313	0	0	148	0	0
%D6c	313	0	0	148	0	0
%D7	313	7	7	148	7	7
%D8	313	46	43	148	48	44
%F4	313	1	1	148		1
%F5a	313	0	0	148	0	0
%F5b	313	1	0	148	0	0
%F6a	313	2	2	148	1	1
%F6b	313	1	0	148	0	0
%F6c	313	0	0	148	0	0
%F6d	313	1	1	148	1	0
%F7a	313	11	12	148	11	12
%F7b	313	1	1	148	1	0
%F8	313	29	29	148	30	31

Per quanto riguarda la relazione fra PCDD/F e carbonio organico, nota in bibliografia, è riportata graficamente in figura D8. Il grafico non mostra una forte correlazione tra i due parametri molto probabilmente a causa delle diverse entità di apporti che tendono a mascherare la relazione. La relazione non migliora nemmeno prendendo in considerazione una sottopopolazione omogenea in termini di pressioni ed eventuali apporti.

### Andamento con la profondità

Durante la realizzazione del progetto di monitoraggio in 19 siti sono stati raccolti campioni a profondità diverse: di questi, 6 sono campioni non superficiali ma raccolti a profondità ridotte, generalmente entro 10-15 cm, in suoli non coltivati, boscati e con orizzonti organici di superficie, 9 su suoli agricoli inerbiti (prati sfalciati, frutteti, vigneti) nei quali le lavorazioni degli orizzonti superficiali sono molto limitate nel tempo mentre per 4 campioni si dispongono di dati a profondità molto elevate, tra 70 e 100 cm dove si ritengono assenti i fenomeni di apporto antropico e redistribuzione lungo il profilo.

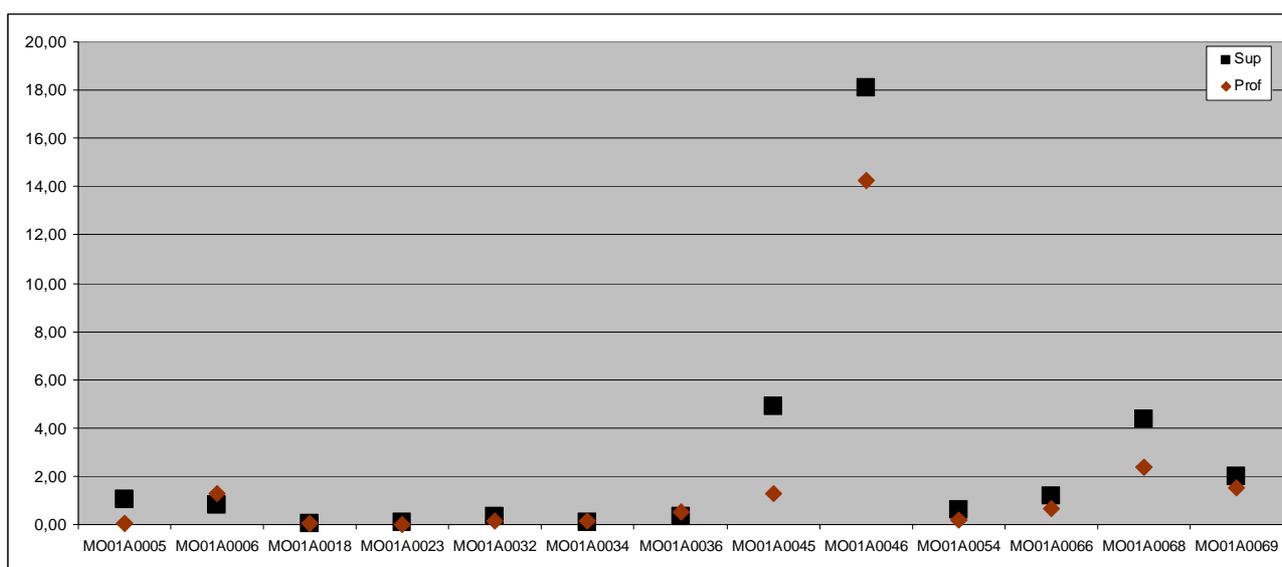


Fig. D10: Confronto tra le concentrazioni in diossine, espresse in tossicità equivalente (ng/kg I-TE), rilevate in superficie e in profondità in 12 campioni raccolti durante il progetto.



Dal primo grafico di correlazione si evince che il contributo alla contaminazione di OCDD (D8), e secondariamente D7, sono da una parte, in contrapposizione a tutti gli altri congeneri in particolar modo con i furani F8 e F7a (e secondariamente F7b) posti all'estremo opposto del grafico cartesiano. Tale situazione è confermata anche dal confronto tra il fattore 1 e 3 nel grafico a destra.

La stessa analisi effettuata solo sulle osservazioni con un numero di congeneri con concentrazione superiore al limite di rilevabilità superiore al 50%, ha dato esiti simili confermando la contrapposizione tra D8 e F7a e F8 ma evidenziando anche un comportamento diverso dagli altri delle diossine penta sostituite (D5) che nell'analisi utilizzando tutte le osservazioni non veniva evidenziata.

La PCA effettuata sulle singole osservazioni (casi) ha portato all'identificazione di alcuni dati anomali rispetto alla popolazione per la distribuzione percentuale dei diversi congeneri ma non sempre caratterizzate da valori elevati in diossine espresse come tossicità equivalente.

Nello specifico si differenziano notevolmente dalla popolazione l'osservazione MO01A0071 per un'elevata concentrazione di tutti i furani poco cloro-sostituiti eseguita in prossimità di una fonderia, l'osservazione MO01A0114 eseguita in area agricola che presenta valori elevati di D5, D6 (tutti) e D7 ma anche elevata tossicità equivalente (7,14 ng/kg I-TE) e l'osservazione MO01A0112 per una presenza anomala del congenere D5.

### Distribuzione relativa dei diversi congeneri (fingerprint)

Per quanto riguarda la distribuzione relativa dei diversi congeneri espressa come percentuale rispetto alla sommatoria totale di diossine, quindi senza considerare la diversa tossicità, si osserva (tabella D5 e figura D9) che non esistono particolari differenze tra l'intero dataset e i campioni raccolti durante il progetto.

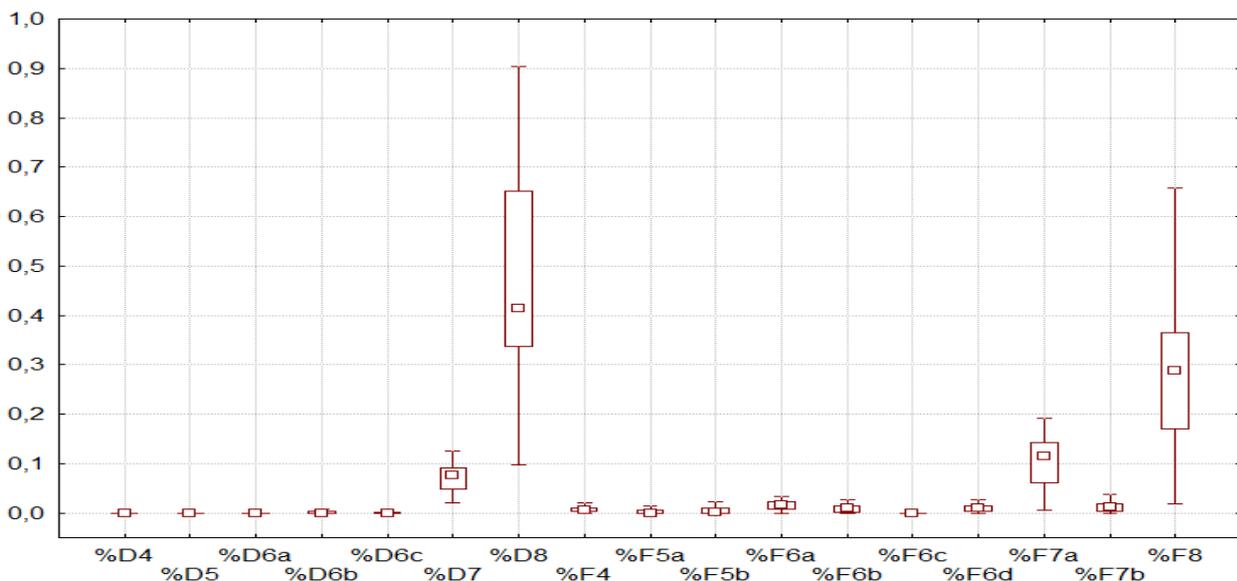


Fig. D9: Box e whiskers plot delle concentrazioni espresse in percentuale rispetto al contenuto totale, dei diversi congeneri, sull'intero dataset (mediana, 25° e 75° percentile e intervallo non outliers).

Le forme di gran lunga più presenti sono le octaclorodibenzodiossine (D8) che rappresentano circa il 44% del campione seguite dai octaclorodibenzofurani (F8) con il 31%, cioè i congeneri meno pericolosi in termini di tossicità equivalente, seguono quindi 1,2,3,4,6,7,8 HpCDF (F7a) con 12% e le eptaclorodibenzodiossine (D7) con il 7%, quindi gli altri congeneri con percentuali via, via decrescenti, mentre non sono presenti quasi mai le diossine tetra, penta ed esa-sostituite.

I valori totali e non espressi in percentuale sono indicati nelle tabelle D2 e D3.

La distribuzione relativa dei diversi congeneri nota con il termine fingerprint (impronta digitale) è rappresentata dal confronto tra le percentuali dei diversi congeneri rispetto alla concentrazione totale (sommatoria) del campione. Il confronto dei diversi fingerprint è utile per individuare, anche se con ampi margini di incertezza, diversi tipi di contaminazione.

È noto che non è possibile stabilire una relazione univoca tra fingerprint di un campione di suolo e fingerprint di una specifica emissione. Infatti, in conseguenza del diverso grado di volatilizzazione e degradazione delle molecole, i profili subiscono una modifica progressiva nel tempo che tende a mascherare la natura della sorgente della contaminazione originaria. In aggiunta, occorre ricordare che i fingerprint riscontrabili nei suoli sono influenzati anche dall'affinità dei suoli stessi per le varie classi di congeneri e quindi potrebbero mostrare una variazione di rapporti rispetto ai fingerprint originari. Inoltre, su un'area molto vasta, nell'arco degli anni, possono insistere contaminazioni di diversa origine e pertanto gli spettri delle concentrazioni risultano essere, al netto delle degradazioni delle molecole, combinazioni di diversi fingerprint relativi alle diverse sorgenti responsabili degli apporti.

Quando però una specifica sorgente contribuisce alla contaminazione complessiva in maniera preponderante, allora anche il fingerprint risultante ne sarà profondamente influenzato.

Nel presente studio l'abbondanza relativa dei singoli congeneri rispetto alla sommatoria riferita alla miscela di 17 composti è stata calcolata sulle concentrazioni ambientali "tal quali" senza ricorrere all'utilizzo dei fattori di tossicità e solo sui campioni con un numero di dati inferiori al limite di quantificazione in percentuale massima del 50%; tale soglia, fissata arbitrariamente, implica che vengano considerati solo i campioni che hanno almeno 9 congeneri su 17, con concentrazione superiore al LR. Si è esclusa una soglia più elevata (80%) perché il numero dei campioni risultava eccessivamente limitato. Il dataset così selezionato è costituito da 76 dati.

In figura D12 è visibile il boxplot relativo al fingerprint dei congeneri di tutte le osservazioni utilizzate che ha evidenziato i seguenti congeneri dominanti (in ordine decrescente di abbondanza relativa): D8>F8>F7a>D7. Il boxplot in figura D12 risulta in ogni caso molto simile a quello relativo a tutta la popolazione, riportato in figura D9. La variabilità di ogni singolo congenere rimane alquanto elevata anche perché sono presenti popolazioni diverse.

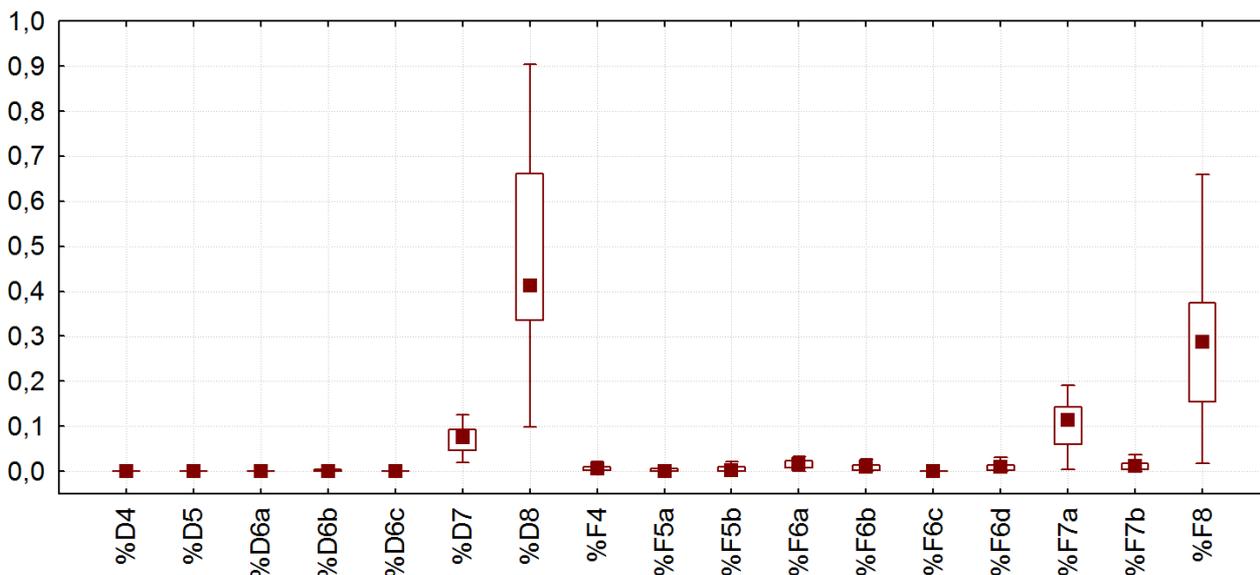


Fig. D12: Fingerprint dei 17 congeneri, espressi in percentuale rispetto alla sommatoria, in 76 campioni dove almeno 9 congeneri hanno concentrazione superiore al limite di rilevabilità (Box-plot con mediana, 25° e 75° percentile e intervallo non outliers).

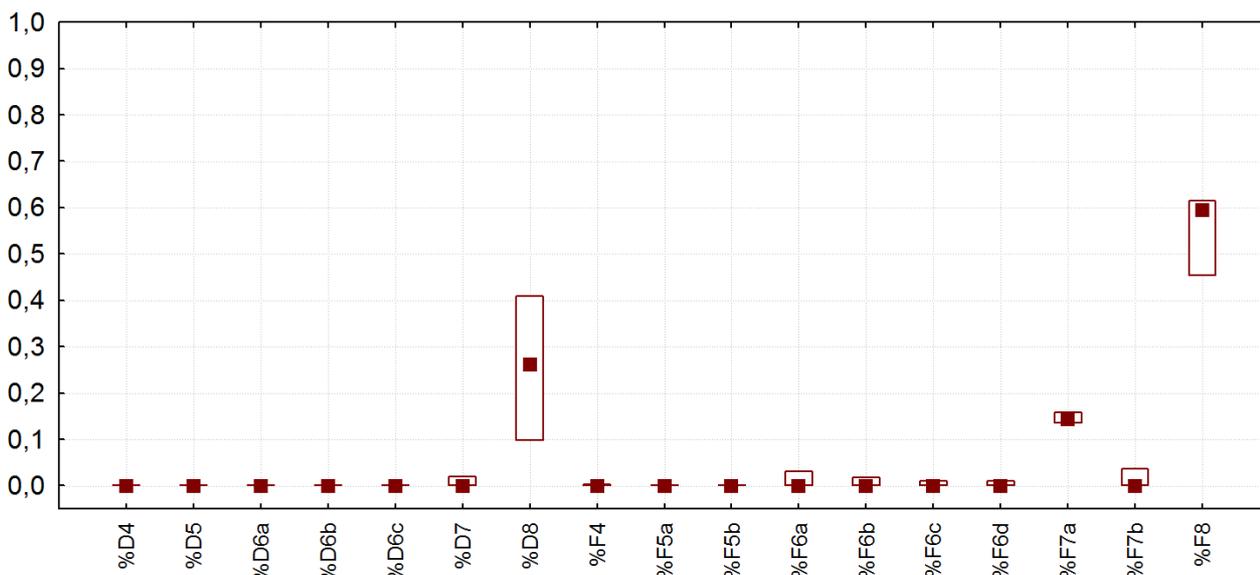


Fig. D13: Fingerprint dei 17 congeneri, espressi in percentuale rispetto alla sommatoria, di 3 campioni prelevati a profondità maggiore di 70 cm in area agricola (Box-plot con mediana e 25° e 75° percentile).

A titolo di confronto si veda in figura D13 l'impronta dei congeneri in 3 campioni prelevati a profondità maggiori di 70 cm su suoli agricoli, escludendo un'osservazione che presentava distribuzione fortemente anomala essendo costituita quasi esclusivamente da OCDD (oltre il 90%); i rapporti percentuali si invertono completamente con valori molto elevati di OCDF compresi tra il 50 e 60% e inferiori di OCDD (10-40%) e tra gli altri congeneri percentuali significative solo di 1,2,3,4,6,7,8 HpCDF (F7a), superiori al 10%.

Come accennato nel capitolo "Materiali e metodi" la popolazione è stata suddivisa in base alla tipologia della fonte di potenziale apporto (agricoli, aree urbane, aree urbane in aree montane, aree forestali o su pascolo, in

prossimità di strade fortemente trafficate, in prossimità di aree industriali, in prossimità di fonderie di materiali metallici, in prossimità di cementifici o fornaci, in prossimità di impianti di incenerimento di rifiuti e in prossimità di impianti a biomassa). I suoli in aree urbane montane, distinti inizialmente in base all'ipotesi di un maggior impiego della combustione domestica delle biomasse per riscaldamento, non hanno mostrato differenze significative e sono stati uniti ai suoli in aree urbane. In maniera analoga per mancanza di differenze statisticamente significative sono stati uniti ai suoli agricoli i campioni raccolti nelle aree in prossimità di arterie stradali ad alto traffico mentre quelli in prossimità di impianti a biomassa ai suoli in aree montane.

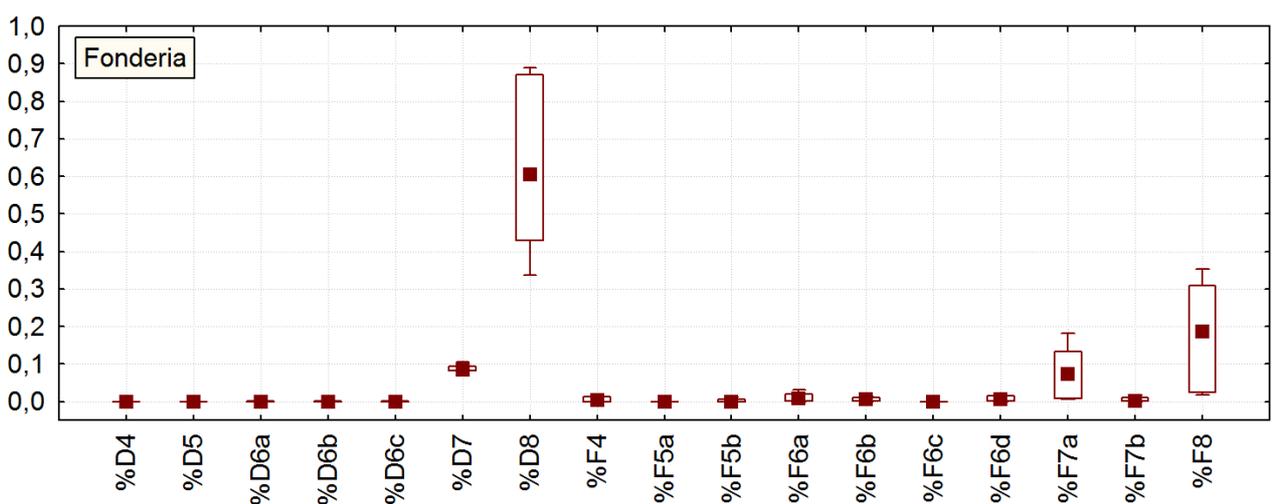
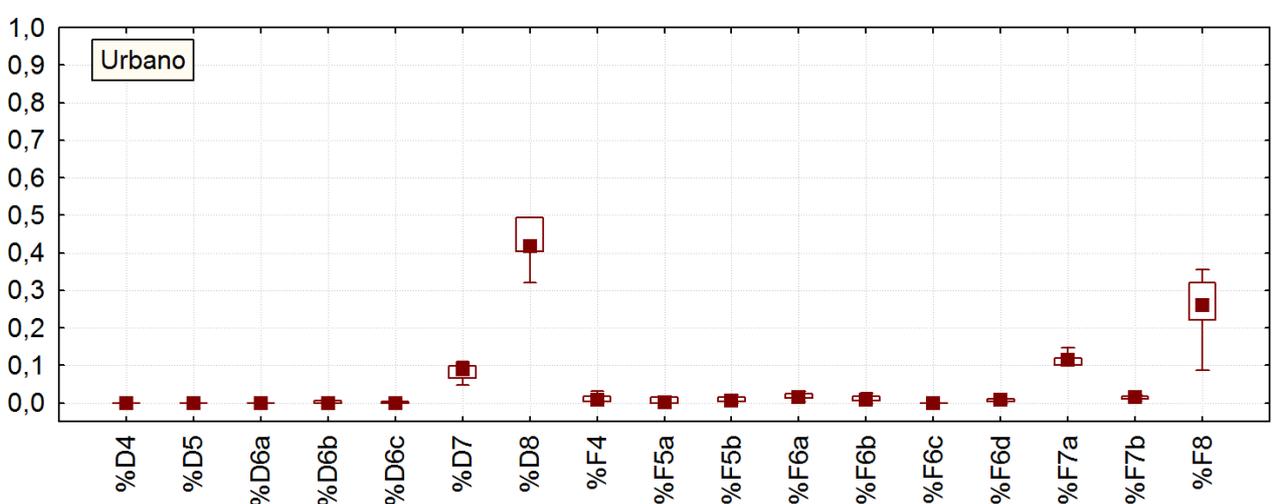
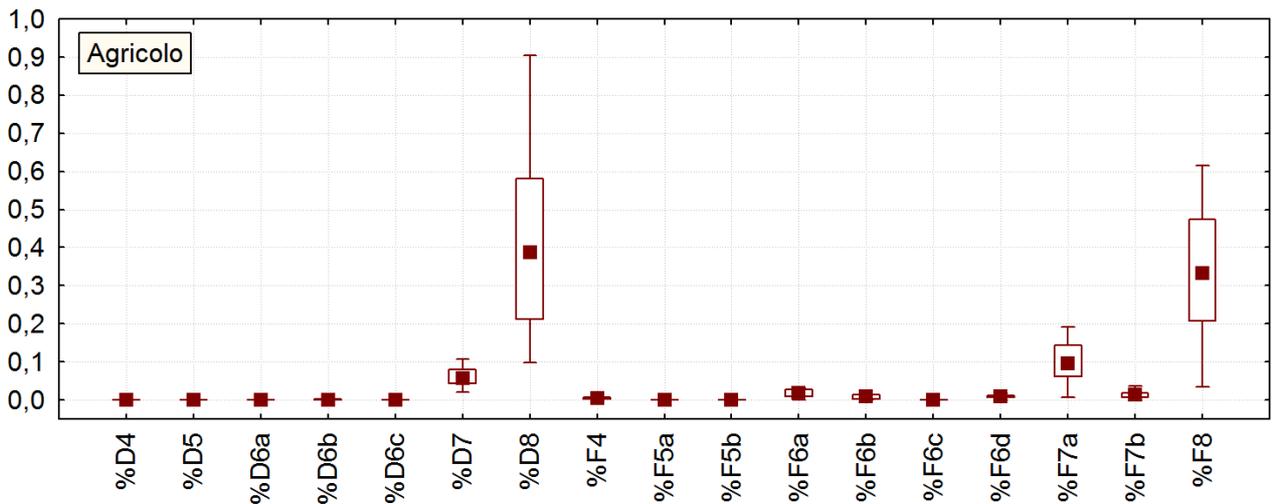
La significatività dei diversi gruppi è stata verificata attraverso il test di Kolmogorov-Smirnov ( $p < 0.05$ ) che ha confermato differenze statisticamente significative nella distribuzione di alcuni congeneri e tra alcuni dei gruppi identificati. Il test di Kolmogorov-Smirnov (non parametrico), che effettua confronti a coppie, è stato scelto in quanto non necessita di normalizzare la popolazione: se significativo afferma che i due gruppi di dati situazioni appartengono a popolazioni differenti.

La variabilità dei congeneri nei vari gruppi è rappresentata dalla larghezza dei vari box ed è evidente che rimane molto alta in quasi tutti i raggruppamenti. Dal confronto tra i vari gruppi emerge una forte difformità dei suoli su pascolo e bosco dove la percentuale di F8 è mediamente superiore al 40% e superiore anche alla concentrazione di D8 che si attesta tra il 25 e 35%; all'estremo opposto troviamo i suoli in prossimità di impianti industriali dove le octaclorodiossine (D8) sono tra il 70% e 80% e gli octaclorofurani (F8) inferiori al 10%; con valori simili anche i suoli in prossimità di fonderie con circa il 60% di D8 anche se con una variabilità molto alta e F8 intorno al 20%. I suoli agricoli che dovrebbero rappresentare una situazione di bassa compromissione presentano D8 con percentuali di circa il 40% e F8 al 30 % entrambi però con una variabilità notevole. Gli altri congeneri sono presenti in concentrazioni molto più basse: F7a intorno al 10%, ma spesso significativo nell'evidenziare delle differenze statistiche, e D7 con percentuali minori o uguali al 10%. Altri congeneri come F5a, F5b e D6b, seppure presenti in concentrazioni molto basse, hanno mostrato per alcuni gruppi differenze statisticamente significative.

I suoli campionati in prossimità di inceneritori, previa esclusione del campione MO01A0084, che presenta concentrazioni anomale e verrà discusso nel capitolo successivo, non mostrano differenze con i suoli agricoli ma si è preferito tenerli comunque separati.

La sequenza D8, F8, D7, F7a è stata verificata in diversi lavori in bibliografia (Domingo et al., 2001) in prossimità di inceneritori rifiuti senza però mostrare significative differenze rispetto alle aree sottovovente in quanto si confondono con il contributo di altre fonti.

Sempre da bibliografia le D8 sono le diossine prevalenti nei processi di combustione in particolare inceneritori, caldaie ad olio combustibile e anche la combustione di benzine verdi e gasolio ma anche di cementifici, inceneritori di fanghi di depurazione, fonderie (in genere la sequenza è D8, D7, F7a, F8). Tale sequenza non rispecchia quella ritrovata nei suoli e le cause di tale difformità sono probabilmente da imputarsi a diversi fattori quali l'eterogeneità degli apporti, il diverso comportamento per quanto riguarda trasporto e deposizione atmosferica e i diversi tassi di dimezzamento che presentano i diversi congeneri.



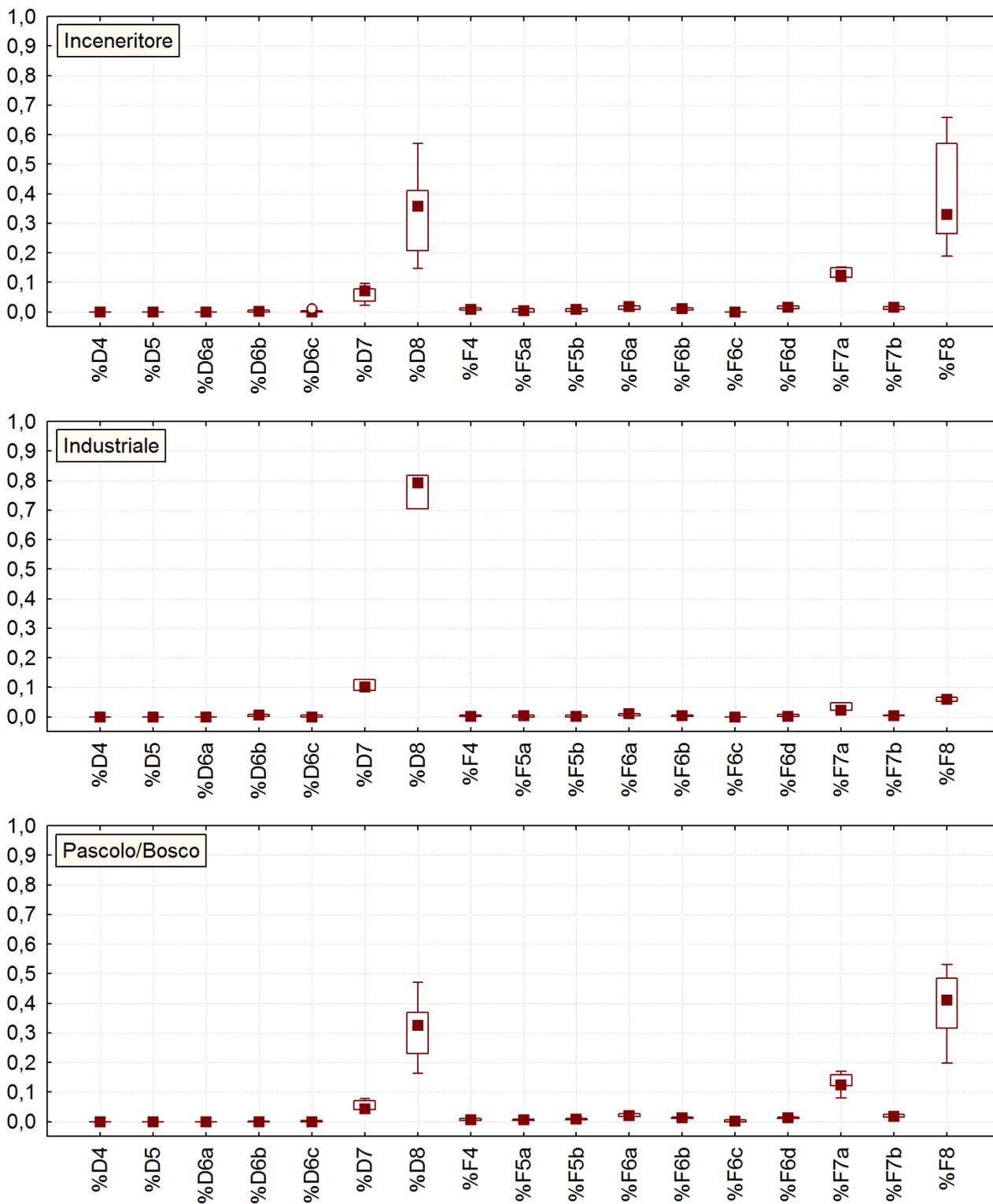


Fig. D14: Fingerprint delle diverse potenziali fonti di apporto. Sono riportati i 17 congeneri, espressi in percentuale rispetto alla sommatoria, determinati in 76 campioni dove almeno 9 congeneri hanno concentrazione superiore al limite di rilevanza (Box-plot con mediana, 25° e 75° percentile e intervallo non outliers).

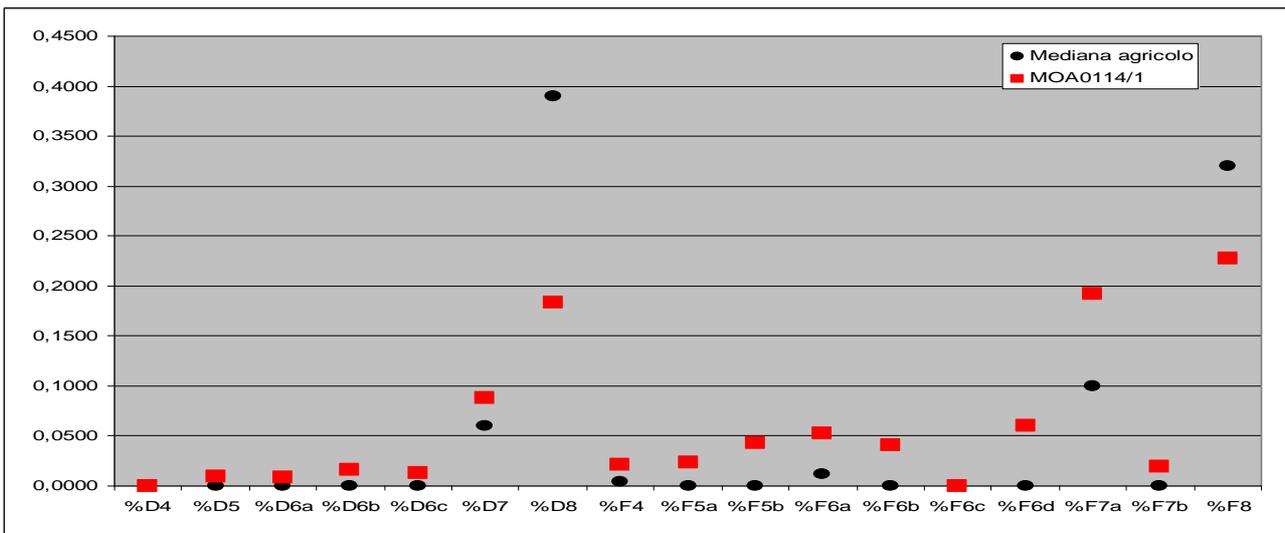
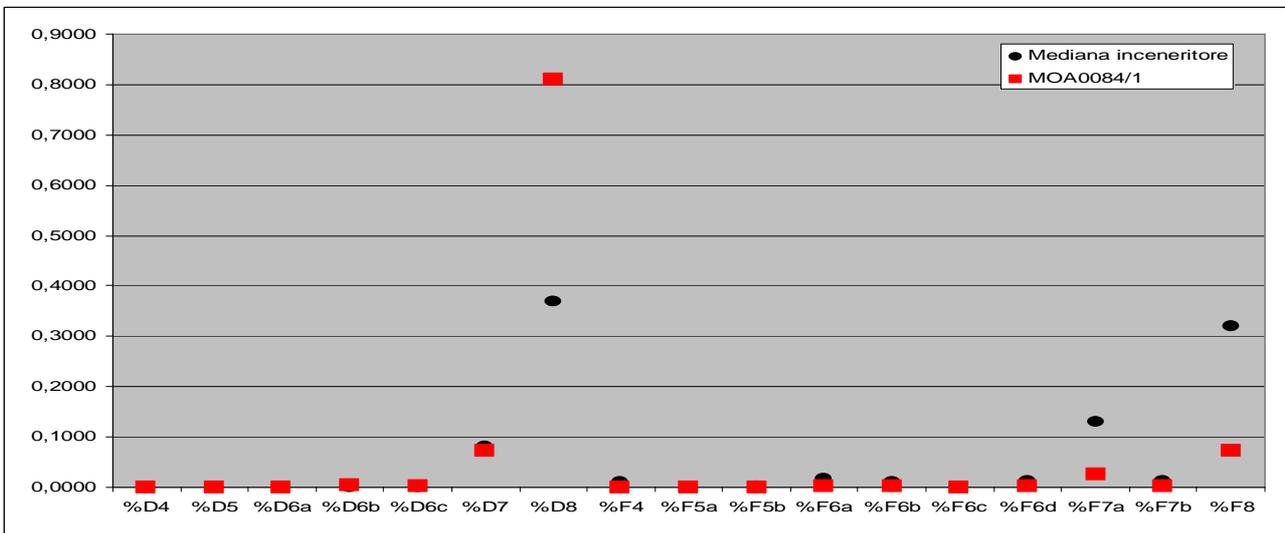
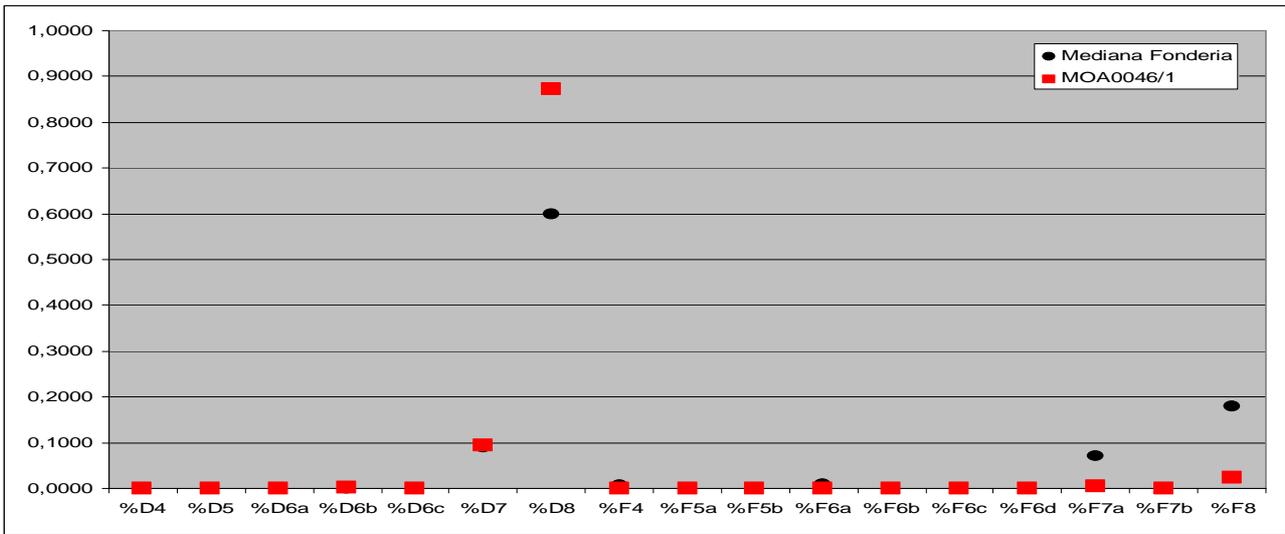


Fig. D15: Confronto tra le concentrazioni relative dei diversi congeneri di 3 osservazioni anomale e la popolazione di riferimento.

### *Fingerprinting – Descrizione di alcuni casi particolari*

Confrontando le concentrazioni relative dei diversi congeneri di 3 osservazioni anomale in termini sia di tossicità equivalente che per la presenza relativa dei diversi congeneri (*fingerprint*) rispetto alla popolazione di riferimento (fig. D15), il campione MO01A0046 raccolto nei pressi di una fonderia a Montebelluna mostra, rispetto alla popolazione di riferimento, una concentrazione di D8 nettamente superiore, concentrazione di D7 simile mentre tutti gli altri congeneri mostrano percentuali inferiori. La concentrazione del campione in esame espressa in I-TE era elevata (superiore ai 10 ng/kg) e l'area è stata oggetto di un successivo approfondimento.

Andamento simile mostra anche il campione (MO01A0084) raccolto nei pressi dell'inceneritore di Ca' del Bue che ha una concentrazione in diossine espressa in I-TE pari a 8,8 ng/kg dovuta in particolar modo a concentrazioni molto elevate di D8 rispetto alla popolazione di riferimento.

L'ultimo campione preso in considerazione (MO01A0114) è stato raccolto in area agricola in comune di Arre (PD) dove, a differenza degli altri visti in precedenza, le D8 presentano una concentrazione relativa molto più bassa rispetto ai suoli agricoli mentre molti congeneri poco cloro-sostituiti, che spesso hanno tossicità equivalenti più elevate, sono presenti in concentrazioni più elevate. La concentrazione totale in diossine è pari a 7,1 ng/kg I-TE.

### **Soglie di attenzione**

Per una adeguata valutazione ambientale, è importante poter distinguere sul territorio, unicamente sulla base dei valori di concentrazione, una contaminazione dovuta ad una sorgente puntuale da quella legata al carico atmosferico diffuso. Ciò consentirebbe di prevenire il rischio di attribuire ad un sito responsabilità di contaminazione indebite. A tale scopo sono state definite delle soglie di attenzione per i diversi contesti territoriali. Un superamento di questi valori indicherebbe che nel sito investigato possono essere presenti una o più sorgenti puntuali di contaminazione o la sovrapposizione di più contaminazioni diffuse.

Le soglie possono ragionevolmente essere fatte coincidere con il 95° percentile dei dati osservati nelle diverse popolazioni, tenendo conto delle loro distribuzioni di frequenza. Ordinando i dati dalle concentrazioni più basse a quelle più alte, i valori aumentano con gradualità, mentre all'estremo della distribuzione si osservano concentrazioni anomale e la curva mostra un punto di inflessione.

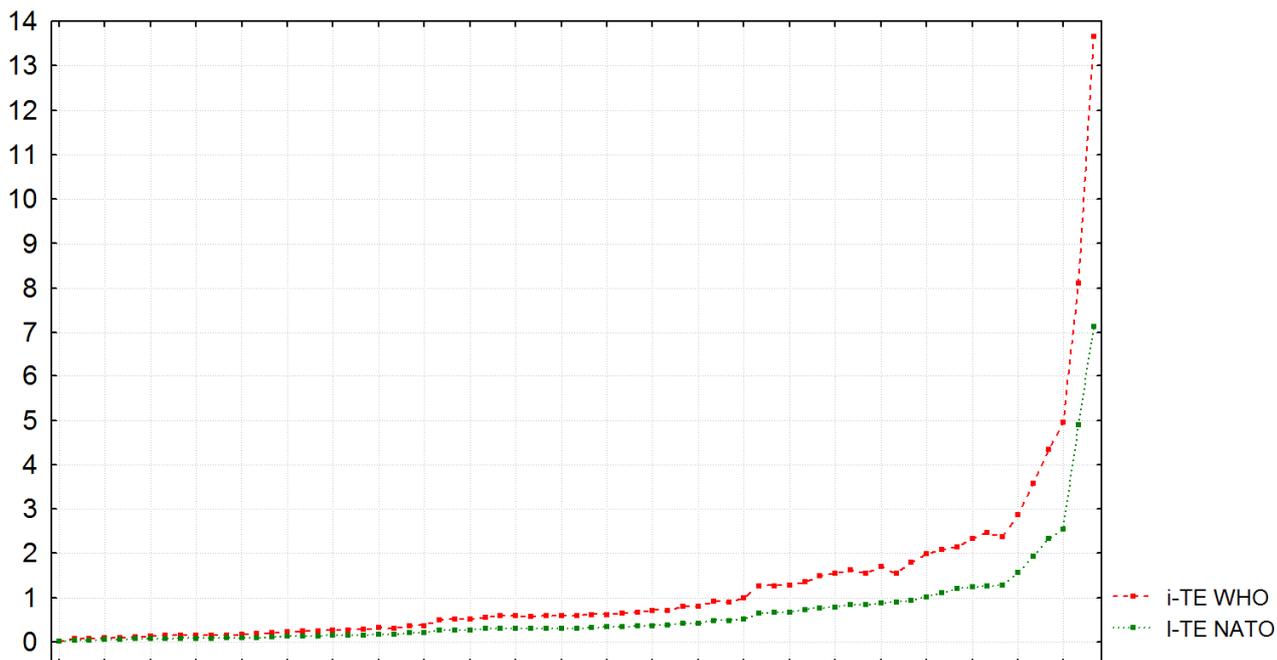


Fig. D16.: Distribuzione cumulativa di frequenza della concentrazione di diossine e furani nei campioni di suoli agricoli espressa in tossicità equivalente ng/kg I-TE (linea puntinata verde) e WHO-TEQ (linea tratteggiata rossa).

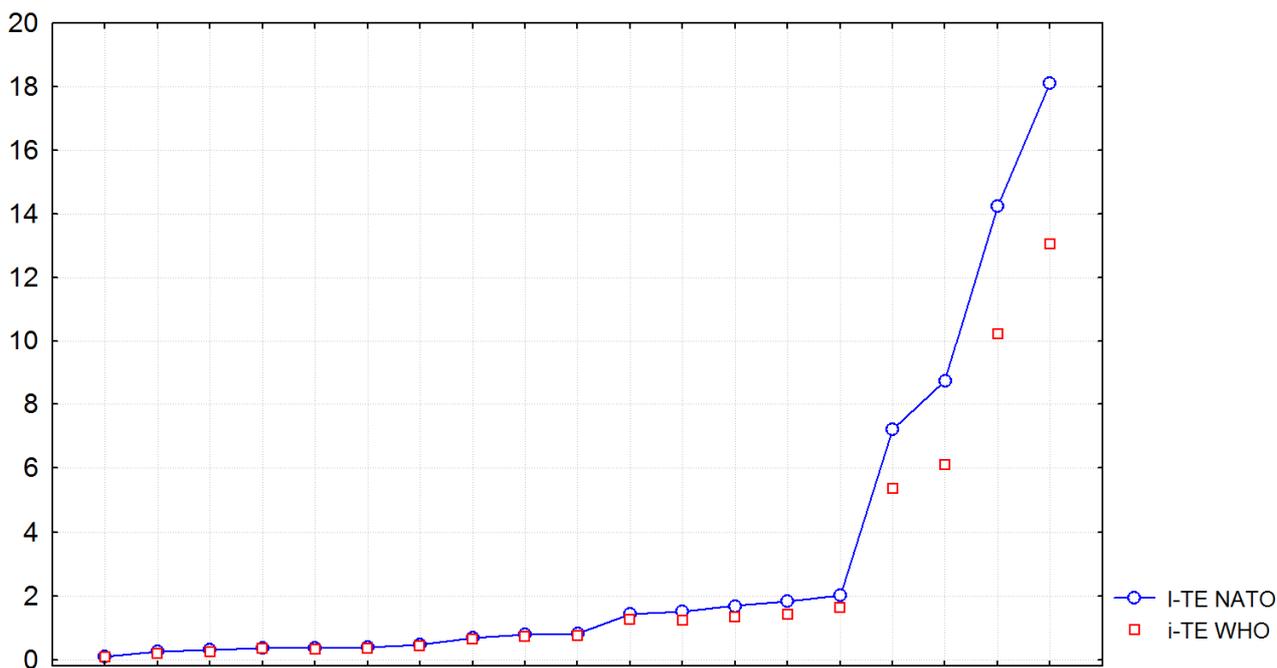


Fig. D17.: Distribuzione cumulativa di frequenza della concentrazione di diossine e furani nei campioni di suoli in prossimità di fonderie espressa in tossicità equivalente ng/kg I-TE (linea continua blu) e WHO-TEQ (linea tratteggiata rossa).

Tali soglie non sono riferibili a valori limite di rischio per la salute umana o per l'ambiente, ma rappresentano un valore di riferimento al di sopra del quale è utile procedere con alcuni approfondimenti.

La soglia di attenzione per i suoli agricoli, è pari a 2,54 ng/kg I-TE ma si riduce a 1,13 dopo l'eliminazione degli outliers riconosciuti con metodo grafico attraverso i box-plot; tale valore corrisponde esattamente al punto di inflessione identificato dalla curva cumulativa di frequenza riportata in figura D16.

Anche per i suoli campionati in prossimità di fonderie il punto di inflessione della curva cumulata di frequenza (2 ng/kg I-TE; fig. D17) è simile al valore del 95° percentile (1,9 ng/kg I-TE) previa eliminazione degli outliers (2 superiori) mentre senza tale rimozione il valore risulterebbe significativamente superiore e pari a 9,9 ng/kg I-TE.

Tab. D6: Soglie di attenzione (ng/kg I-TE) per le diverse popolazioni.

Suoli agricoli	1,1
Suoli in prossimità di fonderie	1,9
Suoli urbani	3,1
Suoli in prossimità di inceneritori	3,8

Per quanto riguarda i suoli di aree urbane e in prossimità di inceneritori la costruzione della curva cumulativa di frequenza è poco significativa a causa dell'esiguo numero di dati mentre il 95° percentile dei primi è pari a 3,1 ng/kg mentre per i secondi (inceneritore) è pari a 6,8 e 3,8 senza e con eliminazione di un outlier.

In base a quanto discusso sopra nella tabella D6 sono proposte le soglie di attenzione per alcuni tipologie di suoli.

### **Suoli dell'area prealpina e montana**

Questi suoli meritano una trattazione distinta in quanto le concentrazioni osservate sono tra le più elevate dell'intero dataset sebbene sia evidentemente minimo l'impatto diretto della attività antropiche. Altro aspetto peculiare di questi suoli è la mancanza del rimaneggiamento dovuto alle lavorazioni che ha come conseguenza la presenza in superficie di orizzonti, in genere dello spessore di pochi centimetri, completamente costituiti da sostanza organica (humus).

In quest'area sono disponibili 12 dati da 8 diversi siti alcuni posti in aree particolarmente incontaminate all'interno di aree montuose poco frequentate e lontane da fonti di pressione. Sono frequenti concentrazioni incluse nell'intervallo tra 2 e 7 ng/kg I-TE, tra le più elevate riscontrate nell'ambito del progetto.

Il primo aspetto singolare è dato dalla concentrazione di diossine negli orizzonti organici di superficie: i tre dati disponibili danno degli esiti completamente diversi passando da concentrazioni significative (2,3 e 4,6 ng/kg I-TE) a valori molto bassi (0,2 ng/kg I-TE). Il motivo è probabilmente da ricercare nella diversa dinamica degli humus forestali presenti nei diversi siti: questi orizzonti infatti possono essere costituiti da resti di foglie più o meno recenti (uno o due anni) o al contrario da residui maggiormente alterati che persistono sulla superficie del suolo per tempi maggiori, anche qualche decina di anni, quindi accumulando deposizioni atmosferiche di più stagioni. Altro aspetto interessante è dato dalle concentrazioni in diossine nei primi orizzonti minerali che risultano più elevate del corrispondente orizzonte organico; anche in questo caso l'aspetto temporale è importante in quanto gli orizzonti minerali risultano essere molto più stabili rispetto agli orizzonti organici sebbene i primi abbiano una maggiore affinità per la maggior parte dei contaminanti organici persistenti, diossine incluse. Da tener presente che tale andamento potrebbe anche essere imputabile a una riduzione degli apporti negli ultimi decenni rispetto agli anni precedenti e quindi ad una diminuzione del livello di

contaminazione diffusa. È probabile che i due fenomeni agiscano in contemporanea ma risulta molto difficile quantificare il peso di ciascuno.

Dove sono disponibili dati a profondità diverse, negli orizzonti minerali, si osserva una forte riduzione delle concentrazioni in diossine all'aumentare della profondità anche se l'aumento è dell'ordine dei pochi centimetri: i due siti disponibili mostrano valori tra 5 e 6 ng/kg nei primi 3 cm di suolo che si riducono a 1-3 nei 5-6 cm sottostanti.

Da dati disponibili in bibliografia relativi al progetto Monarpop (Offenthaler et al., 2007 e 2009) risulta che la catena alpina costituisce una barriera per il trasporto atmosferico a lunga distanza di questi inquinanti e questo è parzialmente confermato dai dati qui riportati in quanto le concentrazioni maggiori sono state rilevate nell'area prealpina, quindi prossime all'area di pianura dove sono presenti le principali sorgenti; tale concentrazione si riduce addentrando in area propriamente alpina, seppure con qualche eccezione.

## POLICLOROBIFENILI

I policlorobifenili (PCB) costituiscono una famiglia di composti aromatici clorurati rappresentati da 209 congeneri, che hanno un bifenile come struttura base e differiscono per il suo grado di clorurazione e per la posizione degli atomi di cloro (Figura P1). Si tratta di molecole sintetizzate all'inizio del secolo scorso e prodotte commercialmente fin dal 1930; sono sostanze chimiche largamente prodotte tramite processi industriali per le loro particolari proprietà chimico-fisiche. In relazione al loro contenuto in cloro e al processo di produzione sono stati venduti sotto forma di miscele tecniche con diversi nomi commerciali: Aroclor, Pyranol, Pyroclor (USA), Phenochlor, Pyralene (Francia), Clophen, Elaol (Germania), Kanechlor, Santotherm (Giappone), Fenchlor, Apirolio (Italia), Sovol (URSS), ecc. Per esempio Aroclor è il nome commerciale statunitense di una miscela con diversi congeneri: Aroclor 1260 indica presenza di un bifenile (12=atomi di carbonio) e 60 è la % di cloro nella miscela).

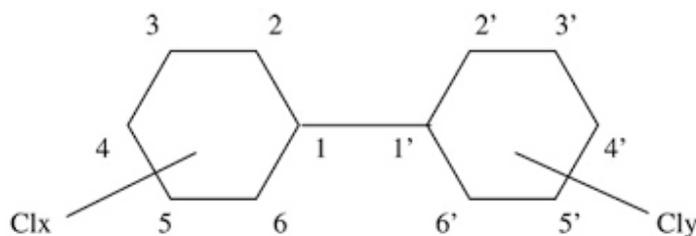


Fig. P1: Formula di struttura dei PCB. I numeri dal 2 al 6 indicano i possibili sostituenti clorurati. Le posizioni 2, 2', 6 e 6' libere caratterizzano i DL-PCB in quanto determinano una struttura chimica simile a quella delle diossine.

I PCB sono composti chimici molto stabili, resistenti ad acidi e alcali e alla fotodegradazione, non sono ossidabili, non attaccano i metalli, sono caratterizzati da solubilità bassa in acqua ( $1,0 \times 10^{-7} - 1,0 \times 10^{-5}$  mg/L) ed elevata nei grassi e solventi organici (log Kow 4,3 – 8,3). Non sono infiammabili, evaporano a temperature superiori a 300°C e si decompongono solo oltre 800-1000°C. Sono poco volatili, hanno bassa costante dielettrica, densità maggiore dell'acqua, elevata lipoaffinità, elevata persistenza ambientale ed elevata tendenza al bioaccumulo (UNEP, 2003).

Prima che nel 1985 ne fossero vietati il commercio e l'uso, i PCB erano generalmente utilizzati in due tipologie d'applicazione:

- nei sistemi chiusi come ad esempio fluidi dielettrici in apparecchiature elettriche (principalmente trasformatori); in questo caso le principali vie di contaminazione ambientale sono riconducibili a perdite, incendi, scarichi illeciti e smaltimento inadeguato;
- nei sistemi aperti come additivi per antiparassitari, ritardanti di fiamma, isolanti, vernici, ecc.; tra questi usi le principali fonti di contaminazione ambientale sono le discariche, la migrazione di particelle e l'emissione in atmosfera a seguito di evaporazione.

Oltre ai rilasci dagli utilizzi precedenti i PCB possono essere prodotti da processi termici al pari di PCDD e PCDF; la formazione di PCB come sottoprodotto è possibile in ogni processo chimico che coinvolga cloro e carbonio organico, in particolare combustioni di oli e incenerimento di rifiuti, oppure in caso di combustione incompleta di sostanze contenenti i PCB stessi.

La forte resistenza all'azione degradativa di agenti chimici e biologici, nonché il loro uso indiscriminato nel recente passato, hanno reso i PCB pressoché ubiquitari.

Come i PCDD e i PCDF, anche i PCB sono stati inclusi nella Convenzione di Stoccolma sui POP (UNEP, 2001) e nel Protocollo sui POP all'interno della Convenzione sull'inquinamento atmosferico transfrontaliero (UNECE, 1998).

In funzione della posizione degli atomi di cloro i 209 congeneri del gruppo dei PCB possono essere distinti in tre grandi gruppi caratterizzati da un grado di tossicità decrescente: i non-orto-sostituiti (o coplanari) caratterizzati dalle quattro posizioni orto (2, 2', 6, 6') libere, i mono-orto-sostituiti e i di-orto-sostituiti. I 12 congeneri non-orto- e mono-orto-sostituiti risultano approssimativamente stereoisomeri della 2,3,7,8-TCDD di cui presentano proprietà tossicologiche simili e sono pertanto definiti PCB diossino-simili (DL-PCB). Per questo motivo, in alcune norme, per valutare la tossicità complessiva di un campione, essi vengono "sommati" alle diossine. Tutti gli altri sono definiti PCB non diossino-simili (NDL-PC).

Dei 209 congeneri solo 31 (i 12 DL più altri 19) vengono solitamente quantificati in quanto ritenuti più presenti e significativi in chiave ambientale e sanitaria.

Tutti i composti organici depositi al suolo sono soggetti a degradazione per opera di processi sia biotici che abiotici. I primi sono indotti dai microorganismi presenti nel suolo mentre i processi abiotici includono reazioni fotochimiche e volatilizzazione dal suolo. Entrambi i processi sono condizionati da diversi fattori ma in particolare dalla presenza di sostanza organica nel suolo che adsorbendo i PCB li sottrae all'alterazione. In linea di massima quindi un aumento di sostanza organica porta a una riduzione dei tassi di degradazione. Stimare un tempo di emi-vita per i PCB risulta quindi alquanto complesso in quanto diversi gradi di clorazione determinano tempi di degradazione diversi. In linea di massima si parla di un'emi-vita dell'ordine dei 10 anni (3229 giorni) con differenze dovute al tipo di composto e alle condizioni al suolo.

Nell'uomo gli effetti di esposizioni acute a elevati livelli di PCB sono ben documentati per via della presenza di due incidenti caratterizzati dal consumo di olio di riso contaminato con PCB avvenuti rispettivamente in Giappone nel 1969 e a Taiwan nel 1979. Segni e sintomi rilevati sono stati: ipersecrezione ghiandolare, pigmentazione delle unghie, occasionale comparsa di affaticamento, nausea e vomito, ipercheratosi e iperpigmentazione cutanea, eruzioni acneiformi. Nei bambini nati da madri esposte presentavano iperpigmentazione, ritardo nello sviluppo fetale, sviluppo cognitivo deficitario fino al settimo anno di età, disordini comportamentali e iperattività. Studi condotti sull'animale indicano che gli effetti si manifestano principalmente per esposizioni croniche e includono: effetti avversi a livello epatico, dermico, a livello del sistema immunitario, riproduttore gastrointestinale ed endocrino (UNEP, 2016).

La IARC ha classificato i PCB come probabili cancerogeni per l'uomo (gruppo 2A).

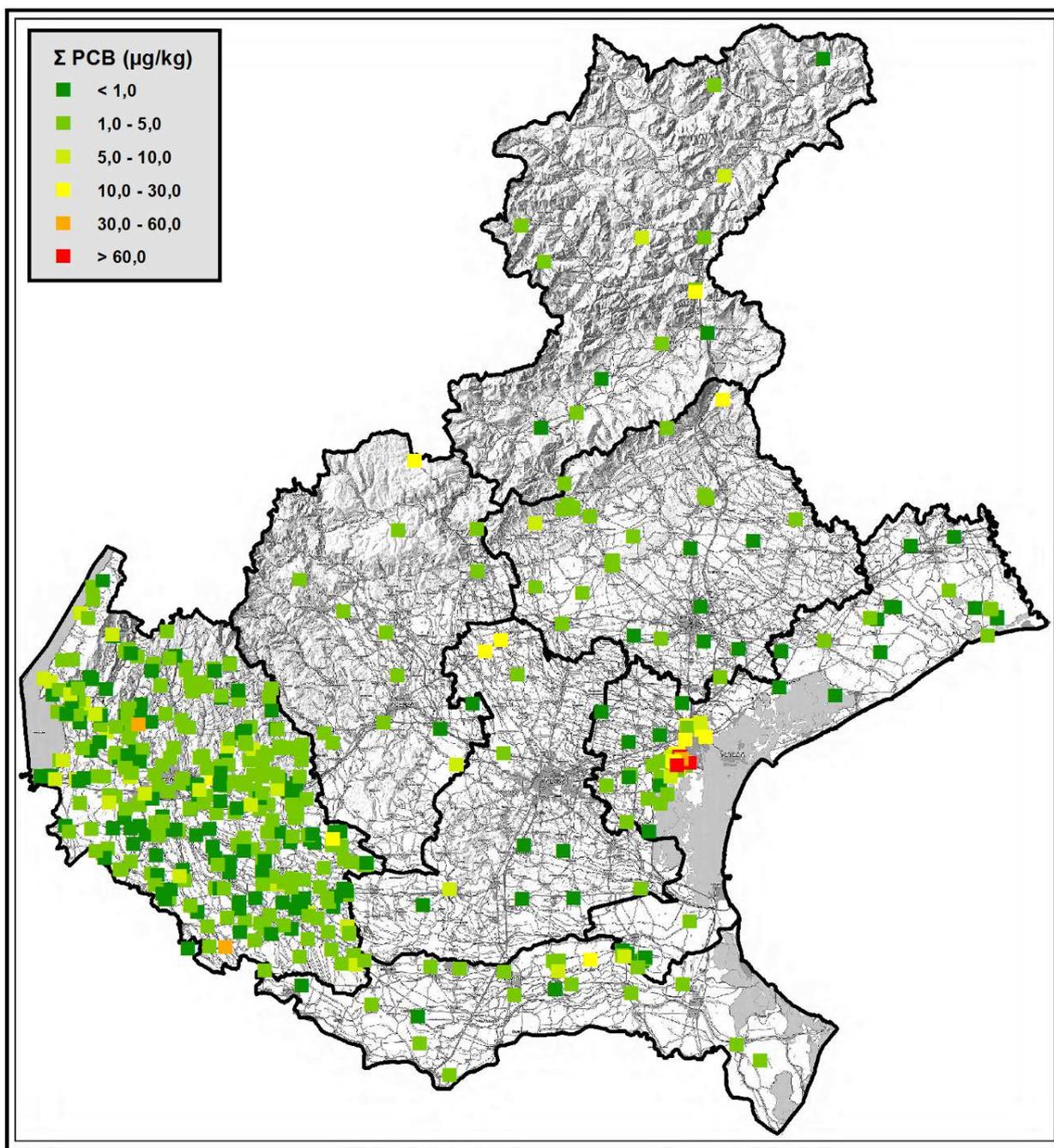


Fig. P2: Contenuto in PCB nei suoli del Veneto ( $\mu\text{g}/\text{kg}$ ).

Il D.Lgs. 152/2006 (Allegato 5, Parte IV, Titolo V, Tabella 1) stabilisce un limite per i PCB nel suolo pari a 0,06 mg/kg (60  $\mu\text{g}/\text{kg}$ ) per le aree residenziali e 5 mg/kg per le aree commerciali e industriali. Tale limite è riferito alla sommatoria dei PCB ma non precisa quali congeneri debbano essere ricercati per la verifica della conformità a tale limite. Una possibile indicazione a riguardo potrebbe essere desunta, nello stesso Decreto, in relazione agli accertamenti previsti per le acque superficiali (Parte Terza, Allegato 1, Tabella 1.B.11): il gruppo di PCB individuati comprende i congeneri cosiddetti "indicatori" (PCB 28, 52, 101, 138, 153, e 180), tutti con attività non-diossino-simile (NDL-PCB), e alcuni congeneri con attività diossino-simile (DL-PCB). Le normative che

precedono il D.Lgs. 152/2006, in particolare i D.M. 471/1999 e 367/2003, propongono eventualmente un gruppo di congeneri di PCB più articolato ma ancora costituito di congeneri NDL e DL. Rimane il fatto che l'attuale normativa non dà indicazioni precise su quali congeneri debba focalizzarsi l'azione di monitoraggio e/o di controllo ambientali e sembra ignorare l'esistenza di un limite in unità TEQ cui i DL-PCB dovrebbero essere riferiti congiuntamente a PCDD+PCDF. La tendenza nel settore della sicurezza alimentare e nel biomonitoraggio è quella di trattare separatamente i DL-PCB e i NDL-PCB a causa delle caratteristiche tossicologiche sensibilmente diverse. In tal senso, anche in campo ambientale sembrerebbe sensato effettuare la valutazione e la gestione del rischio dei DL-PCB congiuntamente a PCDD/PCDF utilizzando la scala WHO-TEQ (Van den Berg et al., 1998) o la sua revisione del 2005 (Van den Berg et al., 2006) per la conversione delle concentrazioni analitiche in unità analitico-tossicologiche.

Alla luce di quanto precedentemente detto, sarebbe auspicabile un limite normativo espresso non come PCB, ma più precisamente in termini di NDL-PCB, individuando quali tra i 197 congeneri debbano essere considerati per la verifica del rispetto del limite. La scelta del numero dei congeneri NDL (16 o 17, come normalmente ricercati dai laboratori ufficiali ambientali, o più) è alquanto arbitraria, in quanto essa deve essere necessariamente correlata al riferimento normativo pertinente. Nel presente lavoro sono stati analizzati come DL-PCB i seguenti: 77, 81, 105, 114, 118, 123, 126, 156, 157, 167, 169 e 189 mentre come NDL-PCB i seguenti: 28, 52, 95, 99, 101, 110, 128, 138, 146, 149, 151, 153, 170, 177, 180, 183, 187, 194 e 209.

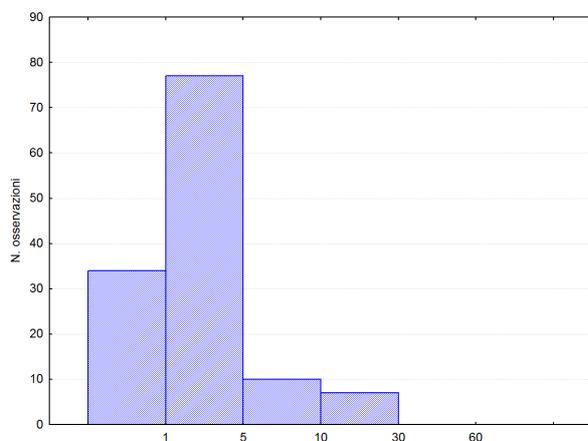


Fig. P3: Classi di frequenza della concentrazione di PCB (sommatoria in µg/kg) per l'intera popolazione.

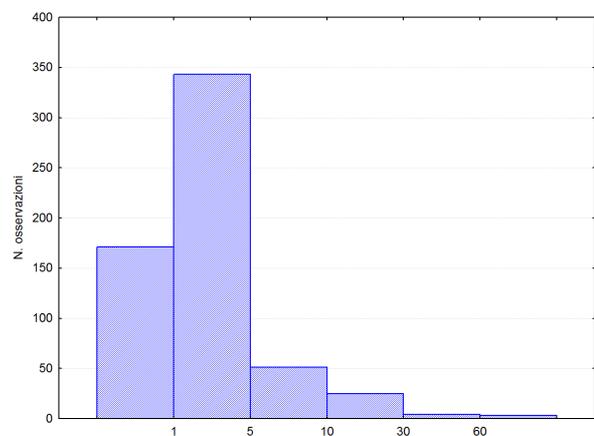


Fig. P4: Classi di frequenza della concentrazione di PCB (sommatoria in µg/kg) per i siti campionati e analizzati nel progetto di monitoraggio.

## Presentazione dei risultati

I dati disponibili per il territorio del Veneto sono attualmente 597, provenienti da 574 siti di cui 388 nella sola provincia di Verona (fig. P2). Sono disponibili anche 23 dati di campioni profondi.

All'interno del progetto di monitoraggio sono 113 i siti campionati per un totale di 128 campioni analizzati, comprensivi di 15 campioni profondi. La distribuzione territoriale dei nuovi dati ha permesso di coprire in maniera omogenea l'intero territorio regionale. In precedenza erano disponibili dati solo per alcuni ambiti

regionali tra cui la Provincia di Verona, per la quale era stato condotto un lavoro specifico da parte del DAP di Verona nel triennio 2001-2003, e la zona di Porto Marghera.

Tab. P1: Principali parametri statistici, ricavati dall'intero dataset disponibile, per i PCB ( $\mu\text{g}/\text{kg}$ ).

DATA-SET	N Validi	Media	Mediana	Minimo	Inferiore Quartile	Superiore Quartile	Percentile 90°	Percentile 95°	Massimo
PCB-77	207	0,02	0,00	0,00	0,00	0,01	0,03	0,06	1,15
PCB-81	207	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01	0,44
PCB-105	207	0,15	0,04	0,00	0,02	0,11	0,24	0,39	10,10
PCB-114	207	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01	0,02	0,78
PCB-118	207	0,34	0,09	0,00	0,05	0,24	0,52	0,77	27,70
PCB-123	207	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01	0,02	0,21
PCB-126	207	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01	0,02	0,30
PCB-156	207	0,12	0,03	0,00	0,01	0,06	0,15	0,21	11,40
PCB-157	207	0,02	0,00	0,00	0,00	0,02	0,03	0,05	1,29
PCB-167	198	0,06	0,01	0,00	0,00	0,04	0,08	0,11	5,29
PCB-169	207	0,13	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01	8,45
PCB-189	207	0,02	0,00	0,00	0,00	0,01	0,03	0,03	2,37
PCB WHO-TEQ	207	4,49	0,02	0,00	0,00	0,36	1,75	5,09	254,94
PCB-28	207	0,10	0,05	0,00	0,02	0,07	0,13	0,23	6,37
PCB-52	207	0,13	0,03	0,00	0,02	0,06	0,14	0,20	13,60
PCB-95	164	0,07	0,04	0,00	0,02	0,07	0,11	0,20	2,05
PCB-99	207	0,10	0,03	0,00	0,01	0,07	0,13	0,22	7,05
PCB-101	164	0,13	0,07	0,00	0,03	0,12	0,23	0,39	4,11
PCB-110	207	0,32	0,08	0,00	0,04	0,17	0,37	0,50	29,50
PCB-128	194	0,19	0,05	0,00	0,03	0,13	0,26	0,39	14,70
PCB-138	207	1,54	0,23	0,00	0,12	0,54	1,49	2,01	189,00
PCB-146	162	0,08	0,03	0,00	0,02	0,07	0,13	0,22	3,47
PCB-149	198	1,09	0,12	0,00	0,05	0,23	0,75	1,23	140,00
PCB-151	207	0,34	0,03	0,00	0,02	0,07	0,22	0,36	46,10
PCB-153	207	1,62	0,29	0,00	0,14	0,62	1,43	2,16	192,00
PCB-170	207	0,60	0,09	0,00	0,04	0,22	0,48	0,87	63,10
PCB-177	198	0,18	0,03	0,00	0,02	0,09	0,19	0,33	13,30
PCB-180	207	1,42	0,16	0,00	0,08	0,41	1,06	1,80	151,00
PCB-183	207	0,24	0,03	0,00	0,02	0,08	0,21	0,37	25,20
PCB-187	207	0,62	0,09	0,00	0,04	0,20	0,52	0,83	60,80
PCB-194	174	0,42	0,06	0,00	0,02	0,14	0,30	0,57	26,70
PCB-209	174	0,41	0,10	0,00	0,06	0,23	0,63	1,07	21,90
$\Sigma$ PCB	597	6,27	1,70	0,00	0,92	3,40	6,10	10,52	1607,04

Per molti dei dati derivanti da indagini realizzate prima dell'inizio del progetto si dispone solo della sommatoria e non dei singoli congeneri. Tale parametro è comunque quello di riferimento per il rispetto dei limiti normativi. I valori superiori ai limiti del D. Lgs. 152/2006 per le aree residenziali ( $60 \mu\text{g}/\text{kg}$ ) sono solamente tre, localizzati tutti nell'intorno di Porto Marghera, pari a 92, 242 e  $1607 \mu\text{g}/\text{kg}$ ; il 5% dei dati, corrispondente a 32 campioni, presentano concentrazioni maggiore di  $10 \mu\text{g}/\text{kg}$ ; di questi, 20 ricadono ancora nell'area di Porto Marghera. L'86% dei dati ha invece concentrazione inferiore a  $5 \mu\text{g}/\text{kg}$ .

### Definizione dei livelli di riferimento

La sommatoria presenta una media pari a  $6,27 \mu\text{g}/\text{kg}$  e una mediana di  $1,70 \mu\text{g}/\text{kg}$  mentre il 95° percentile è pari a 10,52 e quindi ben lontano dal limite di legge di  $60 \mu\text{g}/\text{kg}$ .

Tab. P2: Principali parametri statistici per i PCB ( $\mu\text{g}/\text{kg}$ ), ricavati dall'elaborazione dei soli siti campionati e analizzati nel progetto di monitoraggio.

MO01	N Validi	Media	Mediana	Minimo	Inferiore Quartile	Superiore Quartile	Percentile 90,00000	Percentile 95,00000	Massimo
PCB-77	128	0,01	0,01	0,00	0,00	0,01	0,03	0,04	0,13
PCB-81	128	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01	0,02
PCB-105	128	0,08	0,05	0,00	0,02	0,11	0,24	0,30	0,51
PCB-114	128	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01	0,02	0,02
PCB-118	128	0,18	0,09	0,00	0,05	0,25	0,51	0,68	1,16
PCB-123	128	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01	0,02	0,02	0,04
PCB-126	128	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01	0,01	0,03
PCB-156	128	0,05	0,03	0,00	0,01	0,06	0,11	0,19	0,28
PCB-157	128	0,01	0,01	0,00	0,00	0,02	0,03	0,05	0,08
PCB-167	128	0,02	0,01	0,00	0,01	0,03	0,06	0,09	0,13
PCB-169	128	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,03
PCB-189	128	0,01	0,00	0,00	0,00	0,01	0,02	0,02	0,04
PCB WHO-TEQ	128	0,28	0,01	0,00	0,00	0,31	0,84	1,34	3,18
PCB-28	128	0,06	0,05	0,01	0,04	0,07	0,11	0,14	0,34
PCB-52	128	0,05	0,03	0,00	0,02	0,05	0,09	0,15	0,36
PCB-95	128	0,06	0,04	0,00	0,02	0,07	0,14	0,21	0,63
PCB-99	128	0,06	0,03	0,00	0,01	0,06	0,12	0,20	0,67
PCB-101	128	0,12	0,08	0,00	0,03	0,12	0,25	0,48	0,86
PCB-110	128	0,14	0,08	0,00	0,04	0,15	0,34	0,45	1,24
PCB-128	128	0,09	0,04	0,00	0,03	0,12	0,23	0,29	0,56
PCB-138	128	0,37	0,21	0,03	0,11	0,48	0,89	1,30	1,84
PCB-146	128	0,06	0,04	0,00	0,02	0,08	0,15	0,20	0,40
PCB-149	128	0,17	0,10	0,00	0,05	0,17	0,44	0,61	1,36
PCB-151	128	0,05	0,03	0,00	0,01	0,05	0,11	0,18	0,39
PCB-153	128	0,43	0,26	0,04	0,14	0,52	0,91	1,51	2,41
PCB-170	128	0,14	0,08	0,00	0,04	0,19	0,36	0,46	0,73
PCB-177	128	0,06	0,04	0,00	0,02	0,08	0,14	0,20	0,35
PCB-180	128	0,27	0,16	0,02	0,08	0,34	0,64	0,90	1,47
PCB-183	128	0,07	0,03	0,00	0,02	0,06	0,16	0,27	1,00
PCB-187	128	0,13	0,08	0,00	0,04	0,18	0,32	0,52	0,80
PCB-194	128	0,08	0,04	0,00	0,02	0,11	0,22	0,30	0,54
PCB-209	128	0,11	0,08	0,00	0,05	0,13	0,22	0,32	1,07
$\Sigma$ PCB	128	2,90	1,72	0,33	0,96	3,85	5,97	10,01	16,09

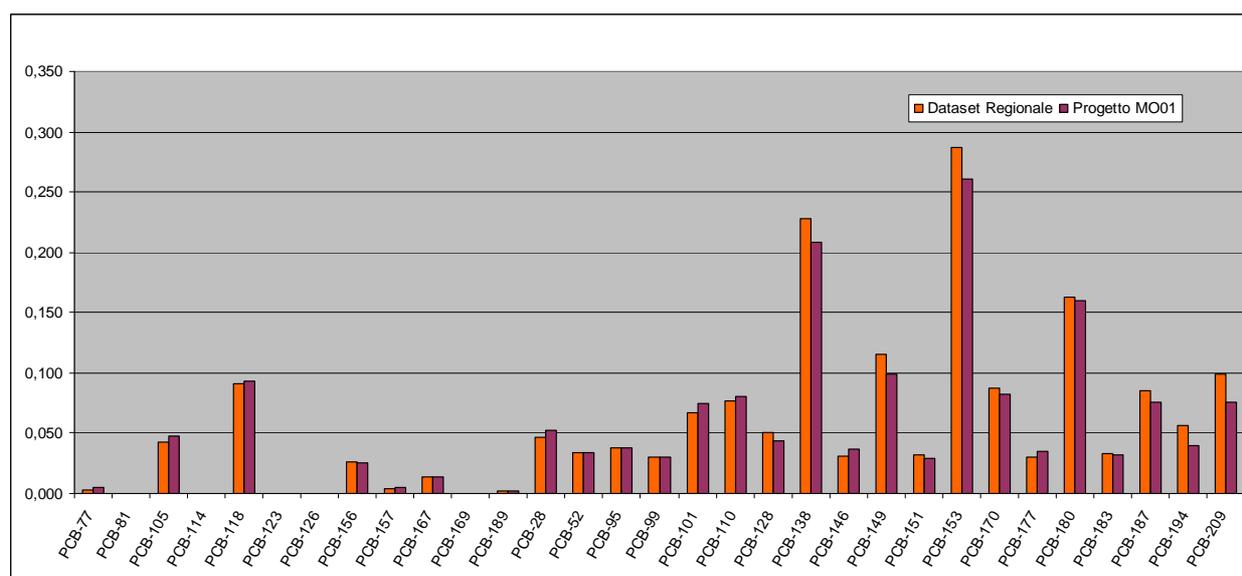


Fig. P5: Concentrazione mediana dei diversi congeneri di PCB (in  $\mu\text{g}/\text{kg}$ ) nell'ambito del progetto e per l'intero dataset regionale.

Analizzando i risultati dei dati riferiti ai 128 campioni del monitoraggio non si osservano invece superamenti del limite dei 60 µg/kg; la distribuzione dei dati è simile a quella osservata per l'intero dataset con una netta prevalenza dei campioni con concentrazioni inferiori a 5 µg/kg; il valore massimo riscontrato è pari a 16 µg/kg in un campione di suolo superficiale (0-3 cm) raccolto in Altipiano di Asiago sotto vegetazione naturale (bosco di conifere).

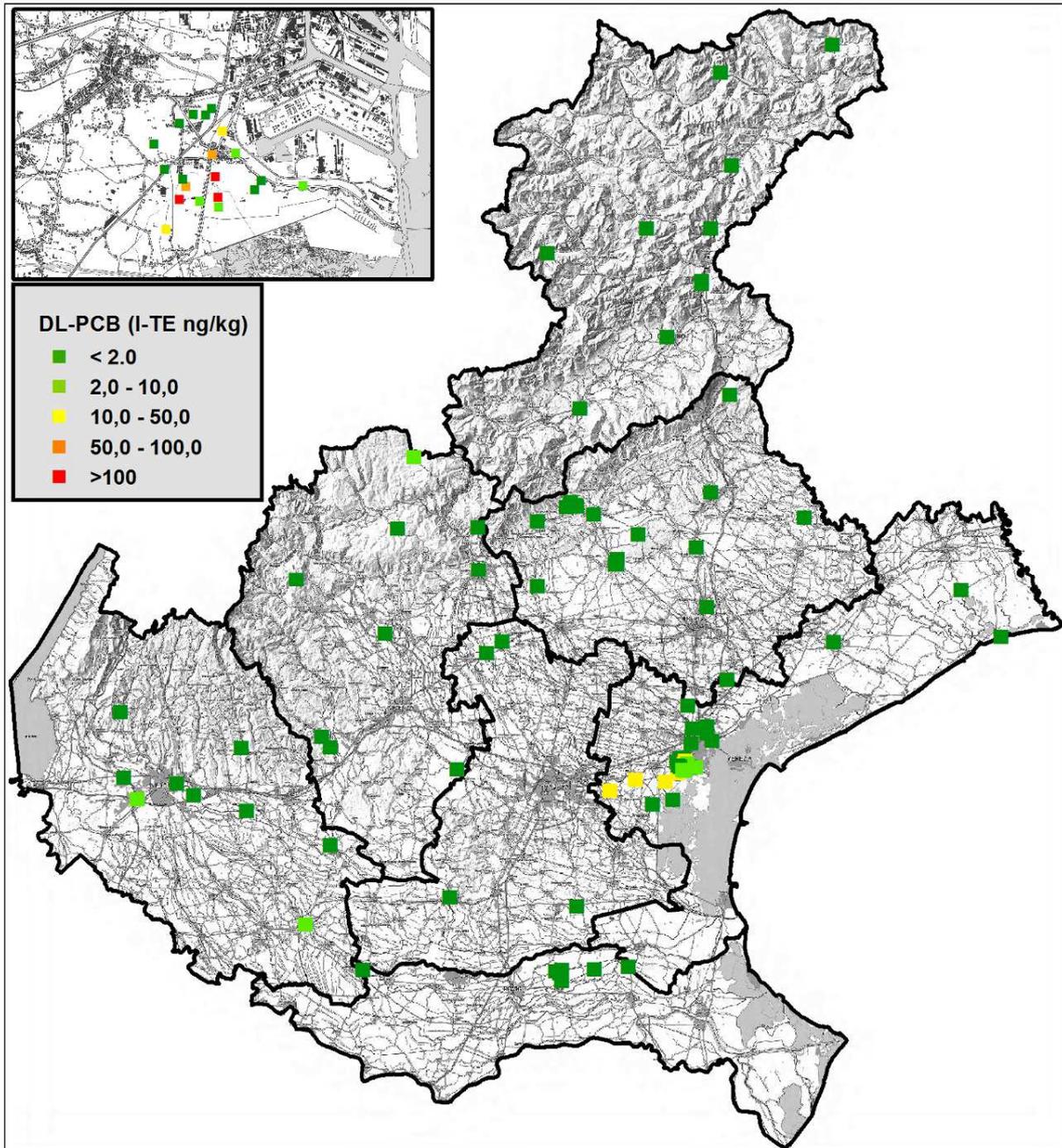


Fig. P6: Contenuto in PCB dioxine-like, espressi in tossicità equivalente (ng/kg WHO-TEQ). In alto a sinistra uno zoom sull'area di Porto Marghera

Solo altri 6 campioni presentano valori di PCB totali maggiore a 10 µg/kg: la maggior parte si riferisce a orizzonti superficiali non lavorati, sia in contesti naturali (suoli montani) che urbani (aree a verde urbano), dove l'apporto

deposizionale si è concentrato nei primi centimetri di suolo senza subire processi di diluizione attraverso le lavorazioni meccaniche.

L'area di Porto Marghera, come anche per le diossine, presenta valori anomali rispetto al resto della regione, con una maggior frequenza di valori superiori a 10 µg/kg, da ricondurre molto probabilmente alla vicinanza alle fonti di emissione e quindi ai maggiori apporti da deposizione atmosferica o a riporti di materiale contaminato. Le considerazioni su tale area sono riportate in un paragrafo di approfondimento a fine capitolo.

Per quanto riguarda la suddivisione dei PCB nei diversi congeneri, dalla lettura delle tabelle P1 e P2 e della figura P5, si osserva che i congeneri più frequenti sono nell'ordine i PCB-153 (mediana 0,29 µg/kg), i PCB-138 (0,23 µg/kg), i PCB-180 (0,16 µg/kg), e i PCB-149 (0,10 µg/kg); tra i DL-PCB sono invece i PCB-118 (mediana 0,09 µg/kg), i PCB-105 (0,05 µg/kg) e i PCB-156 (0,03 µg/kg). È evidente che le concentrazioni dei DL-PCB sono nettamente inferiori a quelle dei *non dioxine-like*. Tale distribuzione si riscontra quasi identica anche considerando solo i siti campionati nel progetto di monitoraggio: solo dal confronto dei 95° percentili si riscontrano differenze tra le due popolazioni essendo i dati del dataset regionale condizionati da campionamenti concentrati nelle zone più critiche.

Il contributo in tossicità equivalente dei PCB *dioxine-like*, calcolato secondo le indicazioni dell'OMS nel 2005, risulta tendenzialmente molto contenuto (fig. P6): il 90° percentile della popolazione totale è inferiore ai 2 ng/kg WHO-TE/kg e solo 10 campioni presentano valori superiori a 10 ng WHO-TE/kg di cui 3 maggiori a 100 ng WHO-TE/kg (con valore massimo pari a 254) tutti localizzati nell'area di Porto Marghera (si veda fig. P15). Prendendo in considerazione solo i dati dei 128 campioni raccolti per il progetto i valori più elevati sono pari a 3,18 ng WHO-TE/kg in un campione a verde urbano a Legnago, a 2,71 lungo l'autostrada A4 nel veronese e a 2,67 su un suolo superficiale in Altopiano di Asiago.

Per quanto riguarda le relazioni fra PCB (espresso come sommatoria) e carbonio organico o argilla, sono state elaborate solo per i dati del monitoraggio, dove tali parametri erano disponibili. L'argilla non mostra alcuna correlazione con i PCB mentre una correlazione molto debole è presente con il carbonio organico. La relazione non migliora significativamente nemmeno prendendo in considerazione sottopopolazioni omogenee in termini di pressioni e/o apporti.

### **Distribuzione relativa dei diversi congeneri (fingerprint)**

È stata valutata la distribuzione relativa dei diversi congeneri espressa come percentuale rispetto alla sommatoria totale di PCB; non si sono riscontrati significativi scostamenti tra l'intero dataset (figura P10 - limitatamente ai casi in cui erano disponibili i dati dei congeneri) e i campioni raccolti durante il progetto.

L'attenzione è stata posta quindi nel valutare la variabilità di tali distribuzioni rispetto alle diverse fonti di pressione: la popolazione dei campioni del progetto di monitoraggio (128 campioni) è stata infatti suddivisa in base alla tipologia della fonte di potenziale apporto in: agricolo (60 campioni), aree urbane (11), aree urbane di montagna (2), aree forestali o su pascolo (13), traffico (7), aree industriali (5), fonderie di materiali metallici (19), cementifici o fornaci (6), impianti di incenerimento di rifiuti (3) e impianti a biomassa (2). Le distribuzioni sono state valutate complessivamente e per singoli congeneri.

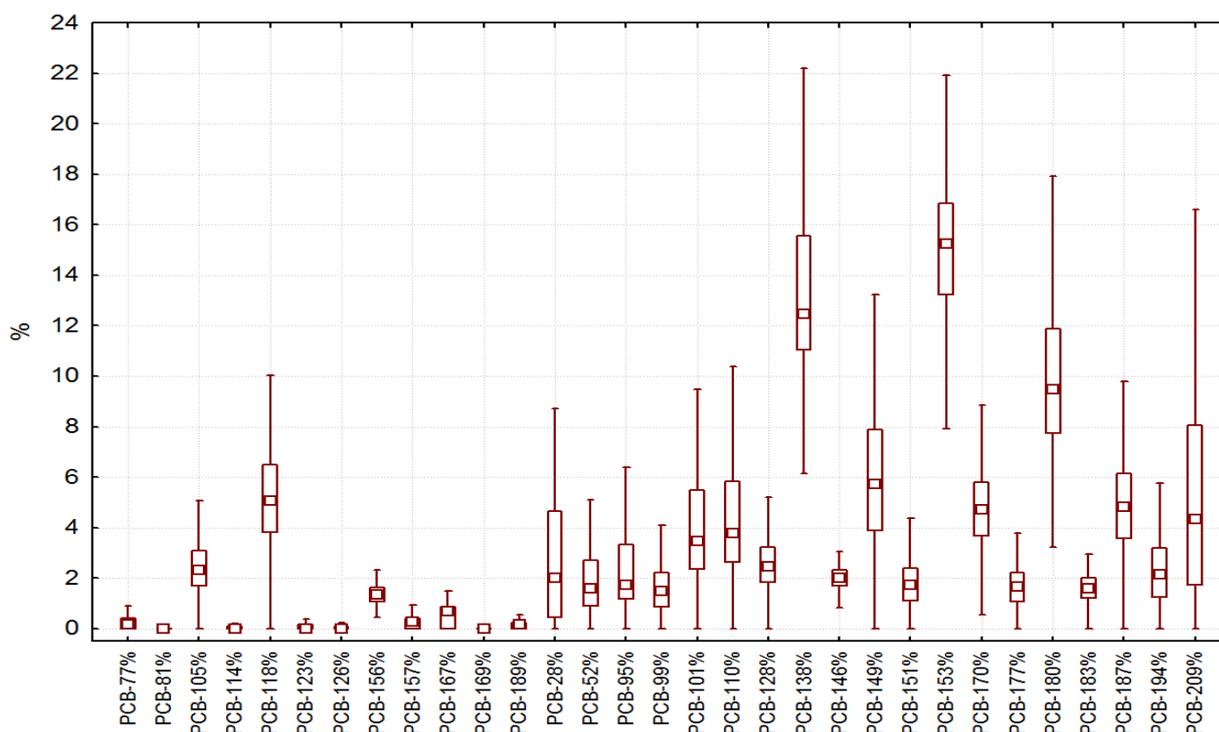


Fig. P7: Box e whiskers plot delle concentrazioni espresse in percentuale rispetto al contenuto totale, dei diversi congeneri, sull'intero dataset (mediana, 25° e 75° percentile e intervallo non outliers).

Mettendo a confronto ogni gruppo con tutti gli altri, e ripetendo il confronto per tutte le possibili combinazioni sono state confrontate le variabilità degli andamenti dei singoli congeneri nel tentativo di caratterizzare l'impatto delle diverse sorgenti. L'analisi è stata condotta utilizzando il test di Kolmogorov-Smirnov per il confronto non parametrico tra due gruppi.

p-value Confronti Multipli (bilaterali); PCB-28% (07BD_inq organici_nd=0rel in pcb_prova.stw)										
Variabile indipendente (gruppo): fonte di pressione										
Test Kruskal-Wallis: H ( 9, N= 128) =48,93435 p =,0000										
Includi condizione: v3='x'										
Dipend.: PCB-28%	agricolo R:83,608	pascolo/bosco R:30,615	traffico R:95,857	industriale R:39,100	fonderia R:52,105	fornace/cem R:60,833	inceneritore R:33,000	urbano R:34,545	biomassa R:52,000	urbano mon R:18,500
agricolo		0,000136	1,000000	0,447543	0,056463	1,000000	0,949718	0,002482	1,000000	0,657517
pascolo/bosco	0,000136		0,007905	1,000000	1,000000	1,000000	1,000000	1,000000	1,000000	1,000000
traffico	1,000000	0,007905		0,403772	0,343741	1,000000	0,632949	0,028329	1,000000	0,418333
industriale	0,447543	1,000000	0,403772		1,000000	1,000000	1,000000	1,000000	1,000000	1,000000
fonderia	0,056463	1,000000	0,343741	1,000000		1,000000	1,000000	1,000000	1,000000	1,000000
fornace/cem	1,000000	1,000000	1,000000	1,000000	1,000000		1,000000	1,000000	1,000000	1,000000
inceneritore	0,949718	1,000000	0,632949	1,000000	1,000000	1,000000		1,000000	1,000000	1,000000
urbano	0,002482	1,000000	0,028329	1,000000	1,000000	1,000000	1,000000		1,000000	1,000000
biomassa	1,000000	1,000000	1,000000	1,000000	1,000000	1,000000	1,000000	1,000000		1,000000
urbano mon	0,657517	1,000000	0,418333	1,000000	1,000000	1,000000	1,000000	1,000000	1,000000	

Fig. P8: esempio dei risultati del test di Kruskal-Wallis che per ciascun congenero (nell'esempio il PCB-28) effettua un confronto multiplo utilizzando i dati suddivisi per fonte di pressione. In rosso vengono evidenziati i confronti che risultano positivi al test.

Tab. P3: Risultati del Test di Kruskal-Wallis; elenco dei confronti che hanno evidenziato differenze significative (X) per almeno 1 congenere.

		PCB-77	PCB-105	PCB-28	PCB-52	PCB-95	PCB-101	PCB-128	PCB-170	PCB-194
agricolo	fonderia		x		x			x	x	x
agricolo	pascolo/bosco	x		x	x					
agricolo	urbano			x	x				x	
agricolo	industriale					x	x			
agricolo	inceneritore								x	
pascolo/bosco	traffico			x						
traffico	urbano			x						

(5 congeneri).

Confrontando la distribuzione assunta dai singoli congeneri suddivisi secondo le diverse fonti di pressione si è cercato invece di valutare quali di essi risultassero più utili ad evidenziare differenze. Anche in questo caso si è utilizzato un test non parametrico, il test di Kruskal-Wallis, che serve per verificare che vari gruppi provengano da una stessa popolazione. Questo metodo è il corrispondente non parametrico dell'analisi di varianza in cui i dati vengono sostituiti dal loro rango, e viene solitamente usato quando, come nel nostro caso, non può essere assunta una distribuzione normale della popolazione. Il test è stato condotto per ciascun congenere (un esempio per PCB-28 è riportato in figura P11) e i risultati sono riassunti nella tabella P3. I congeneri che sono risultati più utili a evidenziare differenze sono stati i PCB-28 (per 4 confronti), il PCB-52 e il PCB-170 (per 3 confronti). I PCB-77, PCB-105, PCB-95, PCB-101, PCB-128 e PCB-194 sono risultati significativi ciascuno per 1 solo confronto mentre i restanti PCB non hanno evidenziato alcuna significatività. Ciò è dovuto spesso al contenuto relativo molto basso, mediamente inferiore al 1% come nel caso di quasi tutti i DL-PCB 81, 189, 114,

I confronti che hanno evidenziato maggiori differenze significative hanno interessato in particolar modo i suoli agricoli rispetto alle fonderie (significativo per 19 congeneri, vedi Tab. P4), all'urbano (11 congeneri), al pascolo/bosco (10 congeneri), all'inceneritore (10 congeneri), al traffico (6 congeneri). Altre combinazioni che hanno evidenziato differenze sono state il pascolo rispetto alla fonderia (significativo per 6 congeneri), all'inceneritore (5 congeneri) e all'urbano (5 congeneri) e il confronto tra l'inceneritore e l'urbano

Tab. P4: Confronto tra i risultati ottenuti dal Test di Kolmogorov-Smirnov (KS) con quelli Kruskal-Wallis (KW); per ciascuna fonte di pressione è indicato tra parentesi la consistenza campionaria. Nelle colonne relative ai 2 test sono indicati il numero di congeneri che hanno evidenziato una differenza significativa per ciascun confronto (in riga).

Confronto		Test KS	Test KW
agricolo (60)	fonderia (19)	19	5
agricolo (60)	urbano (11)	11	3
agricolo (60)	pascolo/bosco (13)	10	3
agricolo (60)	inceneritore (3)	10	1
agricolo (60)	industriale (5)	3	2
traffico (7)	urbano (11)	3	1
pascolo/bosco (13)	traffico (7)	2	1
agricolo (60)	traffico (7)	6	
fonderia (19)	pascolo/bosco (13)	6	
inceneritore (3)	pascolo/bosco (13)	5	
inceneritore (3)	urbano (11)	5	
pascolo/bosco (13)	urbano (11)	5	
agricolo (60)	fornace/cem (6)	3	
fonderia (19)	inceneritore (3)	3	
inceneritore (3)	traffico (7)	3	
fonderia (19)	industriale (5)	2	
fornace/cem (6)	inceneritore (3)	2	
industriale (5)	pascolo/bosco (13)	2	
agricolo (60)	urbano mon (2)	1	
fonderia (19)	traffico (7)	1	
fonderia (19)	urbano (11)	1	
fornace/cem (6)	industriale (5)	1	
fornace/cem (6)	pascolo/bosco (13)	1	
inceneritore (3)	urbano mon (2)	1	
industriale (5)	urbano (11)	1	

123, 126, 157, 167, 169. Solo il PCB 77, sebbene relativamente poco presente, risulta utile a distinguere i campioni su suolo agricolo da quelli su pascolo/bosco. Gli altri PCB, seppur presenti con maggior frequenza non risultano determinanti per distinguere le diverse fonti di pressione.

I confronti che hanno evidenziato maggiori differenze significative anche in questo caso hanno interessato in particolar modo i suoli agricoli: rispetto alle fonderie (significativo per 5 congeneri), all'urbano (3 congeneri), al pascolo/bosco (3 congeneri), all'industriale (2 congeneri) e all'inceneritore (1 congeneri). Altre combinazioni che hanno evidenziato differenze sono state quelle tra il traffico con il pascolo (1 congeneri) e l'urbano (1 congeneri). Il test in definitiva conferma in maniera più selettiva quanto evidenziato dal test precedente (vedi Tabella P4). Come si può vedere dal riepilogo di Tabella P4 la significatività è spesso legata alla consistenza campionaria purtroppo abbastanza disomogenea.

Al fine di ridurre tale effetto i campioni relativi ai gruppi meno rappresentati sono stati fatti confluire all'interno di altri gruppi; i 2 campioni su suoli delle aree urbane montane sono confluiti in quelle urbane, i 2 delle biomasse sono confluiti 1 su pascolo e 1 nell'agricolo, i 3 degli inceneritori negli industriali. Si è proceduto successivamente ad una nuova elaborazione che non ha spostato però di molto i risultati e che pertanto non vengono qui riportati.

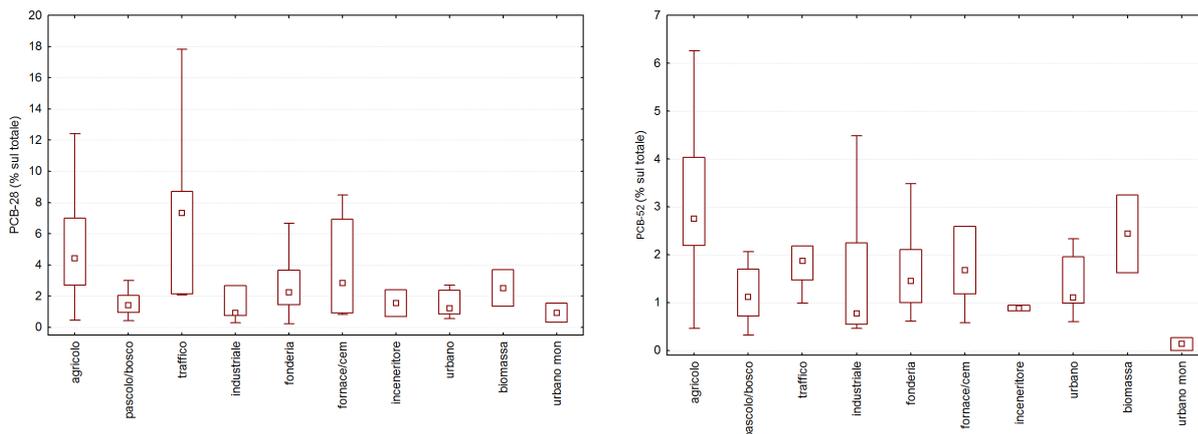
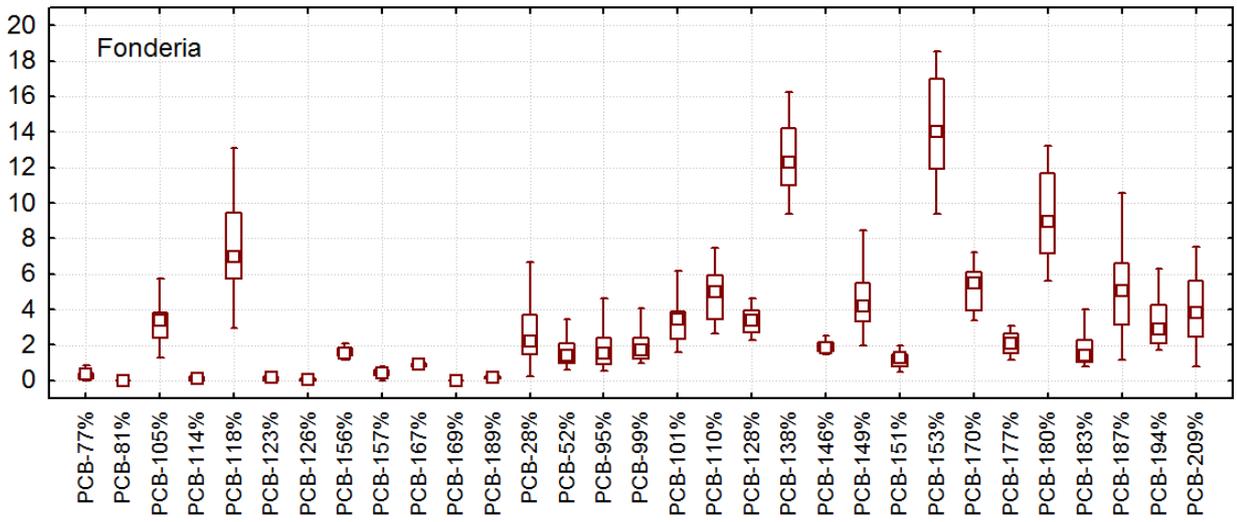
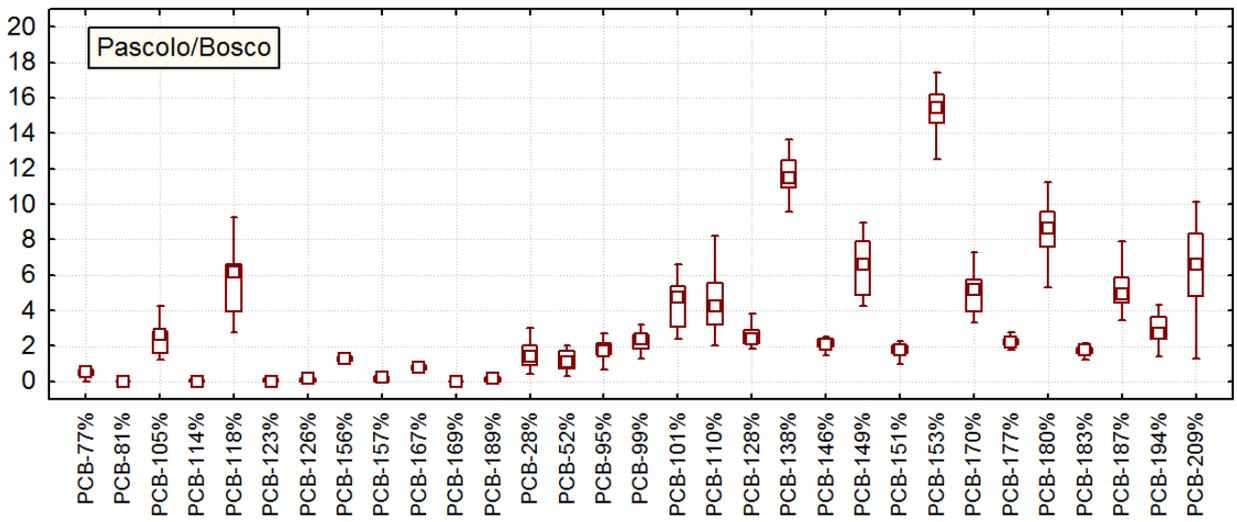
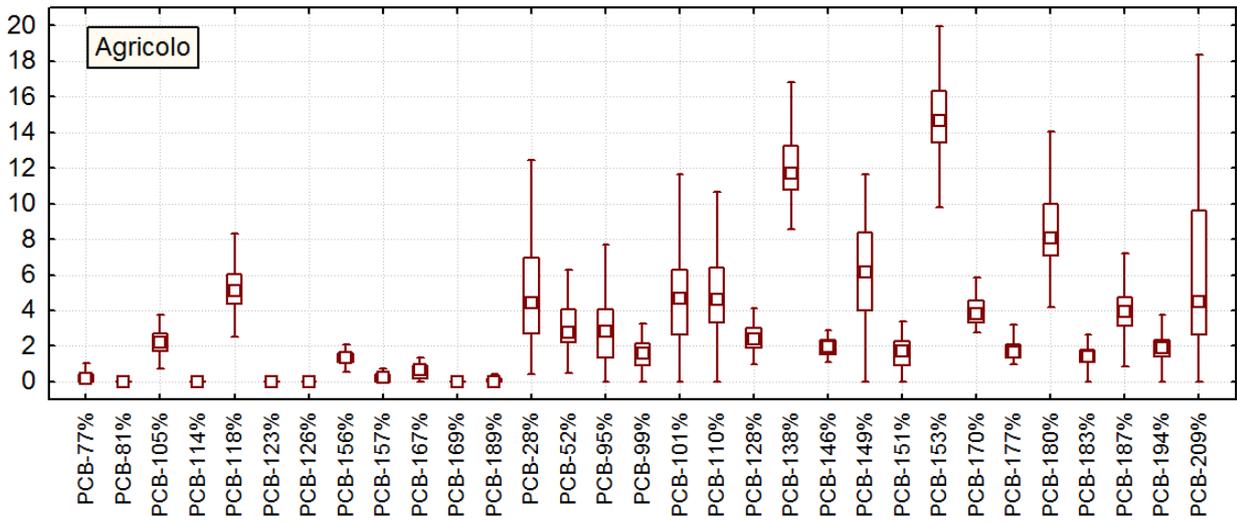
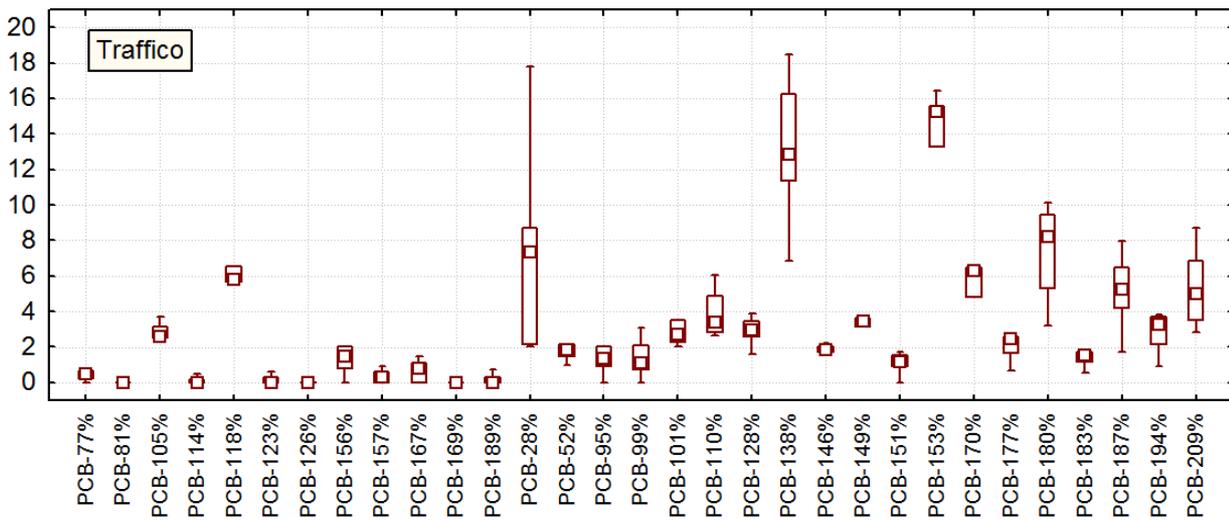
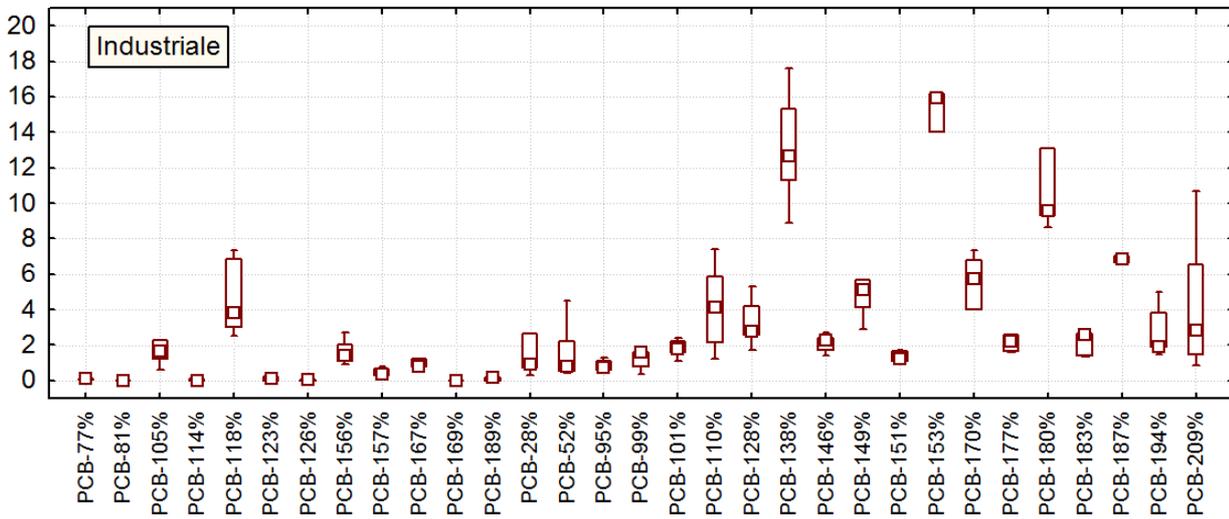
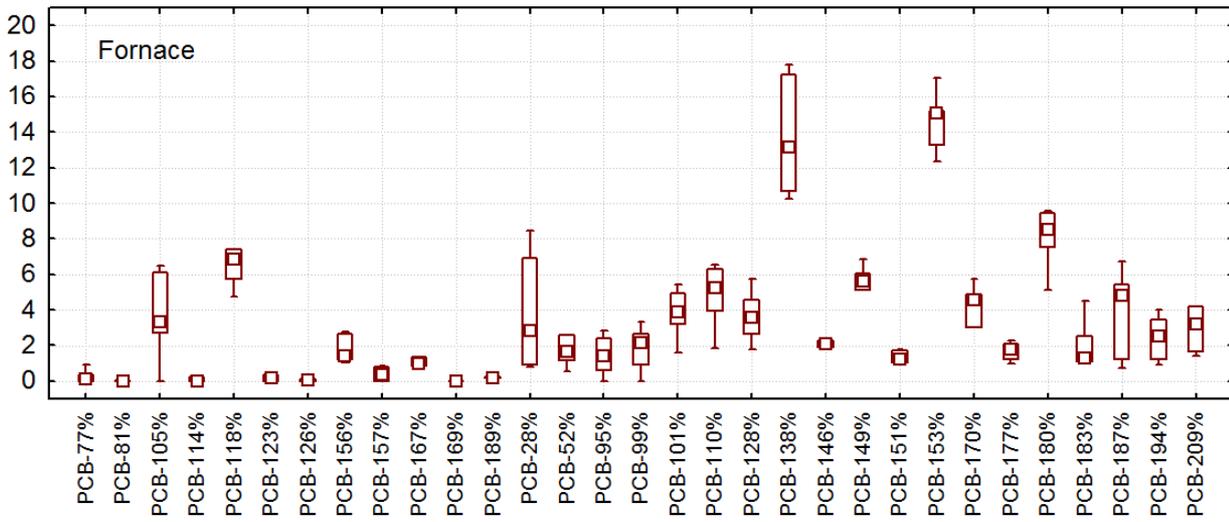


Fig. P9: Esempio di confronto tra le distribuzioni relative dei DL-PCB rispetto alle diverse fonti di pressione; a destra PCB-52 e a sinistra PCB-28.

Sui contributi percentuali dei singoli congeneri è stata condotta anche un'analisi delle componenti principali al fine di valutare comportamenti analoghi dei congeneri possibilmente da associare all'impronta delle diverse fonti di pressione. L'analisi non è stata però ritenuta significativa in quanto non ha messo in evidenza alcun fattore in grado di spiegare percentuali significative della varianza. Ciò può essere riconducibile a diverse cause: la diversa numerosità campionaria disponibile per le diverse fonti considerate, l'elevato numero di congeneri preso in considerazione ma soprattutto la difficoltà a selezionare campioni realmente rappresentativi delle diverse fonti in quanto al suolo vanno a sommarsi apporti avvenuti in tempi diversi e non necessariamente omogenei.





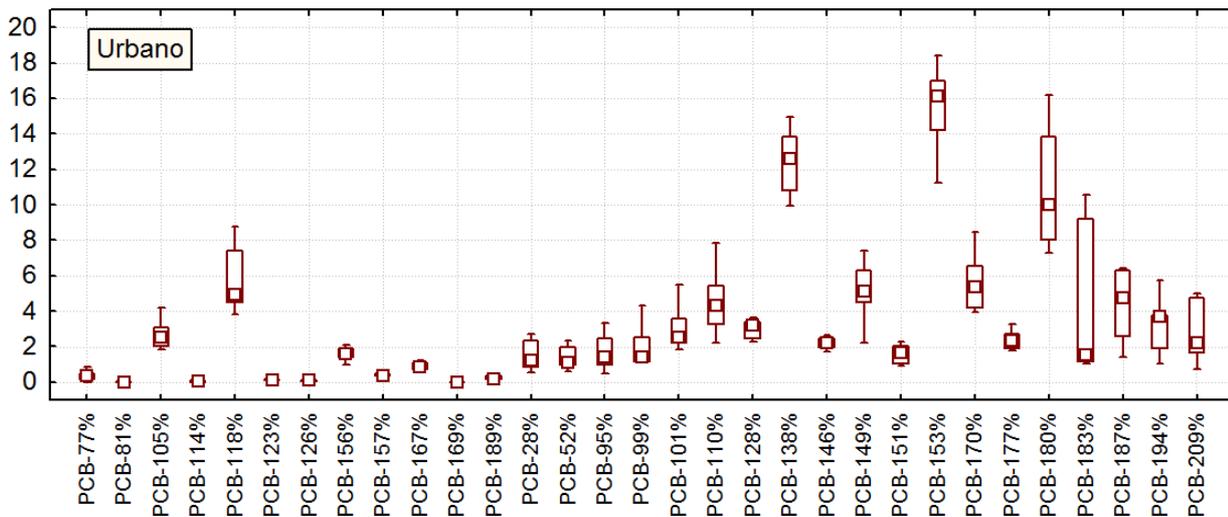


Fig. P10: Box e whiskers plot delle concentrazioni, espresse in percentuale rispetto al contenuto totale, dei diversi congeneri, sull'intero dataset (mediana, 25° e 75° percentile e intervallo non outliers) suddivisi nei diversi usi del suolo.

Pur con i limiti fin qui evidenziati viene fornita in figura P13 una rappresentazione del contributo percentuale dei singoli congeneri rispetto alla concentrazione totale (sommatoria) che dovrebbe costituire il cosiddetto fingerprint (impronta digitale) che risulta utile per individuare, anche se con forti margini di incertezza, il contributo dei diversi tipi di contaminazione. Nella figura non sono presenti i grafici per l'urbano in area montana e per le aree in prossimità di impianti a biomassa a causa della scarsa significatività dovuta ai pochi dati disponibili.

Considerazioni sulla correlazione tra emissioni e deposizioni sono state espresse nel capitolo sulle diossine.

Come evidenziato dai test sopra descritti, dal confronto tra i vari gruppi risultano alcune difformità. Tra queste alcune che emergono dalle elaborazioni riguardano il PCB 28 che sembra caratterizzare bene i siti interessati da traffico e che permette di separare il contributo dei suoli agricoli sia dai suoli a pascolo/bosco che da quelli in contesto urbano.

Altro elemento degno di nota riguarda il PCB 170 che presenta valori di abbondanza relativa nettamente maggiori per i suoli in prossimità di inceneritori. Al contempo è risultato significativo per distinguere ancora una volta l'agricolo dall'urbano e l'agricolo dalle fonderie.

### Soglie di attenzione

Le soglie di attenzione sono utili per distinguere sul territorio, in base ai valori di concentrazione, eventuali apporti dovuta ad una sorgente puntuale specifica e diversa dalla deposizione atmosferica diffusa. Un superamento di questi valori indicherebbe che nel sito investigato possono sovrapporsi una o più sorgenti puntuali di contaminazione con situazioni di contaminazione diffusa.

Le soglie, calcolate per la sommatoria dei PCB, possono ragionevolmente essere fatte coincidere con il 95° percentile dei dati osservati nelle diverse popolazioni, tenendo conto delle loro distribuzioni di frequenza. Come

si può osservare le concentrazioni evolvono nell'intervallo dei valori riscontrati con gradualità, mentre all'estremo della distribuzione si osservano concentrazioni anomale e la curva mostra un punto di inflessione (Fig. P11).

Tali soglie rappresentano un valore di riferimento al di sopra del quale è utile procedere con alcuni approfondimenti.

La soglia di attenzione per i suoli agricoli, è pari a 4,0 µg/kg ma si riduce a poco più di 2 osservando il punto di inflessione identificato dalla curva cumulativa di frequenza riportata in figura P11.

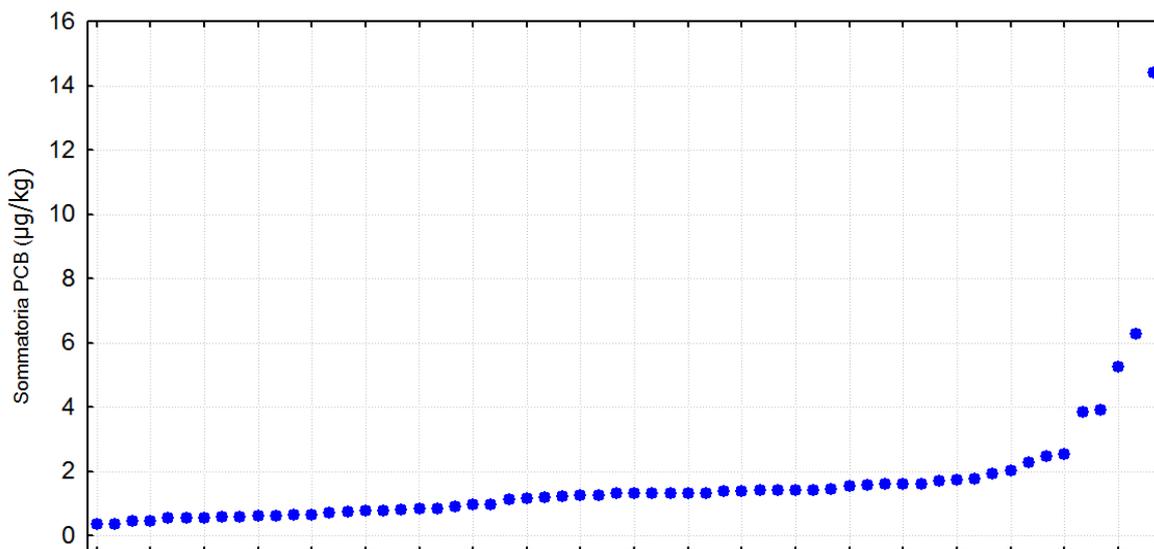


Fig. P11: Distribuzione cumulativa di frequenza della concentrazione di PCB nei campioni in suoli agricoli.

Per i suoli campionati in prossimità di fonderie c'è una maggiore corrispondenza tra il punto di inflessione della curva cumulata di frequenza che è pari a 5 µg/kg e il 95° percentile (5,5 µg/kg).

Tab. P5: Soglie di attenzione per il parametro sommatoria PCB (µg/kg) per le diverse popolazioni.

Suoli agricoli	4,0
Suoli in prossimità di fonderie	5,5
Suoli urbani	13,2
Suoli in area boscata o su pascolo	12,4

Per quanto riguarda i suoli di aree urbane e in area boscata o su pascolo, dove, per il ridotto numero di dati, la curva cumulata di frequenza è poco significativa, il 95° percentile è in entrambi i casi nettamente più elevato; questo aspetto è imputabile alla minor profondità del campione, in genere entro i 5 cm, e all'assenza delle lavorazioni che, come accennato in precedenza, tendono a diluire su uno spessore

maggiore le deposizioni che altrimenti si concentrerebbero nei primi centimetri di suolo.

In base a quanto discusso sopra nella tabella P5 sono proposte le soglie di attenzione del parametro  $\Sigma$  PCB per alcuni tipologie di uso dei suoli. Tutti i valori sono ampiamente inferiori ai limiti normativi più restrittivi.

### Porto Marghera

Per quanto riguarda l'area di Porto Marghera (figura P12) che, come anche per le diossine, presenta valori anomali rispetto al resto della regione, si è deciso di provare a fare un'elaborazione specifica per determinare dei valori di riferimento sito specifici visto l'evidenza di un contributo molto probabilmente legato ai maggiori apporti

da deposizione atmosferica o comunque a possibili riporti di materiale nell'immediato intorno dell'area industriale.

Si sono selezionati i campioni provenienti da un raggio di circa 8 km centrato sull'area di Porto Marghera.

Le elaborazioni sono state effettuate su tutta la popolazione senza l'eliminazione degli outliers sebbene graficamente ne vengano individuati diversi.

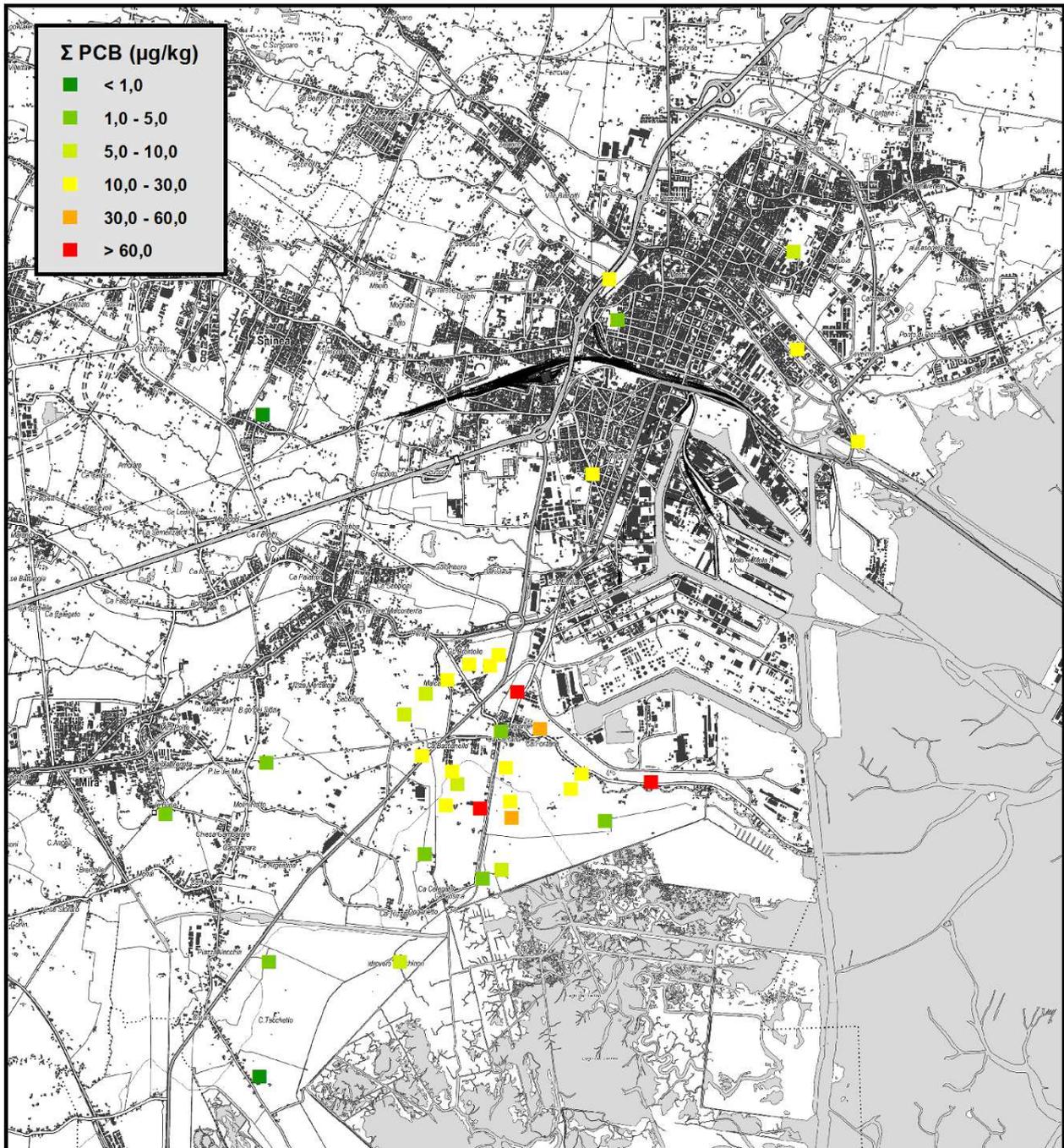


Fig. P12: Dettaglio della concentrazione di PCB (sommatoria in µg/kg) nell'area di Porto Marghera.

In quest'area sono disponibili 35 campioni che mostrano delle concentrazioni nettamente più elevate rispetto alla popolazione regionale; dalla lettura della tabella P6 si osserva che la mediana della sommatoria di tutti i PCB ( $\Sigma$  PCB) è pari a 11,7  $\mu\text{g}/\text{kg}$ , un ordine di grandezza superiore rispetto al valore trovato nella popolazione regionale, pari a 1,7  $\mu\text{g}/\text{kg}$ ; il 95° percentile è pari a 242  $\mu\text{g}/\text{kg}$ , valore che scende a 54  $\mu\text{g}/\text{kg}$  con l'eliminazione di 2 outliers, in ogni caso una concentrazione ampiamente superiore rispetto a quanto trovato nella popolazione regionale (10,5  $\mu\text{g}/\text{kg}$ ). Queste differenze si osservano anche nei singoli congeneri e nella tossicità equivalente dei PCB diossina-simili. Quest'ultima mostra un 95° percentile pari a 194 ng/kg WHO-TEQ rispetto a circa 5 ng/kg del dataset regionale.

Tab. P6: Principali parametri statistici per i PCB ( $\mu\text{g}/\text{kg}$ ), nell'area di Porto Marghera.

	N Validi	Media	Mediana	Minimo	Quartile Inferiore	Quartile Superiore	90° Percentile	95° Percentile	Massimo
PCB-77	35	0,06	0,01	0,00	0,00	0,03	0,08	0,50	1,15
PCB-81	35	0,02	0,00	0,00	0,00	0,01	0,01	0,04	0,44
PCB-105	35	0,54	0,13	0,00	0,07	0,30	0,72	1,88	10,10
PCB-114	35	0,03	0,00	0,00	0,00	0,01	0,03	0,07	0,78
PCB-118	35	1,29	0,29	0,05	0,13	0,59	1,57	3,29	27,70
PCB-123	35	0,01	0,00	0,00	0,00	0,01	0,04	0,09	0,21
PCB-126	35	0,02	0,00	0,00	0,00	0,02	0,04	0,05	0,30
PCB-156	35	0,50	0,11	0,02	0,05	0,18	0,52	1,61	11,40
PCB-157	35	0,07	0,02	0,00	0,00	0,04	0,07	0,26	1,29
PCB-167	35	0,25	0,06	0,00	0,03	0,11	0,26	0,85	5,29
PCB-169	35	0,74	0,00	0,00	0,00	0,00	2,67	6,46	8,45
PCB-189	35	0,10	0,02	0,00	0,00	0,03	0,11	0,43	2,37
PCB WHO-TEQ	35	23,89	0,89	0,00	0,01	5,09	80,11	193,81	254,94
PCB-28	35	0,11	0,03	0,00	0,02	0,08	0,11	0,24	2,29
PCB-52	35	0,54	0,10	0,00	0,04	0,16	0,38	1,06	13,60
PCB-95	5	0,48	0,09	0,02	0,09	0,16	2,05	2,05	2,05
PCB-99	35	0,34	0,08	0,00	0,02	0,18	0,39	1,04	7,05
PCB-101	5	0,98	0,22	0,03	0,21	0,35	4,11	4,11	4,11
PCB-110	35	1,32	0,20	0,04	0,07	0,41	0,95	6,65	29,50
PCB-128	35	0,71	0,15	0,00	0,07	0,34	0,65	2,86	14,70
PCB-138	35	7,60	1,33	0,13	0,57	2,59	7,02	17,40	189,00
PCB-146	5	0,84	0,22	0,03	0,16	0,33	3,47	3,47	3,47
PCB-149	35	5,44	0,74	0,09	0,26	1,22	4,26	20,70	140,00
PCB-151	35	1,79	0,22	0,03	0,08	0,37	1,19	7,42	46,10
PCB-153	35	7,75	1,30	0,14	0,55	2,09	6,83	24,93	192,00
PCB-170	35	2,98	0,43	0,08	0,18	0,93	2,23	21,28	63,10
PCB-177	35	0,80	0,10	0,02	0,03	0,20	0,49	9,97	13,30
PCB-180	35	7,30	1,03	0,18	0,44	2,19	4,59	58,98	151,00
PCB-183	35	1,21	0,16	0,03	0,06	0,37	1,00	9,27	25,20
PCB-187	35	3,12	0,41	0,03	0,17	1,05	1,86	28,63	60,80
PCB-194	35	1,81	0,18	0,01	0,08	0,57	1,26	19,90	26,70
PCB-209	35	1,56	0,60	0,06	0,34	0,97	2,48	6,61	21,90
$\Sigma$ PCB	35	66,81	11,7	1,26	4,83	17,13	54,3	242,2	1607,0

Per quanto riguarda la distribuzione percentuale dei singoli congeneri non si osservano sostanziali differenze con quanto osservato in regione e quelli più diffusi sono nell'ordine PCB-138, PCB-153, PCB-180, PCB-149 e PCB-209; tra i DL-PCB i più diffusi sono i PCB-118 seguiti da PCB-105 e PCB-156.

Si segnala che in quest'area 3 campioni realizzati in area agricola hanno concentrazione superiore ai limiti normativi per le aree residenziali.

## IDROCARBURI POLICICLICI AROMATICI

Gli Idrocarburi Policiclici Aromatici (IPA) sono un'ampia classe di molecole costituite da due o più anelli benzenici uniti fra loro attraverso coppie di atomi di carbonio condivisi fra anelli adiacenti (figura I1).

Gli IPA si formano in seguito alla combustione incompleta di materiali organici. Come il benzene, da cui idealmente derivano, sono estremamente stabili e sono tutti poco solubili in acqua con costanti di ripartizione ottanolo/acqua elevate (log Kw tra 5, e 6,8) e per questa loro caratteristica sono soggetti a bioaccumularsi nel biota.

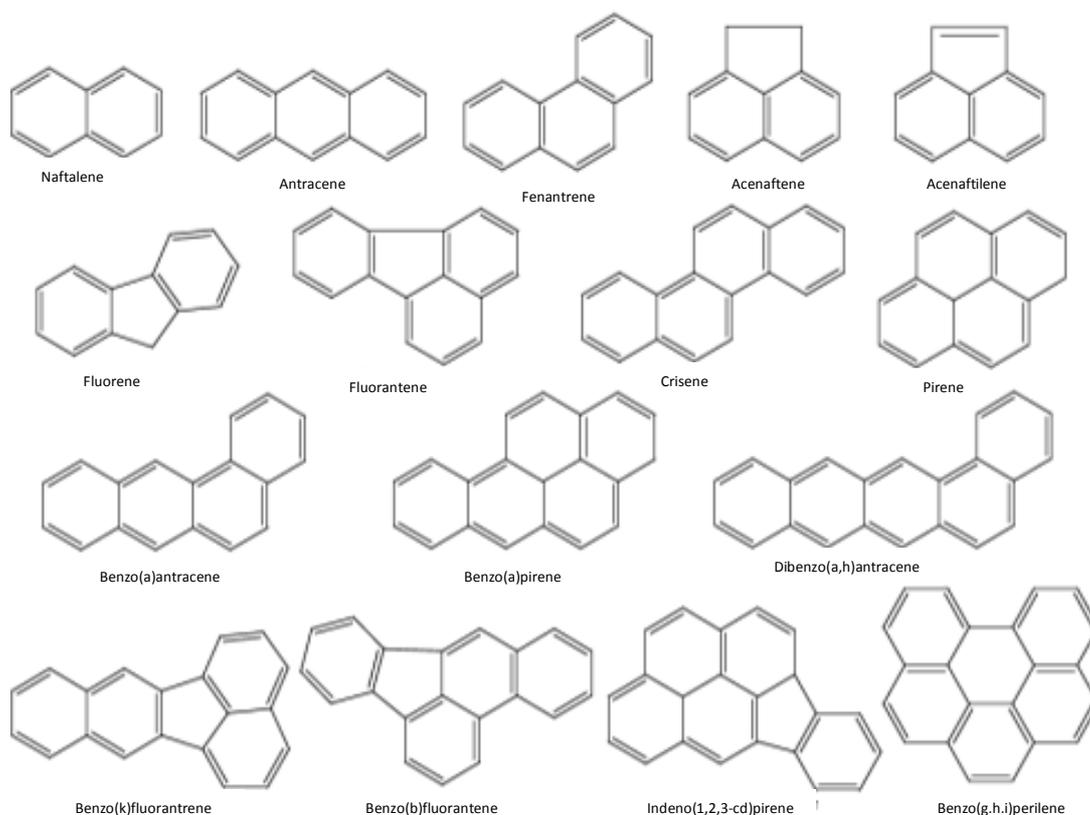


Fig. I1: Struttura di 16 IPA inseriti nella lista dei "priority pollutants" dall'EPA.

Le possibili sorgenti degli IPA sono multiple, essendo prodotti presenti dove avviene una combustione incompleta; fonti sono dunque il traffico veicolare, il fumo di sigaretta, l'affumicatura e la grigliatura dei cibi, la combustione di legno e carbone.

Il meccanismo di formazione è piuttosto complesso, ed è dovuto principalmente alla ripolimerizzazione di frammenti di idrocarburi che si formano durante il processo di cracking delle molecole più grosse del combustibile.

Ciò detto, appare evidente come numerose possano essere le sorgenti di formazione degli IPA:

- processi industriali vari (in particolare: produzione d'alluminio, ferro e acciaio, fonderie);
- lavorazioni del carbone e del petrolio;

- impianti di generazione d'energia elettrica;
- inceneritori;
- riscaldamento domestico (specialmente a legna e carbone);
- emissione veicolare;
- incendi di foreste;
- combustioni in agricoltura;
- fumo di tabacco;
- vulcani, che possono rappresentare una sorgente naturale con un impatto locale rilevante.

A causa di queste numerose fonti, gli IPA sono ubiquitari e si diffondono in tutti i comparti ambientali. Gli IPA contenenti quattro anelli, o un numero inferiore, in genere rimangono in forma gassosa quando sono immessi nell'atmosfera. Nell'arco delle 24 ore iniziano poi a degradarsi attraverso una sequenza di reazioni radicaliche. Di contro, gli IPA con più di quattro anelli benzenici non permangono a lungo nell'atmosfera come molecole gassose. A causa della loro bassa tensione di vapore, tendono rapidamente a condensarsi e ad essere adsorbiti sulla superficie del particolato atmosferico. Anche gli IPA con due-quattro anelli aderiscono a tali particelle nel periodo invernale, dato che la loro tensione di vapore si riduce bruscamente con l'abbassarsi della temperatura. Molti IPA sono classificati come "probabili carcinogenici agli uomini" o come "possibili carcinogenici agli uomini" secondo l'International Agency for Research on Cancer (IARC). Per il benzo(a)pirene (BaP) è stata di recente provata la cancerogenicità sull'uomo, con conseguente riclassificazione da 2B (possibile cancerogeno) a 1 (cancerogeno per l'uomo) secondo la classificazione dello IARC. Esso è un comune sottoprodotto della combustione incompleta dei combustibili fossili, della materia organica e del legname. Un secondo composto policiclico aromatico di cui si conosce il potenziale cancerogeno è il benzo(a)antracene (quattro anelli condensati).

Il benzo(a)pirene, e sostanzialmente tutti gli IPA più pesanti del fluorantene, per la loro capacità di accumularsi in suoli e sedimenti e le loro proprietà di bioconcentrazione, sono anche classificati come PBTs (*Persistent, Bioaccumulable and Toxic*) secondo i criteri EPA.

I fenomeni di inquinamento di suoli e acque sono spesso i medesimi. Un primo meccanismo è dato dalla deposizione di inquinanti immessi in atmosfera, mentre un secondo meccanismo è dato dalla dispersione diretta degli inquinanti in terreni e bacini idrici. Il meccanismo di precipitazione al suolo o in mare delle particelle, ovviamente, dipende dalle loro dimensioni. A seconda del tipo di contributo dato alla precipitazione, dai diversi agenti atmosferici, si può avere una "dry deposition" (precipitazione gravitazionale, diffusione) o una "wet deposition" (neve, nebbia, pioggia).

Tutti i composti organici depositi al suolo sono soggetti a degradazione per opera di processi sia biotici che abiotici. I primi sono indotti dai microorganismi presenti nel suolo mentre i processi abiotici includono reazioni fotochimiche e volatilizzazione dal suolo. Entrambi i processi sono condizionati da diversi fattori ma in particolare dalla presenza di sostanza organica nel suolo che adsorbendo gli IPA li sottrae all'alterazione. In linea di massima quindi un aumento di sostanza organica porta ad una riduzione dei tassi di degradazione. Stimare un

tempo di emi-vita per gli IPA risulta alquanto difficile per quanto detto sopra e per le diverse stabilità che i diversi composti presentano. In linea di massima si parla di un emi-vita dell'ordine di grandezza pari a circa un anno (429 giorni) con differenze elevate al passare da un composto all'altro e da condizioni al suolo diverse.

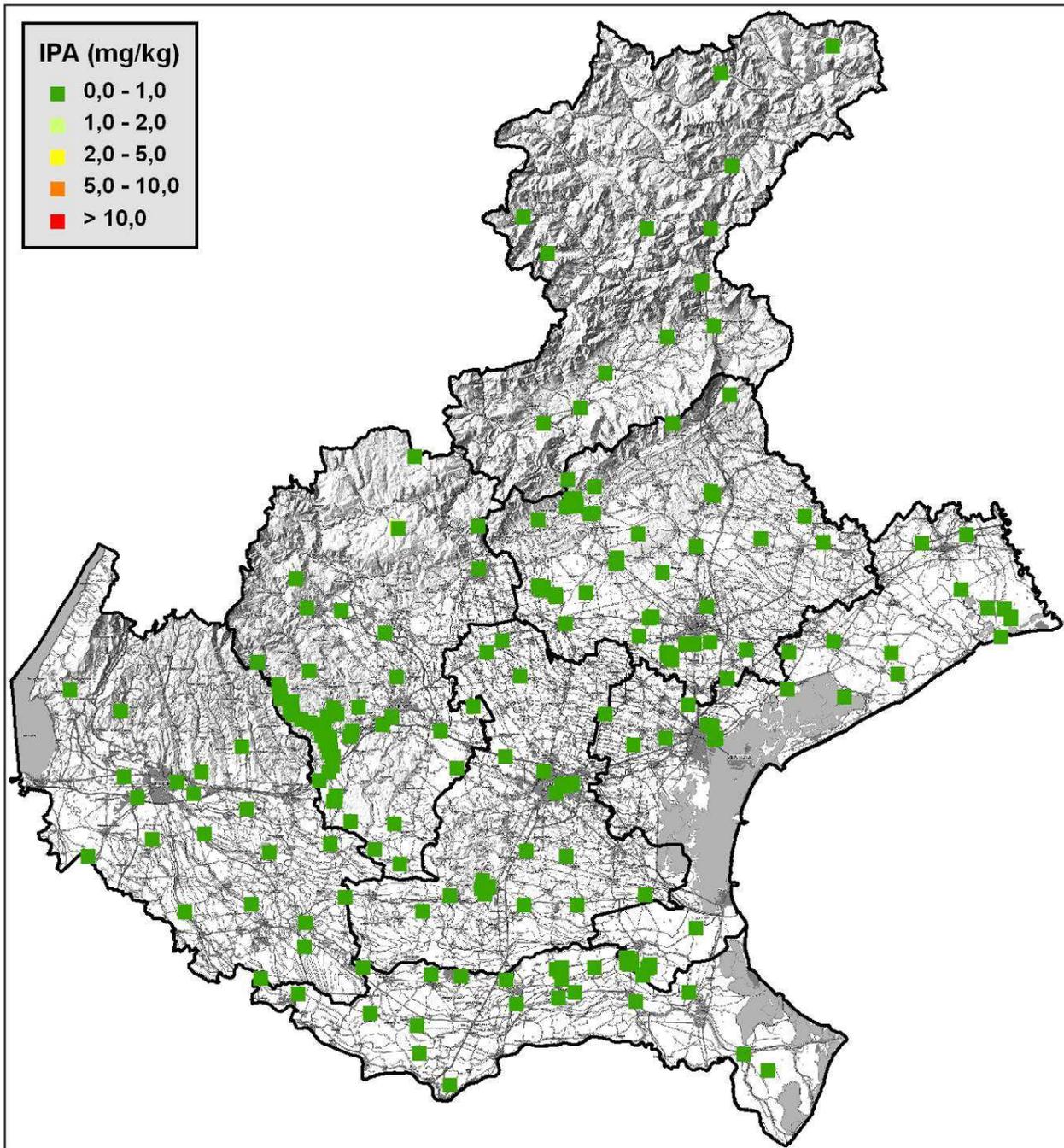


Fig. 12: Contenuto in IPA, espressi come sommatoria in mg/kg, nei suoli del Veneto.

I valori di riferimento normativi per il suolo sono quelli indicati nella tabella 1, colonna A e B, del D.Lgs 152/2006, nella parte relativa alle bonifiche, dove gli IPA sono espressi come "Sommatoria tra la riga 25 e 34" della tabella 1, colonna A, del D.Lgs. 152/2006, con una concentrazione pari a 10 mg/kg nei siti ad uso verde

pubblico, privato e residenziale (colonna A) e a 100 mg/kg s.s nei siti ad uso commerciale e industriale (colonna B). Anche i singoli composti hanno un limite normativo, variabile da composto a composto, che risulta circa un ordine di grandezza inferiore a quello identificato per la sommatoria. Per quanto riguarda i due composti riconosciuti come sicuramente cancerogeni i limiti per le aree residenziali (colonna A) sono pari a 0,1 mg/kg per benzo(a)pirene e 0,5 mg/kg per il benzo(a)antracene.

### Presentazione dei risultati

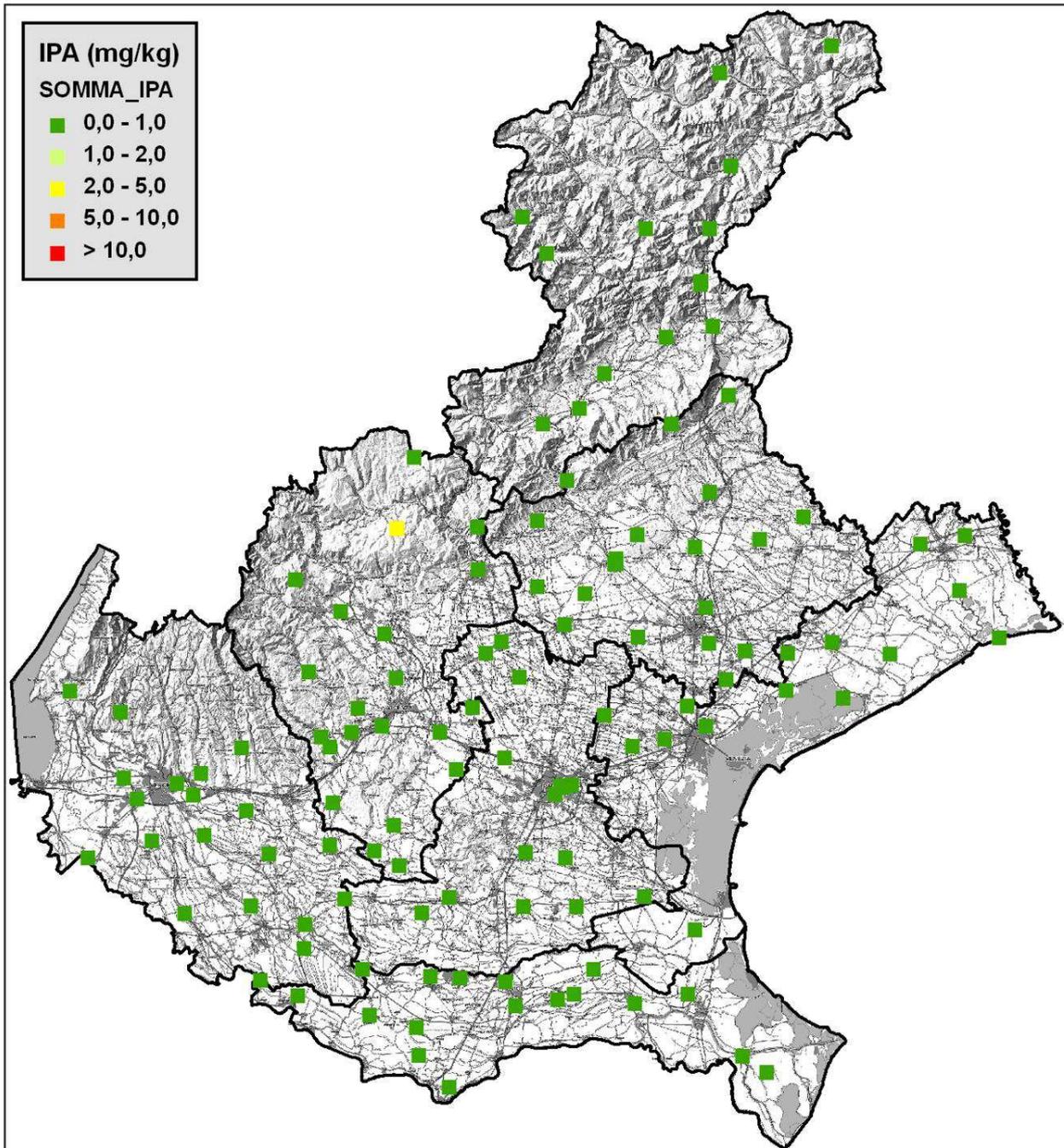


Fig. I3: Contenuto in IPA, espressi come sommatoria in mg/kg, nei suoli campionati durante il progetto.

La distribuzione territoriale dei dati disponibili per IPA nei suoli della regione Veneto è evidenziata nella figura I2; attualmente nella banca dati regionale sono disponibili 282 campioni corrispondenti a 253 siti; tra questi 29 dispongono anche di analisi in profondità.

Nell'ambito del progetto di monitoraggio sono stati campionati ed analizzati 131 siti, 19 dei quali con campioni anche negli orizzonti profondi per un totale di 150 campioni. La distribuzione di questi campioni ha cercato di coprire in maniera uniforme il territorio regionale con particolare attenzione alle aree che risultavano prive di

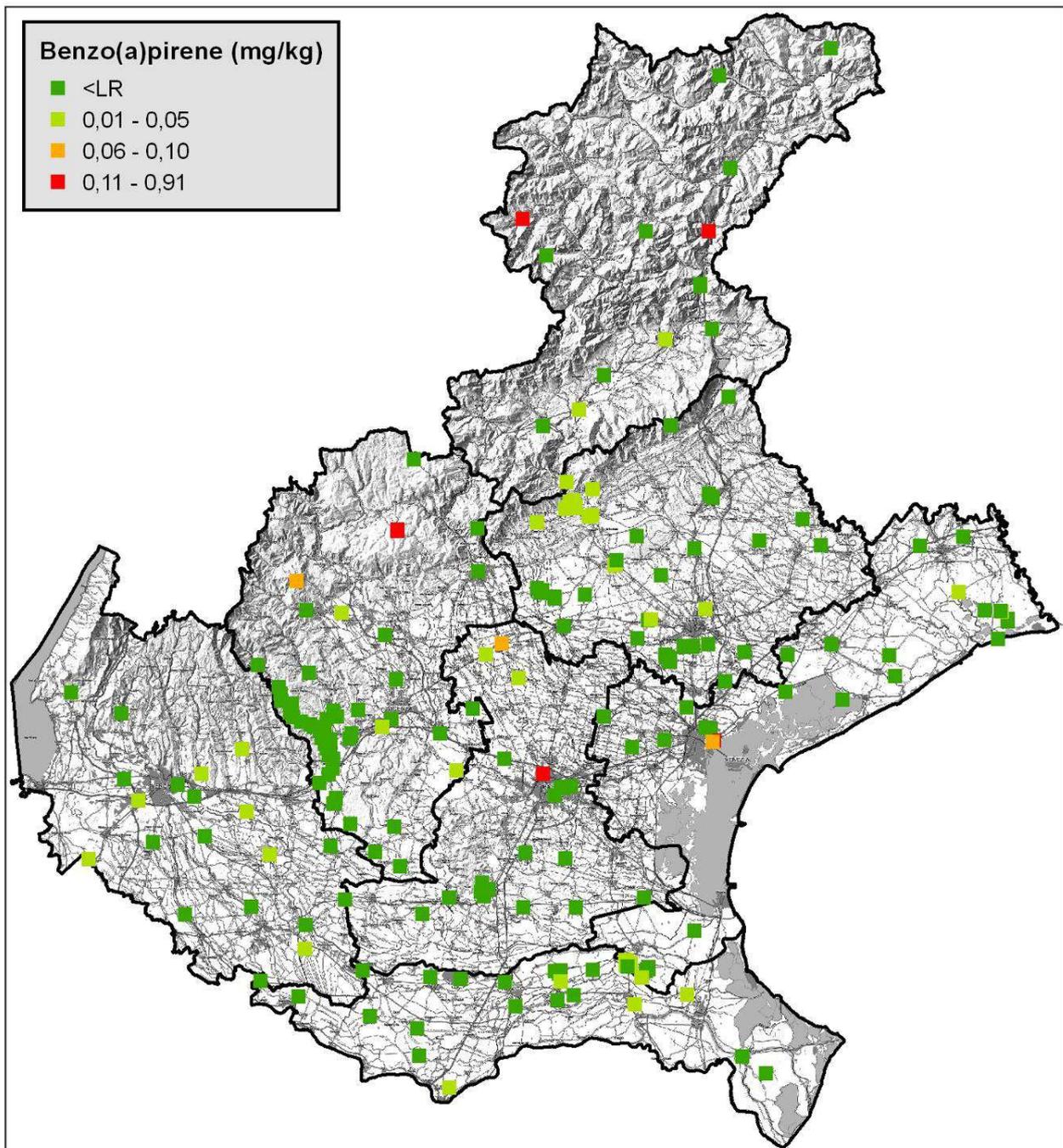


Fig. I4: Contenuto in benzo(a)pirene nei suoli del Veneto (mg/kg).

dati. Il confronto tra la figura I2 e I3 evidenzia infatti che precedentemente al progetto di monitoraggio le osservazioni disponibili sui suoli si concentravano in aree particolarmente delicate dal punto di vista degli impatti ambientali (Porto Marghera, aree urbane, aree industriali, ecc.); alcune aree risultavano prive o con un numero estremamente basso di dati come le province di Belluno e Verona.

Non è stato osservato nessun superamento della CSC (10 mg/kg) prevista dal D.Lgs. 152/2006 per la sommatoria degli IPA né sull'intero dataset (fig. I2) né nei campioni raccolti durante il progetto (fig. I3).

I valori più elevati si sono riscontrati sull'altipiano di Asiago in prossimità di un impianto a biomasse (4,1 mg/kg), sulla area del Cansiglio dove però l'intero ammontare (5,6 mg/kg) è imputabile ad un unico composto, il Benzo(b)fluorantene, e a Ospitale di Cadore in prossimità di una ex fonderia (0,97 mg/kg). Solo altri 12 campioni hanno concentrazioni maggiori a 0,1 mg/kg.

Per quanto riguarda invece i singoli composti, si sono riscontrati alcuni superamenti dei limiti per le aree residenziali) per benzo(a)pirene (figura I4) in 4 campioni, 3 dei quali con concentrazioni appena sopra il limite normativo; nel campione dove il composto era presente in concentrazioni maggiori (0,91 mg/kg) erano presenti superamenti anche per benzo(a)antracene (0,75 mg/kg) e dibenzo(g,h,i)perilene (0,64 mg/kg).

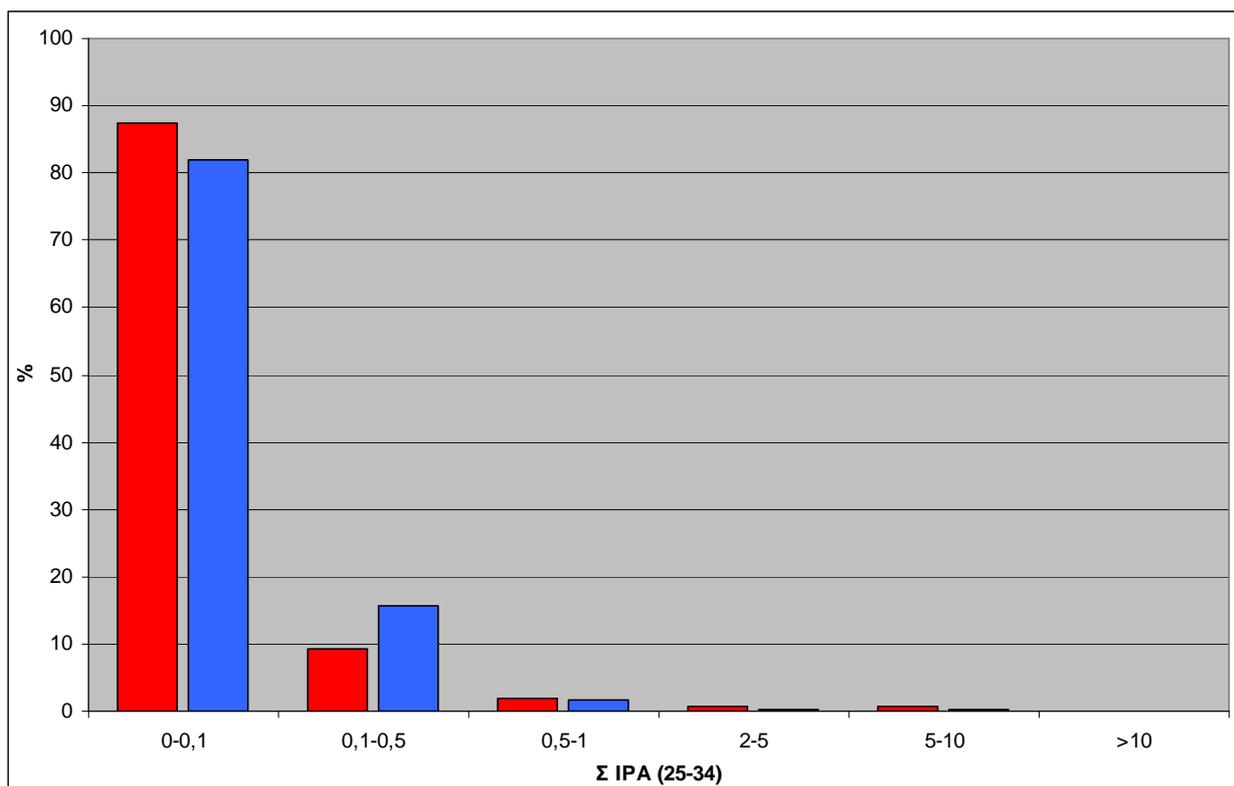


Fig. I5: Classi di frequenza della concentrazione di IPA espressi come sommatoria (da 25 a 34); in blu per l'intera popolazione e in rosso per i siti campionati per il progetto di monitoraggio.

Dall'osservazione della figura I5 si evidenzia che quasi il 90% dei campioni raccolti presentano concentrazioni, espresse come sommatoria, inferiori a 0,1 mg/kg, valore prossimo al limite di determinazione strumentale. Tale percentuale si abbassa a circa l'80% se si considerano tutti i dati disponibili nel database e solo il 2% dei campioni ha concentrazione superiore a 1 mg/kg.

Tab. 11: Principali parametri statistici, ricavati dall'intero dataset disponibile, per i diversi IPA e per la sommatoria (ai sensi del D.Lgs. 152/2006); dati espressi in mg/kg.

	N Validi	Media	Mediana	Minimo	Inferiore Quartile	Superiore Quartile	Percentile 90°	Percentile 95°	Massimo
Benzo(a)antracene	278	0,01	0,00	0,00	0,00	0,01	0,03	0,04	0,75
Benzo(a)pirene	277	0,01	0,00	0,00	0,00	0,01	0,02	0,04	0,91
Benzo(b)fluorantene	227	0,03	0,00	0,00	0,00	0,01	0,03	0,06	0,79
Benzo(k)fluorantene	257	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01	0,03	0,37
Benzo(g,h,i)perilene	278	0,01	0,00	0,00	0,00	0,01	0,02	0,03	0,64
Crisene	278	0,01	0,00	0,00	0,00	0,01	0,04	0,06	0,40
Dibenzo(a,h)pirene	244	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,02
Dibenzo(a,e)pirene	253	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01	0,06
Dibenzo(a,i)pirene	244	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,15
Dibenzo(a,l)pirene	244	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01	0,04
<b>S IPA (25-34)</b>	<b>282</b>	<b>0,07</b>	<b>0,01</b>	<b>0,00</b>	<b>0,00</b>	<b>0,07</b>	<b>0,15</b>	<b>0,24</b>	<b>4,13</b>
Dibenzo(a,h)antracene	278	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01	0,20
Indeno(1,2,3-cd)pirene	278	0,01	0,00	0,00	0,00	0,01	0,01	0,03	0,61
Pirene	278	0,05	0,00	0,00	0,00	0,02	0,05	0,08	1,64
Acenaftene	159	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01	0,04
Fluorene	159	0,09	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01	0,03	0,09
Fenantrene	159	0,14	0,01	0,00	0,00	0,02	0,06	0,08	1,02
Antracene	159	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01	0,03	0,34
Fluorantene	173	0,03	0,01	0,00	0,00	0,02	0,05	0,08	1,87
Benzo(e)antracene	19	0,02	0,01	0,00	0,01	0,03	0,04	0,05	0,05
Benzo(b+k+j) fluorantene	40	0,02	0,02	0,00	0,01	0,03	0,05	0,07	0,10
Naftalene	78	0,01	0,00	0,00	0,00	0,01	0,02	0,03	0,05

Tab. 12: Principali parametri statistici, ricavati dall'elaborazione dei soli siti campionati e analizzati nel progetto di monitoraggio, per i diversi IPA e per la sommatoria (ai sensi del D.Lgs. 152/2006); dati espressi in mg/kg.

	N Validi	Media	Mediana	Minimo	Inferiore Quartile	Superiore Quartile	Percentile 90°	Percentile 95°	Massimo
Benzo(a)antracene	149	0,01	0,00	0,00	0,00	0,01	0,02	0,04	0,75
Benzo(a)pirene	149	0,01	0,00	0,00	0,00	0,01	0,03	0,04	0,91
Benzo(b)fluorantene	149	0,05	0,00	0,00	0,00	0,01	0,03	0,06	0,79
Benzo(k)fluorantene	149	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01	0,02	0,37
Benzo(g,h,i)perilene	149	0,01	0,00	0,00	0,00	0,01	0,02	0,04	0,64
Crisene	149	0,01	0,00	0,00	0,00	0,01	0,02	0,04	0,40
Dibenzo(a,h)pirene	140	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,02
Dibenzo(a,e)pirene	149	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,06
Dibenzo(a,i)pirene	140	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,15
Dibenzo(a,l)pirene	140	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,04
<b>S IPA (25-34)</b>	<b>149</b>	<b>0,11</b>	<b>0,00</b>	<b>0,00</b>	<b>0,00</b>	<b>0,04</b>	<b>0,12</b>	<b>0,26</b>	<b>4,13</b>
Dibenzo(a,h)antracene	149	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,05
Indeno(1,2,3-cd)pirene	149	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01	0,03	0,61
Pirene	149	0,08	0,00	0,00	0,00	0,02	0,06	0,09	1,64
Acenaftene	117	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01	0,04
Fluorene	117	0,12	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01	0,09
Fenantrene	117	0,18	0,01	0,00	0,00	0,01	0,06	0,07	1,02
Antracene	117	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01	0,34
Fluorantene	117	0,04	0,01	0,00	0,00	0,03	0,06	0,10	1,87
Naftalene	78	0,01	0,00	0,00	0,00	0,01	0,02	0,03	0,05

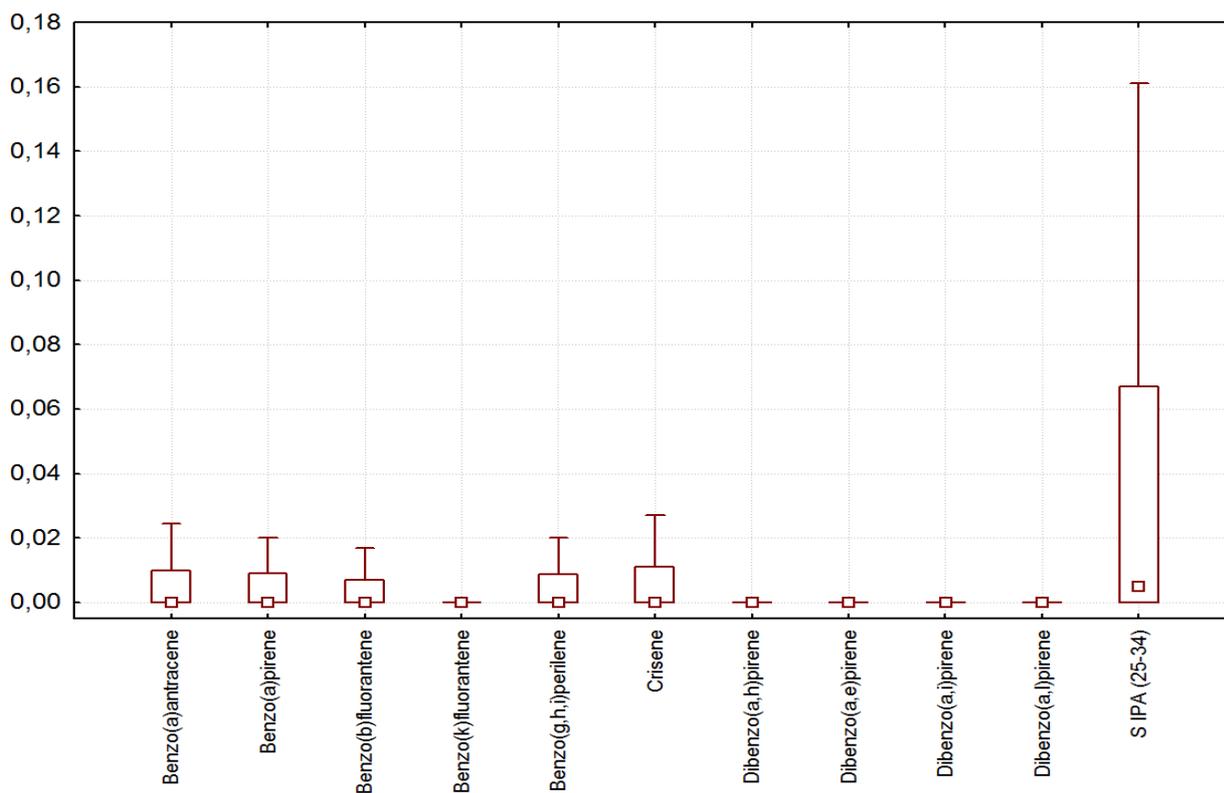


Fig. 16: Box e whiskers plot delle concentrazioni dei diversi composti degli IPA (mg/kg), sull'intero data-set (mediana, 25° e 75° percentile e intervallo non outliers).

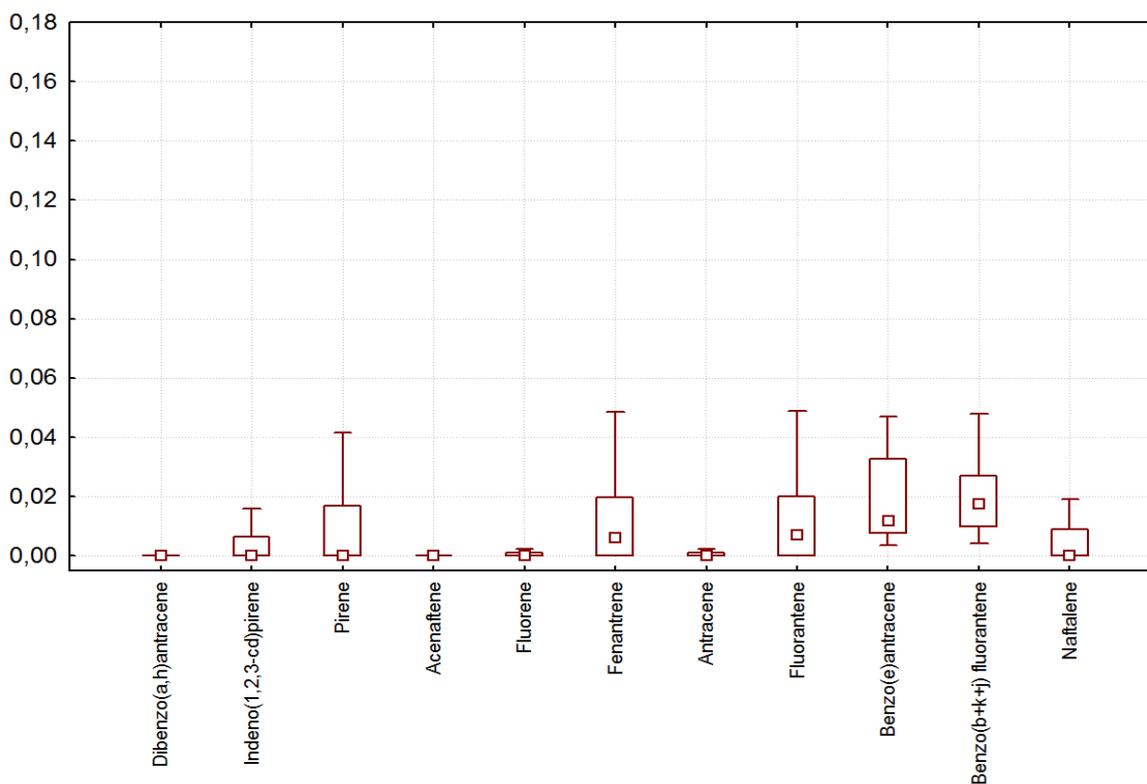


Fig. 17: Box e whiskers plot delle concentrazioni dei composti degli IPA (mg/kg) non inclusi nella sommatoria dal D.Lgs.152/2006 sull'intero data-set (mediana, 25° e 75° percentile e intervallo non outliers).

### **Definizione dei livelli di riferimento**

L'obiettivo del progetto è quello di definire dei valori di riferimento per i microinquinanti organici nei suoli senza arrivare alla definizione di un valore di fondo che necessiterebbe una conoscenza dei fenomeni di apporto/deposizione che con i dati attualmente disponibili non è raggiungibile.

Tutti i valori riportati di seguito sono riferiti sia all'intero data-set (282 dati), sia ai soli campioni raccolti e analizzati nel presente progetto (149) che rispetto all'intera banca dati hanno la caratteristica di essere stati campionati con le stesse metodiche e analizzati dallo stesso laboratorio.

Per quanto riguarda media e mediana (Tab. I1) della sommatoria degli IPA, sull'intero data set, tali valori risultano molto diversi, rispettivamente 0,07 e 0,005 mg/kg in quanto la prima risulta fortemente condizionata dai pochi campioni con concentrazioni particolarmente elevate. Tale fenomeno è visibile anche nei dati del progetto la cui mediana è pari a 0 in quanto oltre il 50% dei campioni non ha composti rilevabili.

La distribuzione dei dati è quindi fortemente asimmetrica con una lunga coda a destra; per un approccio statistico classico sarebbe quindi necessaria la normalizzazione della popolazione e la contestuale eliminazione di valori anomali (outliers) che nel presente lavoro non è stata effettuata.

La distribuzione fortemente asimmetrica, tipica comunque dei dati ambientali, si ripercuote sui valori percentili con quelli superiori 90°, e 95°, molto elevati; nonostante ciò il 95° percentile che, solo dopo adeguato trattamento della popolazione, può fornire indicazioni su un ipotetico valore di fondo, risulta pari a 0,24 mg/kg nell'intera popolazione e a 0,26 mg/kg nella popolazione campionata durante il progetto, quindi sempre ampiamente al di sotto dei limiti di legge previsti per le aree a verde pubblico, privato e residenziale (10 mg/kg).

Per quanto riguarda i singoli composti, le concentrazioni mediane rimangono estremamente basse come è visibile dalle figure I5 e I6, almeno un ordine di grandezza inferiori dei limiti di legge.

L'analisi delle componenti principali non è stata eseguita a causa dell'elevato numero di dati inferiori al limite di rilevabilità.

### **Soglia di attenzione**

A differenza di come si è operato per diossine e PCB, per gli IPA non sono state definite delle specifiche soglie di attenzione per i diversi ambiti territoriali perché le concentrazioni sono risultate sempre estremamente basse; si è deciso però di fornire comunque un valore di riferimento relativo a tutti i dati analizzati. Un superamento di questo valore indica la probabile presenza di apporti di IPA significativi.

La soglia può ragionevolmente essere fatta coincidere con il 95° percentile dei dati campionati oppure in corrispondenza del punto di inflessione della distribuzione cumulata di frequenza. Secondo tale distribuzione, come si può osservare dalla fig. I7, la concentrazione aumenta con gradualità per poi, all'estremo della distribuzione in corrispondenza di concentrazioni particolarmente elevate, mostrare un punto di inflessione.

Il valore del 95° percentile della sommatoria degli IPA, da 25 a 34 su tutta la popolazione, e quindi la soglia di attenzione, è pari a 0,25 mg/kg; tale valore è molto vicino al punto di inflessione identificato dalla curva cumulativa di frequenza riportata in figura I7.

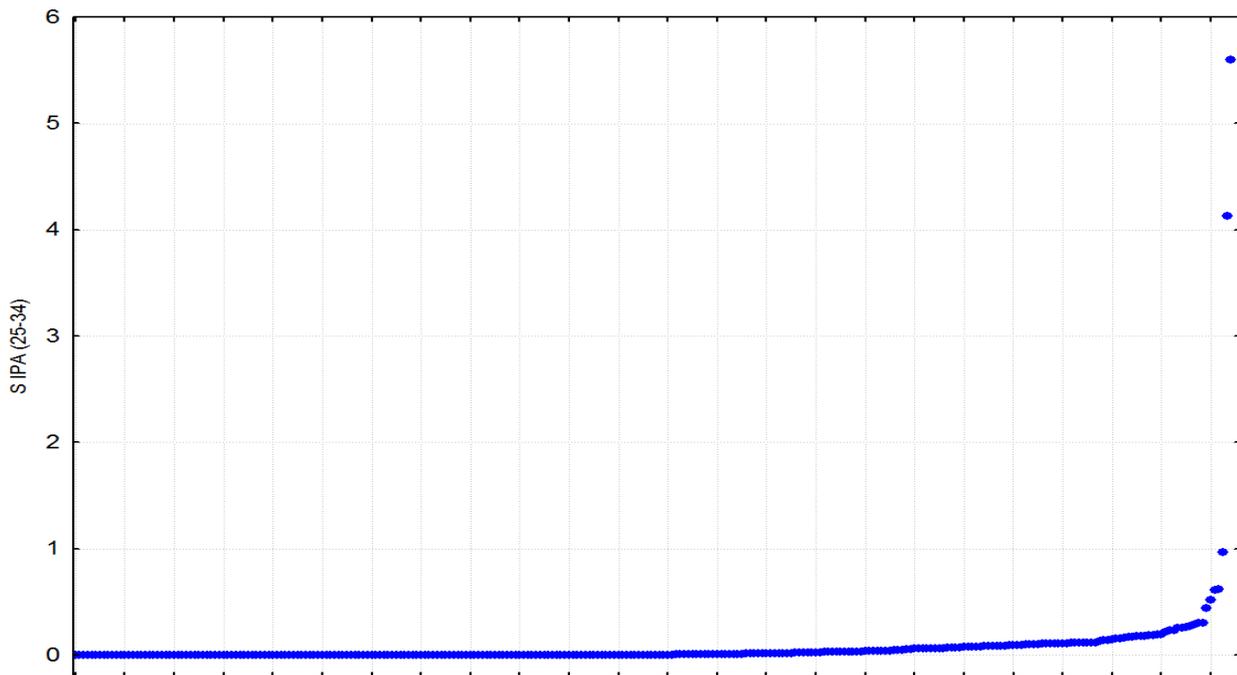


Fig. 17: Distribuzione cumulativa di frequenza della sommatoria degli IPA sull'intero data-set.

Si ribadisce comunque che le soglie sopra definite non definiscono un valore limite di rischio per la salute umana o per l'ambiente, ma rappresentano un valore di riferimento al di sopra del quale è utile procedere con alcuni approfondimenti.

## RIFERIMENTI BIBLIOGRAFICI

- APAT (2006). Diossine, furani e PCB. Agenzia per la protezione dell'ambiente e per i servizi tecnici. Roma. URL [http://www.salute.gov.it/imgs/C\\_17\\_pubblicazioni\\_821\\_allegato.pdf](http://www.salute.gov.it/imgs/C_17_pubblicazioni_821_allegato.pdf).
- APAT-ISS (2006). Protocollo operativo per la determinazione dei valori di fondo di metalli/metalloidi nei suoli dei siti di interesse nazionale.
- ARPA Toscana (2013). Studio per la stima di valori di fondo di PCDD e PCDF nei suoli della Toscana
- ARPA Veneto (2016). Procedura di campionamento: Campionamento dei suoli (utilizzo di fanghi e di effluenti in agricoltura, valori di fondo, terre e rocce da scavo, monitoraggio del suolo). Procedura interna del sistema di gestione.
- ARPA Veneto (2014). Diossine, furani e PCB diossina-simili in Provincia di Treviso. URL [http://www.arpa.veneto.it/arpav/chi-e-arpav/file-e-allegati/dap-treviso/aria/qualita-dell2019aria-analisi-di-microinquinanti-organici-persistenti-in-provincia-di-treviso/report\\_diox\\_20140521.pdf/view](http://www.arpa.veneto.it/arpav/chi-e-arpav/file-e-allegati/dap-treviso/aria/qualita-dell2019aria-analisi-di-microinquinanti-organici-persistenti-in-provincia-di-treviso/report_diox_20140521.pdf/view)
- ARPA Veneto (2011). Comune di Pederobba – Monitoraggio dei suoli URL [http://www.arpa.veneto.it/suolo/docs/documenti/suolo/Report\\_suolo\\_Pederobba\\_2010.pdf](http://www.arpa.veneto.it/suolo/docs/documenti/suolo/Report_suolo_Pederobba_2010.pdf)
- ARPA Veneto (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](http://www.arpa.veneto.it/arpav/chi-e-arpav/file-e-allegati/dap-venezias/aria/Indagine_diossine.pdf).
- ARPA Veneto (2003). Rapporto sulla qualità dei suoli della provincia di Verona. URL [http://www.arpa.veneto.it/arpav/chi-e-arpav/file-e-allegati/dap-verona/suolo/suoli\\_vr\\_03.zip/view](http://www.arpa.veneto.it/arpav/chi-e-arpav/file-e-allegati/dap-verona/suolo/suoli_vr_03.zip/view)
- California Environmental Protection Agency (2012) Appendix G – Chemical -specific Soil Half-life in Technical Support Document for Exposure Assessment and Stochastic Analysis
- 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.
- Domingo J.L. , Granero S., Schuhmacher (2001). Cogener profiles of PCDD/F in soil and vegetation samples collected near ta a municipal waste incinerator. Chemosphere 43: 517-524.
- 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.
- 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.
- ISPRA (2012). Diossine, Furani e Policlorobifenili. Indagine ambientale nella Regione Campania. Istituto superiore per la protezione e ricerca ambientale. Quaderni - Laboratorio 1/20112. URL [http://www.isprambiente.gov.it/files/pubblicazioni/quaderni/laboratorio/Quad\\_Lab\\_1\\_2012.pdf](http://www.isprambiente.gov.it/files/pubblicazioni/quaderni/laboratorio/Quad_Lab_1_2012.pdf)
- ISS (2010). Analisi e monitoraggio ambientale in relazione alla situazione emergenza "Diossina" nella regione Campania. Rapporto finale
- 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
- Kaplan, E.L., Meier, P., 1958. Nonparametric Estimation from Incomplete Observations. Journal of the American Statistical Association, 53 (282): 457-481.

- Lavric E.D., Konnov A.A., De Ruyck J. (2004). Dioxin levels in wood combustion - a review. *Biomass and Bioenergy*, 26: 115-145.
- NATO/CCMS (1988). International toxicity equivalency factor (I-TEF) method of risk assessment for complex mixtures of dioxins and related compounds. Report Nb. 176, Committee on the Challenges of Modern Society, North Atlantic Treaty Organization.
- Offenthaler I., Moche W., Futterknecht P., Schwarzl B., Thanner G., Uhl M., Van Ommen K., Bassan R., Belis C., Jakobi G., Kirchner M., Kräuchi N., Schramm K.-W., Levy-Lopez W., Sedivy I., Simoncic P., Weiss P. (2007). Dioxins and dioxin-like pollutants in alpine forests. *Organohalogen Compounds Vol 69*
- Offenthaler I., Bassan R., Belis C., Jakobi G., Kirchner M., Krauchi N., Moche W., Schramm K.-W., Sedivy I., Simoncic P., Uhl M., Weiss P. (2009). PCDD/F and PCB in spruce forests of the Alps. *Environmental Pollution* 157 (2009) 3280–3289
- Soliani L. (2003). *Statistica Applicata alla Ricerca Biologica e Ambientale*. Uninova
- UNEP, 2003. Proceedings, UNEP Workshop to Develop a Global POPs Monitoring Programme to Support the Effectiveness Evaluation of the Stockholm Convention, 24-27 March 2003.
- UNEP, 2016. Polychlorinated Biphenyls (PCB) - Inventory Guidance. PCB Elimination Network (PEN)
- 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.
- 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>
- Van den Berg M., Birnbaum L., Denison M., De Vito M., Farland W., Feeley M., Fiedler H., Hakansson H., Hanberg A., Haws L., Rose M., Safe S., Schrenk D., Tohyama C., Tritscher A., Tuomisto J., Tysklind M., Walker N., Peterson R. E. (2006) The 2005 World Health Organization Reevaluation of Human and Mammalian Toxic Equivalency Factors for Dioxins and Dioxin-Like Compounds, *TOXICOLOGICAL SCIENCES* 93(2), 223–241.
- Vives I., Muller A., Umlauf G., Christoph E.H., Mariani G., Skejo H., Cenci R.M., Sena F., Beone G.M. (2008). Levels of PCDD/F and trace elements in superficial soils of Pavia Province (Italy). *Environmental International* 34: 994-1000.
- 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 International Agency for Research on Cancer (2012). Monographs on the Evaluation of the Carcinogenic Risk of Chemicals to Man. Vol. 100F.