



**Sezione Provinciale di Ferrara**  
**Via Bologna, 534**  
**44124 Ferrara**

# **Ricerca di microinquinanti in suoli superficiali della provincia di Ferrara**

## **RAPPORTO**

**A cura di : D.ssa Manuela Mengoni  
Dr. Giovanni F. Garasto  
D.ssa Simona Coppi**

**Ferrara, febbraio 2010**

## 1. Introduzione

Il presente rapporto descrive l'esperienza maturata negli ultimi anni presso la Sezione ARPA di Ferrara in tema di studio della **micro-contaminazione superficiale di suoli circostanti sorgenti di emissione atmosferica**.

In estrema sintesi, i passi di tale esperienza, in corso di ulteriore sviluppo, hanno finora compreso:

- una prima indagine (2006-2007), condotta su suoli (11 siti) circostanti un vecchio impianto d'incenerimento di rifiuti urbani, inattivo da fine 2005, situato a N-E della città di Ferrara (in Via Conchetta) e su altri suoli (16 siti) per opportuni raffronti; l'indagine ha consentito di mettere a punto una strategia globale e di campionamento, applicabile localmente, nel prosieguo ampiamente dettagliata;
- una seconda indagine (2007), condotta su suoli (17 siti) circostanti un più recente impianto d'incenerimento di rifiuti urbani, da poco sottoposto a procedura di AIA (rilasciata dopo l'indagine) e posizionato in zona PMI (in Via Diana-Canal Bianco) a N-W della città di Ferrara e quasi a ridosso (a W) del *Polo chimico* ferrarese; tale indagine ha permesso di ampliare l'esperienza maturata con la precedente anche in vista dell'applicazione del *Protocollo di monitoraggio immissioni* collegato alla sopraccitata procedura di AIA;
- una terza indagine (2008), condotta su suoli (26 siti) circostanti un impianto di produzione di energia mediante combustione di biomasse, posizionato in Argenta località Bando, che ha consentito di arricchire e ri-tarare la metodologia delle precedenti indagini.

Alcuni risultati preliminari, delle prime due indagini, erano stati presentati nel corso dell'iniziativa seminariale "*Qualità dell'aria e dintorni: recenti indagini di approfondimento in provincia di Ferrara*" svoltasi in data 26 maggio 2008.

Sotto un profilo strettamente ambientale, le **finalità** di partenza delle indagini erano sostanzialmente due.

In primo luogo s'intendeva verificare se fosse possibile cogliere, in suoli circostanti sorgenti emissive atmosferiche puntiformi, eventuali variazioni spaziali di concentrazione di microinquinanti in funzione della distanza dei campionamenti dai punti di emissione, pur in presenza di fattori confondenti dovuti ad altre pressioni emissive.

In secondo luogo s'intendeva comparare i rilievi sulle aree all'intorno delle sorgenti (segnatamente quelle a potenziale maggior ricaduta dai punti emissivi) con gli esiti di rilievi su altri siti, alcuni dei quali supposti classificabili come 'di riferimento basso sotto il profilo emissivo', altri come 'potenzialmente particolarmente contaminati'. A tal fine, in fase di progettazione della prima indagine (su 'Via Conchetta'), l'attenzione era stata focalizzata sulle immediate vicinanze dell'autostrada A13 (Bologna-Padova, tratto prossimo alla città di Ferrara) e sull'area di 'Barco' (sede di posizionamento di stazione di monitoraggio della qualità dell'aria nei pressi, a est, del *Polo chimico* di Ferrara), mentre, circa il confronto col 'riferimento basso', si era ritenuto di poter contare su tre differenti situazioni: in Ferrara, sul sito di 'Villa Fulvia' (molto distante sia dagli inceneritori sia dal polo chimico e dalla PMI e attività artigianali circostanti) e su altro sito in zona 'Acquedotto sul Po' (supposto relativamente meno coinvolto, rispetto ad altre aree, da influenze emissive, in relazione alle ventilazioni medie annue prevalenti); fuori Ferrara, in località 'Gherardi' (nel territorio del Comune di Jolanda di Savoia), presso la sede della stazione di monitoraggio della qualità dell'aria avente carattere 'di fondo rurale remoto'. Senza entrare per il momento nel merito tecnico, vale la pena sin d'ora considerare che le aree rivelatesi più idonee ai confronti sopra indicati sono apparse quella peri-autostradale e quella di 'Villa Fulvia'.

Sotto un profilo più genericamente ‘sanitario’ s’intendeva invece procedere a una comparazione sommaria (in quanto non del tutto propria) dei risultati dei rilievi con gli unici riferimenti di legge esistenti nel merito, cioè quelli relativi alla tematica dei ‘siti contaminati’, normati prima dal D.M. 471/99 e attualmente dal D.Lgs. 152/06. Tali norme, più propriamente finalizzate alla valutazione di stati di contaminazione ‘profonda’ e in qualche modo ‘massiccia’, hanno previsto entrambe una classificazione di alcuni usi dei suoli e, in relazione alla presenza di microinquinanti, hanno quindi fissato limiti per due specifiche classi: i limiti per siti di ‘tipo A’ (‘ad uso verde pubblico, privato e residenziale’) sono in genere di gran lunga più bassi di quelli per siti di ‘tipo B’ (‘ad uso commerciale e industriale’). Il decreto vigente (D.Lgs. 152/06), che ha sostituito il precedente, ha, per così dire, allargato le maglie della tollerabilità delle situazioni di contaminazione dei suoli, includendo nei calcoli della concentrazione dei valori (da confrontare poi con i limiti) anche il cosiddetto ‘scheletro’ (particelle di ghiaia con diametro >2 mm). Nelle elaborazioni del presente rapporto, più finalizzato a valutazioni strettamente ambientali, senza nulla togliere a spunti di riflessioni di carattere sanitario (che peraltro non competono ad ARPA), si potranno cogliere riferimenti ad entrambe le citate normative.

La **figura 1.1** vuole rappresentare uno sforzo di sintesi della *ratio* degli studi intrapresi con le indagini qui illustrate, *ratio* che fa ovviamente affidamento su un ‘effetto memoria’ dei suoli. Ritenendo la rappresentazione sufficientemente suggestiva in sé e richiedendo in realtà ognuno degli elementi in essa contenuti una trattazione troppo estesa, ci si astiene qui da specifici commenti, fatta eccezione per alcune delle questioni che hanno particolarmente condizionato le nostre (come, peraltro, molte altre) indagini in materia.

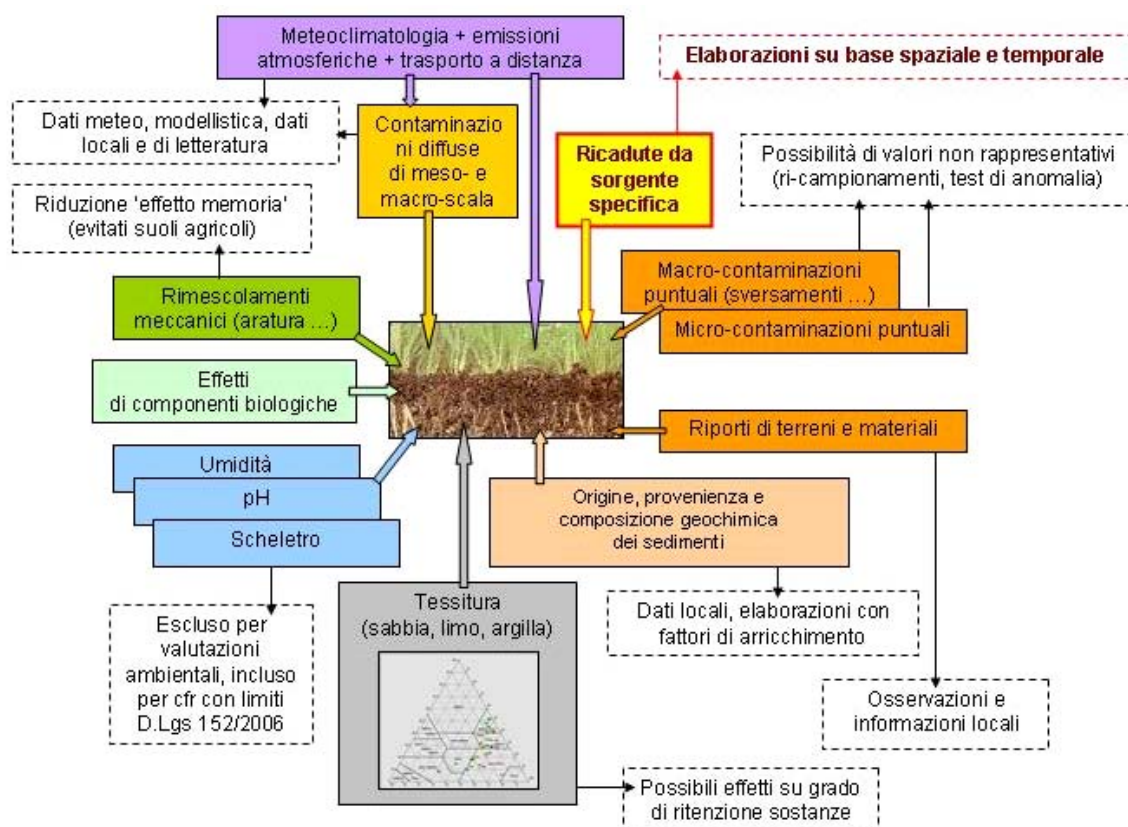


Figura 1.1 Premesse ed elementi caratteristici delle indagini effettuate

Una prima questione riguarda la difficoltà di selezionare i siti ‘più adatti’ a discriminare le pressioni influenti: tale tipo di difficoltà è insito nei campionamenti di suolo così come, in territori fortemente antropizzati, è in genere relativamente basso il numero di siti utilmente campionabili. Va ricordato come, per fini come quelli delle presenti indagini, andrebbero evitati punti di prelievo

direttamente soggetti a pregresse o concomitanti operazioni sul suolo legate ad attività antropiche ‘maggiori’, quali pratiche agricole, movimentazione frequente di mezzi a motore, operazioni di risistemazione di terreni, aree di deposito, ed altro ancora. Va anche detto dell’esistenza di ulteriori possibili elementi di ‘confondimento’, di tipo naturale, collegati alle variazioni di composizione dei suoli e a dinamiche chimiche, fisiche e biologiche. Va infine sottolineato come, essendo, in realtà territoriali come Ferrara, presente una commistione di tipologie differenti di sorgenti emissive (industrie, riscaldamento civile, traffico, ecc.), potrebbe essere facile, per questo, oltre che per gli altri motivi più sopra trattati, cedere a suggestioni interpretative in realtà ingannevoli.

Ulteriore questione, collegata alla precedente, è quella relativa all’importanza di avere dati realmente ‘rappresentativi’ di aree più vaste di quelle campionate. La presenza di micro-contaminazioni, anche massive ma strettamente puntuali, non è necessariamente legata a ricadute ‘a pelle di leopardo’ e risponde non infrequentemente a depositi localizzati o a micro-sversamenti attribuibili a sorgenti transitorie e del tutto accidentali (anche riferibili a molti anni prima), diverse dalle emissioni dei camini in studio. L’immagine che si ricava dall’elaborazione dei dati può allora risentire pesantemente di tali dati abnormi, che vanno ad aggiungersi ad altre ‘anomalie’, per le quali gli specifici *test* statistici, impiegati al fine di rilevarle, nulla ovviamente dicono circa l’opportunità d’includerle o meno fra i dati idonei ad essere elaborati.

Le differenti modalità di campionamento adottate hanno comunque cercato di contenere e di far luce su tale problema. Nello specifico la **figura 1.2**, oltre a richiamare i parametri ricercati (non tutti però ricercati in tutte le indagini qui presentate), dettaglia alcuni aspetti operativi. Se la maggior parte dei campionamenti è stata di tipo *medio-composito* (ricavandosi cioè il dato analitico di ogni sito dalla mescolanza di quattro campioni puntuali prelevati in aree di circa 10 mq), rilievi puntuali (campioni *singoli*, analizzati poi separatamente) sono invece stati riservati all’indagine iniziale (Via Conchetta) proprio per effettuare un approfondimento su un aspetto importante della variabilità dei campionamenti. Analogamente ci si è comportati nei rilievi di metalli della terza indagine (Bando), essendosi per l’appunto in precedenza chiarito come l’esistenza di valori decisamente abnormi possa determinare, soprattutto per tali parametri, una distorsione di rappresentatività (nel senso di un’evidente sovrastima nelle concentrazioni di sito).

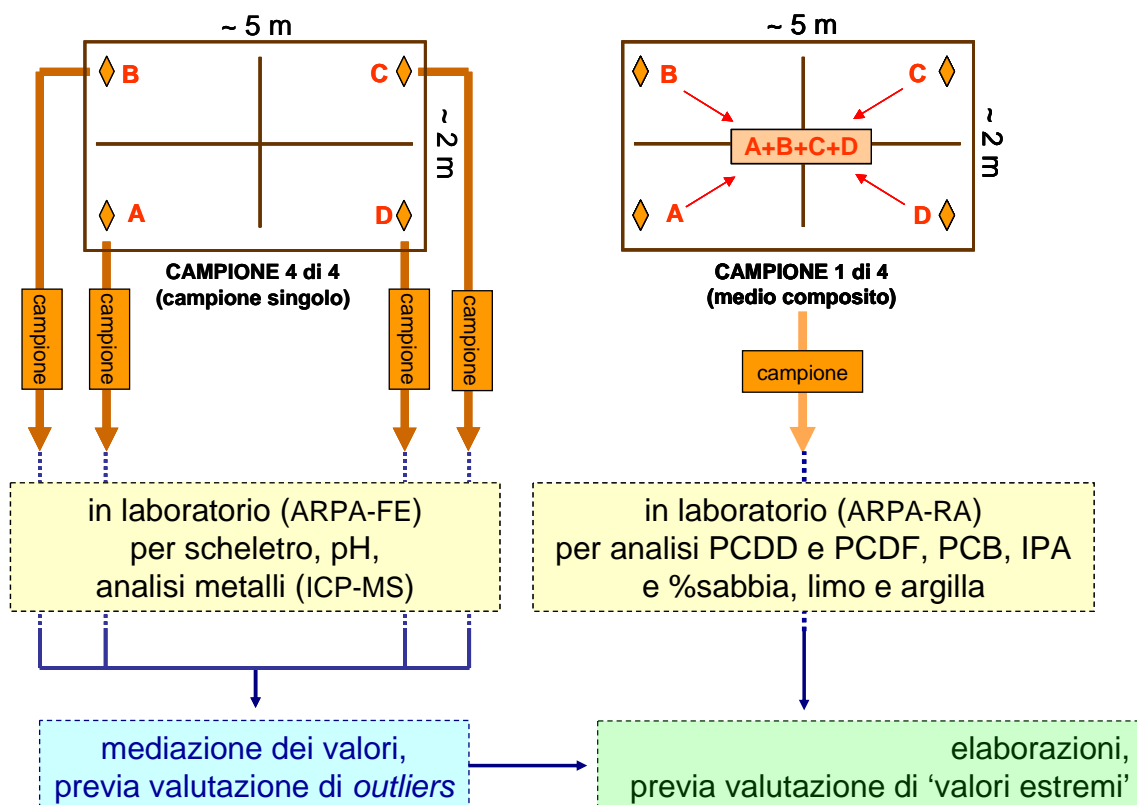


Figura 1.2 Schema-base di campionamento, analisi ed elaborazione dei dati

Un'ultima considerazione di carattere preliminare merita proprio il problema della variabilità inclusa nei dati.

E' a tutti noto come qualsiasi processo di misurazione implichi l'esistenza di una tale variabilità, che, nel caso di misure su matrici ambientali, riguarda tutte le fasi che vanno dal campionamento fino alla produzione strumentale dei dati. Tale variabilità va a sostanziarsi in quella che tecnicamente è definita 'incertezza' e che fa sì che, nel 'leggere' il risultato di una misurazione, si debba considerare che esistono, al di sopra e al di sotto di detto risultato, altri valori dotati anch'essi di una variabile 'probabilità di esistenza'. Va altresì ricordato come i risultati di sistemi di misura vadano a inglobare ulteriori tipi di 'incertezza', quelli (più sopra citati) collegati alle strategie e modalità di campionamento e quindi all'effettivo grado di 'rappresentatività' dei valori prodotti.

In sostanza, i valori, ancorché frutto di misure, vanno sempre e comunque guardati come 'stime' della 'realtà' e ciò (al di là di errori grossolani e di imperizie tecniche e procedurali) risulta tanto più vero quanto più le tecniche di campionamento e di analisi risultano 'deboli'. Basti pensare all'evoluzione strumentale, che, nel giro di pochi anni, ha portato a migliorare i limiti di rilevabilità e la sensibilità di alcuni metodi analitici, proprio nel campo della misurazione di microinquinanti in varie matrici. Quanto appena detto va tenuto in seria considerazione quando si facciano valutazioni 'in proprio' di dati disponibili ma non accompagnati da spiegazioni e considerazioni integrative. Confronti con limiti, di legge o simili, di dati non corredati della relativa 'incertezza' e assemblamento di serie storiche, relative a dati frutto di sistemi di misura molto diversi, rischiano di portare a conclusioni di bassa affidabilità.

## 2. Sintesi della metodologia impiegata e dei risultati ottenuti

La descrizione delle indagini, implementate fra il 2006 e il 2008 dal Servizio Sistemi Ambientali della Sezione ARPA di Ferrara e dalla Direzione della stessa, in tema di micro-contaminazione di suoli superficiali è contenuta in specifiche relazioni (**Allegato “Conchetta”**, **Allegato “Diana”** e **Allegato “Bando”**), che costituiscono allegati al presente **Rapporto**. Trattandosi d'indagini piuttosto articolate e, al momento, ancora disomogenee fra loro in termini elaborativi, al fine di renderne meno onerosa e sperabilmente più chiara la lettura, si è provveduto a stilare una sintesi unitaria, che qui di seguito si riporta.

Il **Rapporto** contiene molti materiali estratti dalle singole relazioni: tali materiali sono stati però riaccortati e rielaborati in un'ottica integrata sotto il profilo metodologico e dei risultati e sono stati arricchiti di specifiche considerazioni e valutazioni. Per avere una visione più dettagliata, ancorché meno integrata, di quanto sinora emerso, s'invita ovviamente comunque a esaminare i sopraccitati *Allegati*.

Tenuto conto della complessità dei testi proposti, prima ancora di procedere alla loro completa presentazione, si è altresì deciso d'iniziare il presente **Rapporto** con alcune (le più importanti) delle **conclusioni** emerse.

Come sempre accade, le indagini condotte hanno portato risposte, suscitato dubbi, generato suggerimenti metodologici, stimolato idee per ulteriori possibili indagini.

Indubbiamente lo studio dei microinquinamenti dei suoli superficiali risente di debolezze inevitabili, la prima delle quali è purtroppo, come già in precedenza sottolineato, la relativamente bassa disponibilità di terreni realmente adatti ad essere campionati al fine di recuperarne il massimo carico informativo in termini di *effetto memoria*.

I confondenti sono numerosissimi. Per esempio è da sottolineare la *variabilità naturale*, circa la quale si hanno non di rado pochi dati locali pregressi e alla quale si deve anche un'inconfrontabilità, a livello informativo fine, di siti distanti tra loro. Sullo specifico, la prima indagine (Via Conchetta e altri siti) ha confermato: il sito di Gherardi, scelto perché facesse da 'riferimento basso', si è rivelato in parte inadatto a tale ruolo.

E' poi molto importante, in indagini del tipo di quelle qui presentate, garantire una *rappresentatività dei campionamenti*: in genere picchi estremamente puntuali di contaminanti inficiano la possibilità di rilevare variazioni di concentrazione da usarsi per una declinazione spaziale della contaminazione dei suoli superficiali in funzione delle sorgenti emissive presenti.

A tal fine le indagini hanno mostrato come sarebbe utile, ancorché molto oneroso, tenere il più possibile sotto controllo la *variabilità insita nei campioni* di ogni sito, e quindi effettuare per ciascuno di essi 4-5 campionamenti, da non trattare come medio-compositi se non dopo aver effettuato le analisi dei singoli punti; infatti alcuni parametri, soprattutto i metalli, mostrano una micro-variabilità spaziale, comportante il rischio di una sovrastima dell'effettiva contaminazione d'area con conseguente malaugurata perdita di rappresentatività informativa della stessa. La prima indagine (su Via Conchetta e altri siti) ha ben focalizzato la questione. Va detto che, comunque, in caso di campioni medio-compositi con analisi dopo miscelazione di campioni puntuali, si richiederebbe, in presenza di valori risultanti particolarmente elevati, un vero e proprio ricampionamento del sito, anche al fine di produrre una ponderata valutazione 'sanitaria'.

Circa le strategie più generali di campionamento, la relativa griglia dei potenziali siti di rilevazione andrebbe adattata, con molta attenzione, alle caratteristiche emissive della porzione di territorio che s'intende studiare: la valutazione di una sorgente puntuale o di una lineare, comunque ben distanti da altre sorgenti, è cosa da indagare molto differentemente rispetto a situazioni d'interconnessione di pressioni vicine, specie se numerose. L'impostazione su griglia radiale, adottata nelle indagini qui presentate, si è dimostrata utile per 'Conchetta' e 'Bando' (sorgenti puntiformi territorialmente 'quasi isolate') ma, almeno con i dati fin qui disponibili, meno utile per 'Diana' (inceneritore all'interno di area di PMI, a ridosso del Polo chimico di Ferrara).

Quanto ai rilievi analitici da effettuare, questi ovviamente dovrebbero variare in funzione delle situazioni emissive presenti, ma si ritiene che il *set* dei parametri debba sempre includere uno studio della tessitura dei suoli campionati, al fine di evitare mascheramenti e interpretazioni grossolanamente distorte dei dati. E' quanto ci si è imposto con chiarezza con la terza indagine (su Bando), nella quale terreni più ricchi di argilla, distanti dal punto di emissione, si sono mostrati decisamente ritentivi di tutti i metalli rispetto ai terreni ben più porosi presenti, purtroppo, nei pressi di esso.

Le indagini qui presentate hanno avuto un carattere di discreta fattibilità, in termini di numero e modalità dei campionamenti, oltre che di tipologia dei microinquinanti ricercati (metalli, diossine e furani, PCB, IPA), ma ulteriori approfondimenti analitici dovranno sempre essere i benvenuti in nuove indagini, beninteso in funzione delle risorse finanziarie, operative, tecniche e scientifiche disponibili a fronte dei benefici conoscitivi attesi.

E veniamo ad una sintesi delle conclusioni sui concreti risultati dei rilievi.

L'ipotesi che si potesse recuperare informazione da un'impostazione spaziale delle indagini, senza 'legarsi troppo' all'effettiva diffusione locale degli inquinanti (come ricavabile da simulazioni modellistiche e da monitoraggi atmosferici), ha mostrato una sua validità di massima.

Circa l'inceneritore di 'Via Conchetta', cessato nella sua attività qualche mese prima della relativa indagine, si è riusciti, forse per la tecnologia 'vecchia' di esso, a rilevarne le tracce per quel che riguarda qualche metallo (per lo meno *piombo*, *rame*, *zinco* e *stagno*) e diossine+furani e PCB.

Gli stessi microinquinanti organici testé citati hanno costituito base suggestiva di una distribuzione spaziale relativamente all'area della (ben differente) centrale energetica di Bando d'Argenta.

Quanto all'inceneritore di 'Via Diana' (Canal Bianco) la specifica indagine non è invece riuscita a far emergere tracce esclusive (e conclusive) della sua presenza: hanno giocato ruolo in ciò probabilmente sia un'ancora insufficiente strategia di campionamento (servirebbero probabilmente più siti di campionamento, e anche più vicini al camino), sia la mancata rilevazione, in quell'occasione, della tessitura dei suoli campionati (influyente sui metalli), sia infine la compresenza nelle aree di altre emissioni di non poco conto (PMI, Polo chimico).

Per quel che riguarda, poi, le aree prese a 'riferimento' per confronti, quella di 'Villa Fulvia' è apparsa utile a costituire 'riferimento basso', mentre quella peri-autostradale ha mostrato un inquinamento marcato non per tutti gli inquinanti: in entrambe le aree andrebbe comunque rilevata la tessitura dei suoli campionati, per meglio chiarire la contaminazione effettiva da metalli e risolvere alcuni dubbi e contraddizioni.

In chiusura, vale la pena di fare un breve cenno anche ai rapporti tra i dati prodotti ed eventuali limiti di concentrazione a protezione della salute e dell'ambiente. L'unico dispositivo di legge in qualche modo collegabile alla contaminazione di suoli superficiali risulta, come più sopra già detto, quello presente nel D.Lgs. 152/06, in realtà definito per temi per così dire 'contigui' e per altri scopi e situazioni; il dispositivo è peraltro andato incontro ad una recente evoluzione rispetto all'immediatamente pregresso dispositivo (il D.M. 471/99), rispetto al quale ha modificato impostazioni, che hanno portato ad una 'maggiore tollerabilità' di situazioni di contaminazione, *in primis* la decisione d'includere nel calcolo delle concentrazioni anche lo 'scheletro', cioè le particelle di ghiaia >2 mm di diametro presente nei campioni esaminati. Senza entrare troppo nel merito della questione, vale la pena rilevare anche come non possano e non debbano sempre essere i soli limiti di legge a costituire base per valutazioni, specie sanitarie, che in realtà debbono tener conto di contestualizzazioni, spaziali e temporali (*trend*), talora molto ardue da effettuarsi, oltre che d'informazioni scientifiche e 'suggerimenti' specie se sovra-nazionali.

Nelle aree campionate nel corso delle tre indagini qui presentate, la stragrande maggioranza dei valori si è posizionata ben al di sotto dei limiti, disposti dalla normativa vigente in termini di 'siti contaminati', e solo qualche volta sono stati osservati superamenti per così dire 'resistenti' ai calcoli dell'incertezza analitica: in taluni casi la causa potrebbe essere stata una micro-

contaminazione del tutto ‘puntuale’ (vedi la micro-variabilità emersa dai rilievi soprattutto, ma non solo, per i metalli), in altri l’esistenza di un probabile ‘fondo’ naturale di alcuni metalli (lo stagno, ma non solo). Per queste situazioni di ‘superamento, come già più sopra sottolineato, si è posto (e si porrà in termini generali anche in futuro) il problema dell’opportunità di onerosi ri-campionamenti e approfondimenti.

E’ risultata comunque certa la bontà dell’impostazione che ha voluto tener separate, beninteso concettualmente e sotto il profilo elaborativo, le finalità di valutazione ambientale da quelle di valutazione sanitaria: gli strumenti di queste ultime (quali l’applicazione di eventuali fattori di tossicità e il trattamento ‘precauzionale’ di valori inferiori ai limiti di quantificazione analitica), è bene ricordarlo ancora una volta, possono realmente distorcere rappresentazioni ed ipotesi interpretative.



## 2.1 Sintesi della metodologia impiegata

Nella **figura 2.1.1** si riportano le aree del comune e della provincia di Ferrara, in cui si sono effettuati i vari campionamenti, mentre le successive **figure 2.1.2, 2.1.3 e 2.1.4** mostrano il dettaglio di alcuni dei siti campionati.

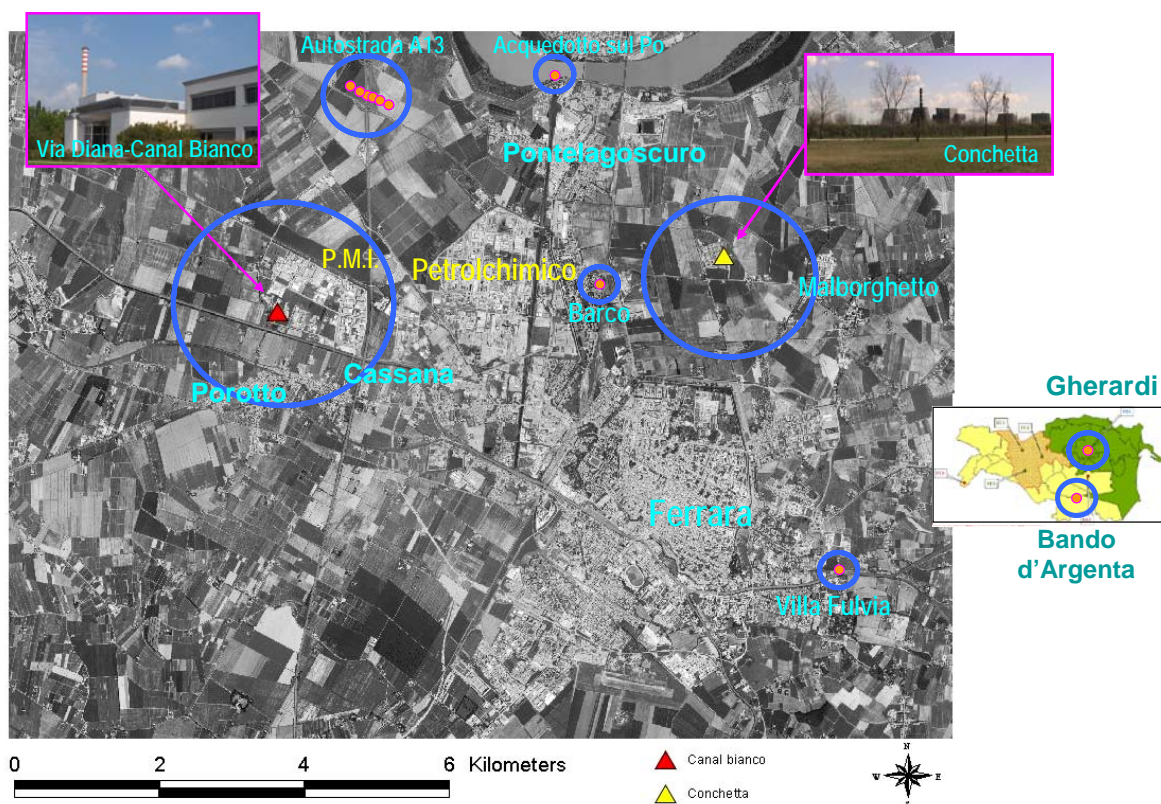


Figura 2.1.1 Aree delle indagini

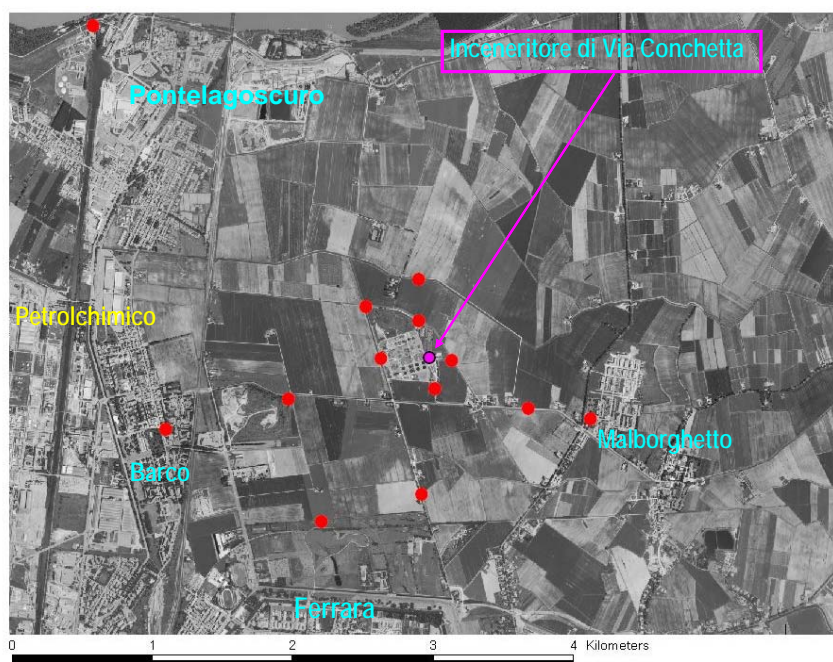
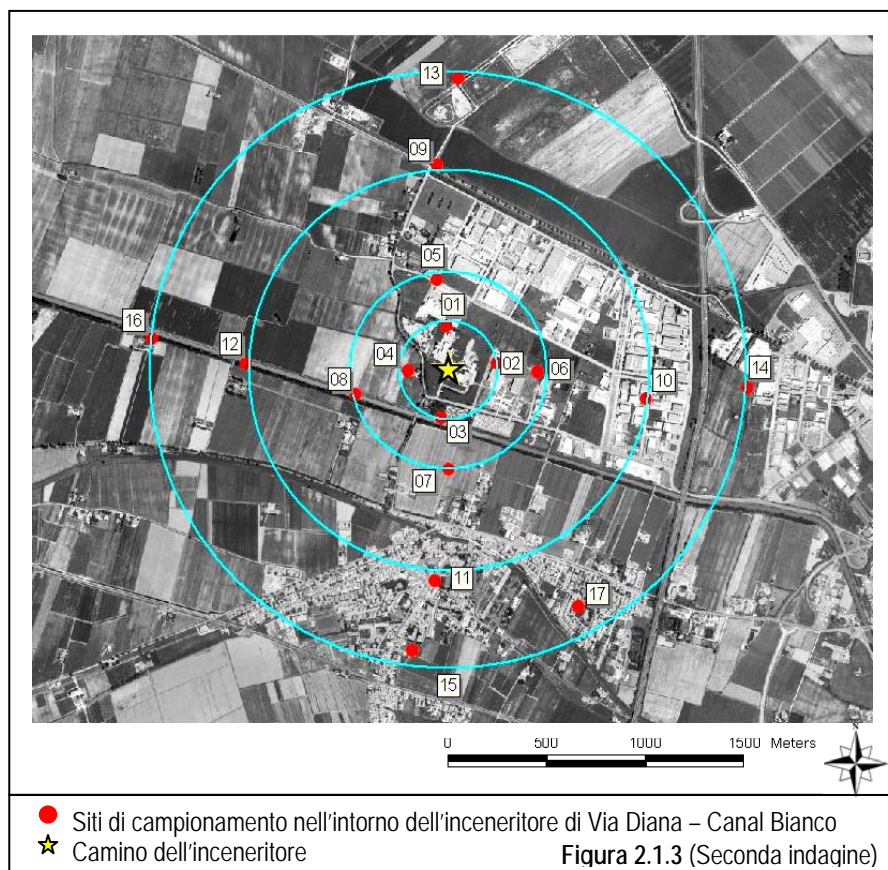


Figura 2.1.2 I siti di Via Conchetta e quelli del Barco e dell'Acquedotto sul Po (prima indagine)



Dal punto di vista dell'*impostazione metodologica*, per tutte le indagini si sono tracciate opportune griglie all'intorno delle sorgenti puntiformi in esame, al fine d'individuare siti per i campionamenti i cui risultati andassero letti tenuto conto delle fasce di distanza dalle sorgenti nonché dei risultati di simulazioni modellistiche diffusionali. La scelta è ricaduta su griglie grosso modo radiali con densità di circonferenze e di punti spazialmente diradanti con la distanza dalle sorgenti.

Ai siti di campionamento ricavati dalla sovrapposizione della geometria delle griglie alla cartografia se ne sono aggiunti altri, dettati dall'opportunità di tener conto dell'esistenza di specifici insediamenti abitativi (nel comune di Ferrara: Malborghetto e Cassana-Porotto; nel comune di Argenta: Bando) o dalla volontà di effettuare sommarî raffronti ritenuti particolarmente significativi, cioè con siti di riferimento presunto 'basso' (a Ferrara: Villa Fulvia e Acquedotto sul Po; nel comune di Jolanda di Savoia: Gherardi) e con siti soggetti a livelli immissivi stimati 'alti' (solo a Ferrara: Barco e intorno ad Autostrada A13).

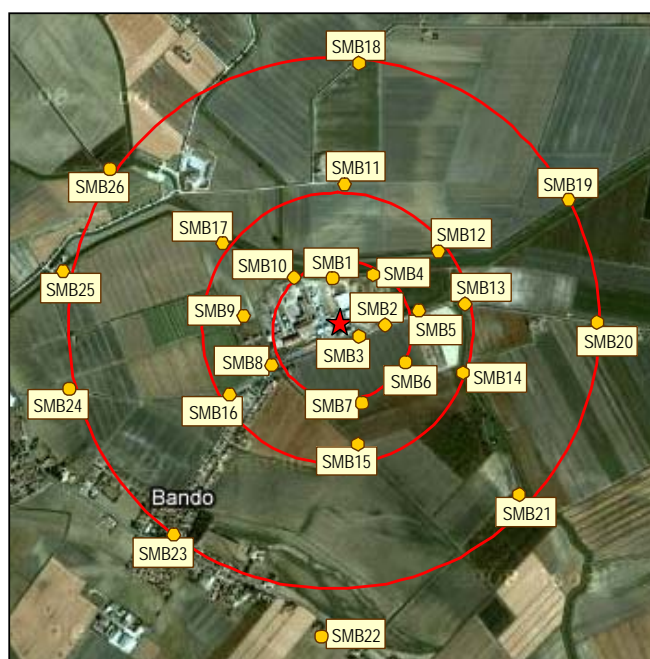


Figura 2.1.4 I siti di campionamento all'intorno dell'impianto di combustione biomasse di Bando (terza indagine)



In ogni caso, i siti della prima indagine (Via Conchetta) hanno coinvolto le seguenti aree:

- area entro 400 metri dall'impianto (punti '1' a W e '2' a E, '3' a N e '4' a S);
- aree fra 0.5 e 1 Km (punto '5' a NW; punto '6' presso il limite di una discarica per inerti, a WSW; punto '8' lungo la strada per Malborghetto (Via Conchetta), a ESE; punto '10' a N; punto '11' a S);
- Malborghetto (punto '9' a ESE, a circa 1.2 Km);
- Parco Urbano (punto '7' a SW, a circa 1.4 Km);
- verde intorno alla stazione delle rete di monitoraggio della qualità dell'aria (Rete MAIA) nel quartiere di Barco (punto '12' a WSW, a circa 2 Km);
- aree urbane a 3-6 Km (punto '13' in località Villa Fulvia; punto '14' adiacente all'argine del Po, presso la Centrale acquedottistica);
- area intorno all'autostrada A13 (punti '15', '16', '17', '18', '20' e '21');
- area presso la stazione della citata Rete MAIA in località Gherardi – Jolanda di Savoia (punto '19', poco più di 6 Km a SE da una rilevante e attiva discarica provinciale per rifiuti urbani).

Per quanto riguarda la seconda indagine (Via Diana-Canal Bianco) i siti coinvolti sono stati:

- 4 siti di influenza a circa 250 m di distanza dal camino (punti '01' a N, '02' a E, '03' a S, '04' a W);
- 4 siti di influenza a circa 500 m di distanza dal camino (punti '05' a N, '06' a E, '07' a S, '08' a W);
- 4 siti di influenza a circa 1000 m di distanza dal camino (punti '09' a N, '10' a E, '11' a S, '12' a W);
- 4 siti di influenza a circa 1500 m di distanza dal camino (punti '13' a N, '14' a E, '15' a S, '16' a W);
- 1 sito in Cassana, presso la nuova stazione (SEF) di monitoraggio della qualità dell'aria (punto '17').

Per quanto riguarda la terza indagine (Bando d'Argenta) i siti coinvolti sono stati:

- 3 siti di influenza entro 200 m di distanza dal camino (punti 'SMB1' a N, 'SMB2' a E, 'SMB3' a SE);
- 8 siti fra 220 e 400 m dal camino (SMB4; SMB5; SMB6; SMB7; SMB8; SMB9; SMB10; SMB15);
- 6 siti a circa 500 m dal camino (SMB11; SMB12; SMB13; SMB14; SMB16; SMB17);
- 9 siti a 1-1.2 Km dal camino (SMB18; SMB19; SMB20; SMB21; SMB22; SMB24; SMB25; SMB26; e SMB23 nell'insediamento abitativo di Bando)

I **campionamenti** relativi alle tre indagini sono stati effettuati dagli stessi operatori (Servizio Sistemi ambientali della Sezione Arpa di Ferrara); i prelievi sono stati a colonna indisturbata fino alla profondità di circa 10 cm, tramite apposito campionatore, dopo aver rimosso il sottile manto erboso ove presente. I terreni da campionare sono stati individuati, fuori da aree di proprietà privata, tra siti incolti, per evitare eventuali apporti di sostanze concimanti e mescolamenti da uno strato all'altro dovuto a operazioni di aratura necessarie per eventuali coltivazioni. Per la prima indagine (Via Conchetta), una volta noti i risultati, una seconda serie di campionamenti veniva effettuata su aree ritenute meritevoli di una loro verifica (17 campioni): alcuni di essi si configuravano come veri e propri ri-campionamenti negli stessi 'quadrilateri', altri come nuovi campionamenti in aree immediatamente adiacenti.

I **parametri** ricercati sono stati: alcuni *metalli* (*antimonio, arsenico, berillio, cadmio, cobalto, cromo totale ed esavalente, nichel, piombo, rame, stagno, tallio, vanadio, zinco*), *policlorodibenzodiossine* (PCDD) e *policlorodibenzofurani* (PCDF), *idrocarburi policiclici aromatici* (IPA) e *policlorobifenili* (PCB). Nell'indagine su Bando sono state aggiunte le determinazioni di *granulometria* e *pH* e sono stati ricercati tutti i PCB *dioxin-like*.

Le analisi per le tre indagini sono state effettuate dagli stessi laboratori (Dipartimenti tecnici delle Sezioni Arpa di Ferrara e di Ravenna); i principali dettagli sono riportati di seguito.

Prima di ogni determinazione, si è provveduto alla preparazione dei campioni per le analisi, effettuando la determinazione del residuo a 105°C e la separazione e quantificazione dello scheletro (particelle > 2 mm).

Circa i metalli, la metodica analitica ha comportato un attacco acido con acqua regia in mineralizzatore a microonde (metodica di riferimento: *Metodo XI 1 e 2 del DM 13/9/99*) e la determinazione in spettrometria di massa con sorgente al plasma (metodica di riferimento *EPA 6020*, tranne che per il Cromo esavalente, per il quale si è usato il *metodo 16 del manuale ANPA 3/2001*).

Circa PCDD/PCDF e PCB, l'estrazione dei campioni è stata effettuata con il sistema ASE (*Accelerated Solvent Extractor*). Gli estratti ottenuti sono stati sottoposti a due purificazioni successive attraverso colonna multistrato e allumina, come riportato nel *metodo EPA 8280*. Le due frazioni raccolte, contenenti rispettivamente PCB la prima e PCDD/PCDF la seconda, sono state analizzate separatamente in spettrometria di massa ad alta risoluzione. Il campione

prima della fase di estrazione è stato addizionato di una quantità nota di standard contenente una miscela di marcanti  $^{13}\text{C}$  così come previsto nel metodo *EPA 8280*.

Circa gli IPA, un'aliquota dell'estratto proveniente dal sistema ASE è stato sottoposto a purificazione per cromatografia su colonna impaccata con gel di silice secondo le modalità riportate nel *Manuale Unichim 825* e la determinazione analitica è stata eseguita in spettrometria di massa ad alta risoluzione.

L'incertezza di misura, cioè l'intervallo da associare ai valori analitici, è stata calcolata in base a quanto previsto dal Sistema di qualità Arpa Emilia-Romagna con l'*Istruzione operativa I50451/LM* ('Validazione e calcolo dell'incertezza di misura dei metodi di prova chimici').

I dati risultanti dalle misure sono stati sottoposti a differenti procedure statistiche e tecniche di **elaborazione**: test per l'individuazione di potenziali 'anomalie' nei dati (*test di Dixon* e *test di Grubbs*, adatti a campioni di ridotta numerosità); procedure per effettuare un'elaborazione esplorativa (*cluster analysis* e *principal components analysis*); elaborazioni grafiche (con *software Excel*, *Statistica* e *Minitab*) e cartografiche (con *software Surfer* e *ArcView*).

L'elaborazione dei dati è stata sempre preceduta da un'approfondita disamina di alcuni aspetti in grado di condizionare gli esiti delle elaborazioni stesse.

Si sono concettualmente tenute separate l'indagine a fini di valutazione 'sanitaria' (confronto con i limiti di legge) e quella a fini di valutazioni 'strettamente ambientali' (relazione spaziale tra emissioni e concentrazioni rinvenute nel suolo).

La lettura 'sanitaria' ha previsto una trattazione dei dati molto 'precauzionale':

- si sono segnalate tutte le potenziali 'anomalie' nei risultati analitici, si è seguita la logica del non più vigente D.M. 471/99 (che, a differenza del vigente D.Lgs. 152/06, non includeva lo 'scheletro' nell'espressione dei valori),
- i valori inferiori ai limiti di quantificazione analitica sono stati considerati quasi sempre pari a detti limiti,
- si è infine enfatizzato il confronto con i limiti di legge relativi ai suoli di siti ad uso verde pubblico, privato e residenziale (tipo A).

Ai fini dell'analisi 'strettamente ambientale' si è invece proceduto ad una trattazione preliminare dei dati che non alterasse soverchiamente la rappresentatività dei siti in termini di contaminazione ambientale:

- sono stati eliminati alcuni dati decisamente 'abnormi' (presumibilmente spiegabili con punte di micro-contaminazione o con potenziali errori grossolani),
- si è comunque escluso lo 'scheletro' dall'espressione dei risultati analitici, i valori inferiori ai limiti di quantificazione analitica sono stati fatti pari alla metà di detti limiti secondo indicazione bibliografica (Istituto Superiore di Sanità - *Trattamento dei dati inferiori al limite di rivelabilità nel calcolo dei risultati analitici* - Rapporto ISTISAN 04/15 – 2004), non si è utilizzata alcuna correzione tossicologica laddove prevista dalla normativa (TEF per PCDD, PCDF e PCB).

## 2.2 Sintesi dei risultati: i metalli

Per quel che riguarda i metalli, va detto che molti di questi sono naturalmente presenti nel suolo in quantità anche consistenti, ma comunque variabili da luogo a luogo in relazione sia alle caratteristiche delle rocce di origine dello stesso, sia ai processi pedogenetici chimici, fisici e biologici che in esso avvengono.

Date l'eterogeneità delle possibili 'contaminazioni' (determinanti interazioni mutevoli e complesse) e la variabilità spaziale e temporale, talora marcata, della composizione di una specifica 'porzione' di suolo, risulta in genere difficile e laborioso (anche tecnicamente) pervenire a valutazioni *certe* circa alterazioni chimiche di entità relativamente *modesta*.

Sulla base degli studi preliminari effettuati nel corso della prima indagine (Via Conchetta) si è potuto rilevare come, soprattutto per alcuni parametri, le rilevazioni puntuali mostrino non di rado una consistente variabilità, che riduce la rappresentatività delle misure, traducendosi più spesso in una sovrastima. Escludendo i parametri trovati assai spesso inferiori al corrispondente limite di quantificazione del metodo (vale a dire *cadmio*, *cromo esavalente*, *mercurio*, *selenio* e *tallio*, che per ciò stesso sono stati quasi sempre esclusi da ulteriori elaborazioni), i coefficienti di variazione percentuali maggiori, mediamente del 30-40% o poco più, si sono avuti per *piombo*, *rame* e *stagno*, mentre i più bassi hanno riguardato *cromo totale*, *nicel* e *vanadio* (coefficienti medi del 10-15%); *antimonio*, *arsenico*, *berillio*, *cadmio*, *cobalto* e *zinco* hanno presentato coefficienti intermedi (mediamente fra il 15 e il 30%).

La citata variabilità si è comunque in genere dimostrata il frutto di singoli campioni, tendenzialmente più alti degli altri prelevati dalla stessa area. Di conseguenza, a parte l'onerosità collegata, il suggerimento di effettuare correntemente, nelle aree indagate, *misurazioni replicate* (cioè analisi dei campioni singoli, prima della loro confluenza in valori medi di sito) sembrerebbe il migliore; in ogni caso andrebbe considerata l'opportunità di ri-campionare quando ci si trova in presenza di valori giudicabili particolarmente 'elevati' e in assenza di altre informazioni sufficientemente giustificative di detti valori nel sito.

Ciò premesso e rinviando per i dettagli agli *Allegati* di approfondimento relativi alle tre indagini, si può qui fornire la sintesi dei risultati ottenuti.

Le **figure da 2.2.1 a 2.2.13** riportano gli istogrammi con l'analisi dei siti delle prime due indagini (Via Conchetta e Via Diana) in funzione dei singoli metalli. Nelle rappresentazioni si è cercato di privilegiare l'aspetto comunicativo: i colori di base delle barre sono stati utilizzati per evidenziare specifici gruppi di siti (es.: il verde per il *cluster* con 'Villa Fulvia' o il grigio per tutti i campioni dell'indagine su Via Diana), i segni interni alle barre sono stati scelti in modo da facilitare l'identificazione dei siti e, insieme con la collocazione relativa delle barre, per rimarcare la distanza dei campionamenti rispetto ad alcune sorgenti potenziali d'inquinamento in studio (es.: gli inceneritori o l'asse autostradale). Nella maggioranza dei grafici è poi inserita, come spunto di riflessione, una riga blu orizzontale, corrispondente al limite che la norma indica per i siti di tipo A (a uso verde pubblico, privato e residenziale) che nei grafici sono stati evidenziati con i triangoli celesti riportati sotto l'asse dei siti. Come già evidenziato in precedenza, va opportunamente ricordato che l'incertezza di misura associata a ogni valore fa sì che quasi tutti i 'superamenti' abbiano probabilità di esistenza anche al di sotto del limite 'A'.

Nel tentativo di ricavare informazioni più chiare, si è anche proceduto ad elaborare un'ulteriore rappresentazione grafica, sintetica e semplificatoria, con i siti disposti in gruppi d'influenza, considerati in qualche modo omogenei al loro interno sulla base sia delle elaborazioni di cui sopra sia di ulteriori valutazioni di merito (**figure da 2.2.14 a 2.2.17**).

Sono stati individuati i seguenti gruppi di siti:

a) l'area a meno di 400 m dall'inceneritore di Via Conchetta (interessata da 4 campionamenti);

- b) un'area fra 0.5 e 1.5 Km dall'inceneritore di Via Conchetta, ma con l'esclusione del sito presso la discarica per inerti (6 campionamenti);
- c) l'area peri-autostradale (6 campionamenti, fra 10 e 150 m a est e a ovest dell'asse stradale);
- d) l'area di Villa Fulvia (4 campionamenti, con funzione di riferimento urbano quanto a ridotte influenze emmissive);
- e) il complesso dei tre rimanenti siti urbani (la zona dell'Acquedotto sul Po, il sito adiacente alla discarica per inerti e il sito di Barco in prossimità del *Petrolchimico*) (3 campionamenti);
- f) l'area di Gherardi-Jolanda di Savoia (4 campionamenti);
- g) l'area a meno di 300 m dall'inceneritore di Via Diana-Canal Bianco (4 campionamenti);
- h) l'area di Porotto-Cassana a fra 1 e 1.5 Km dall'inceneritore di Via Diana-Canal Bianco (3 campionamenti);
- i) un'area in zona Piccola Media Industria fra 0.5 e 1.5 Km dall'inceneritore di Via Diana-Canal Bianco (10 campionamenti).

Figura 2.2.1 ▲ siti di tipo A  
**Piombo (Pb) nel suolo 2006-07 - Indagini 'Conchetta' e 'Diana'**

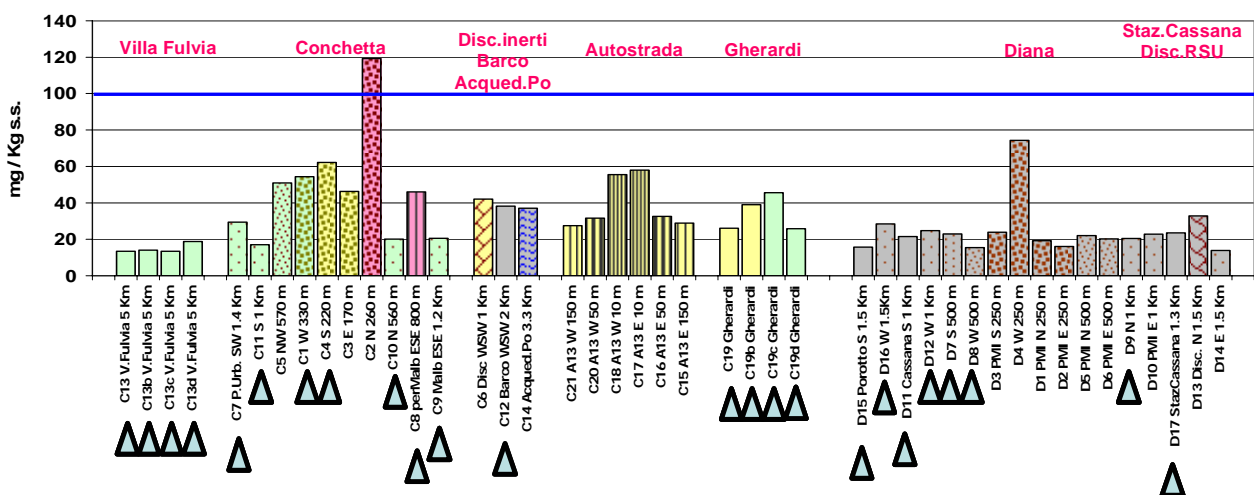
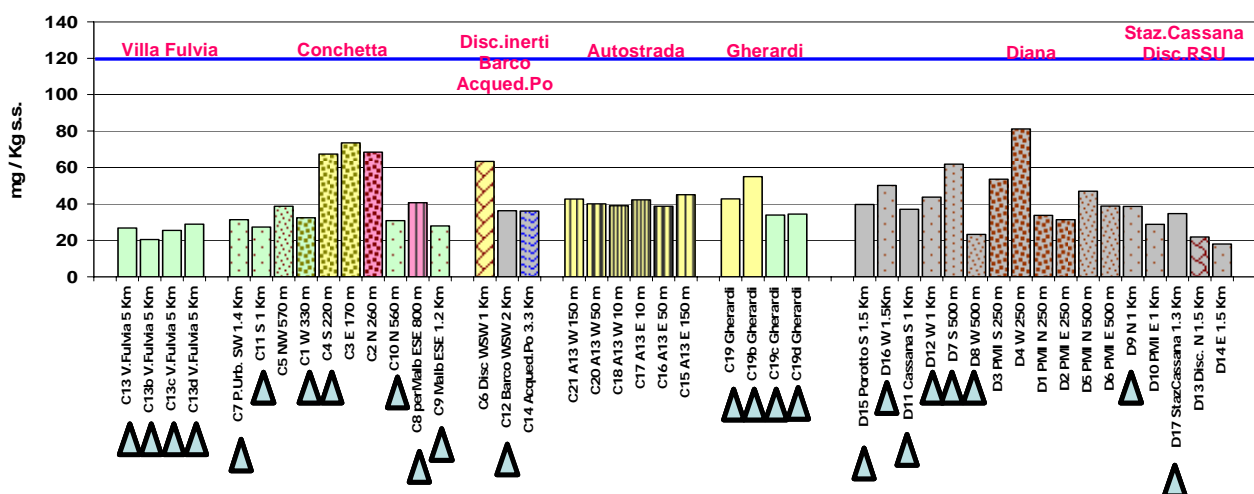


Figura 2.2.2 **Rame (Cu) nel suolo 2006-07 - Indagini 'Conchetta' e 'Diana'**



▲ siti di  
tipo A

Figura 2.2.3

Zinco (Zn) nel suolo 2006-07 - Indagini 'Conchetta' e 'Diana'

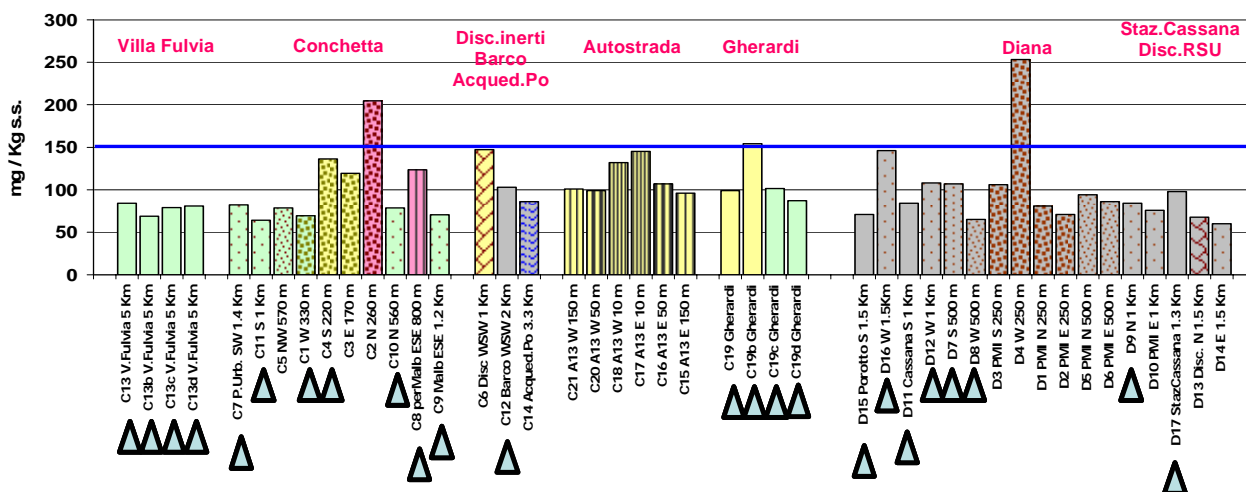


Figura 2.2.4

Stagno (Sn) nel suolo 2006-07 - Indagini 'Conchetta' e 'Diana'

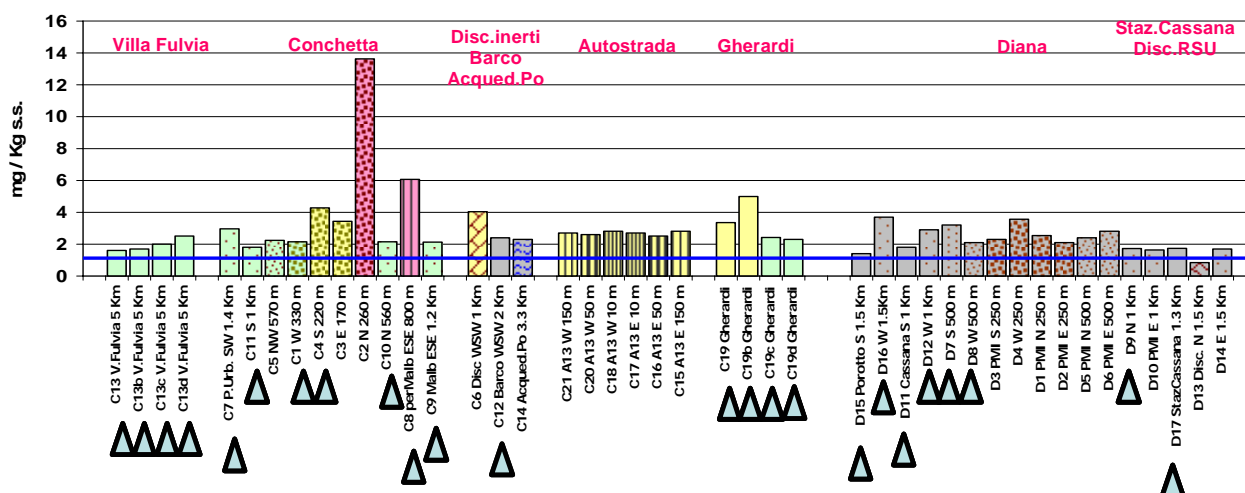
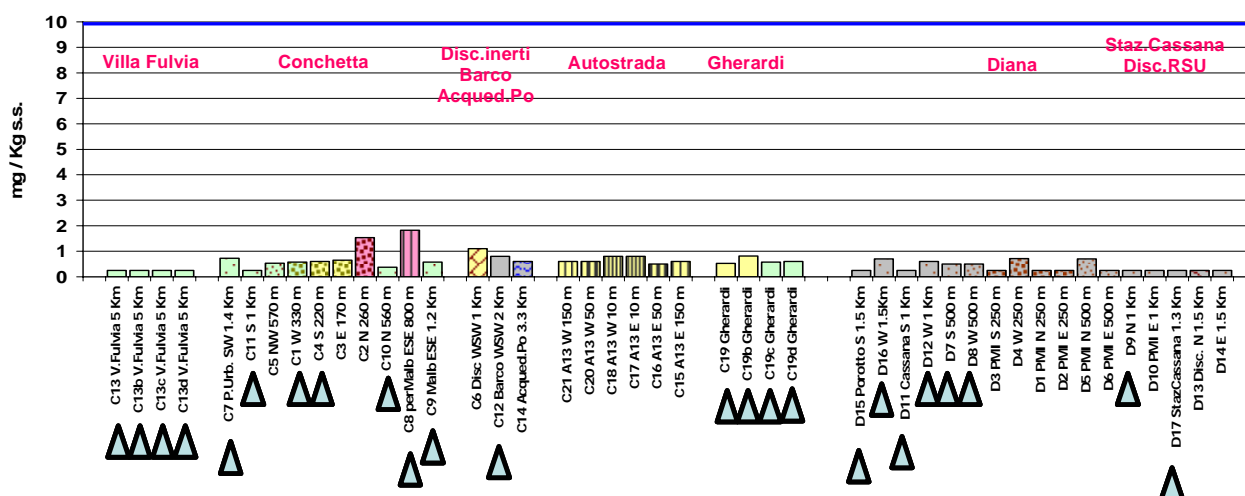


Figura 2.2.5

Antimonio (Sb) nel suolo 2006-07 - Indagini 'Conchetta' e 'Diana'



△ siti di tipo A

Figura 2.2.6

**Cadmio (Cd) nel suolo 2006-07 - Indagini 'Conchetta' e 'Diana'**

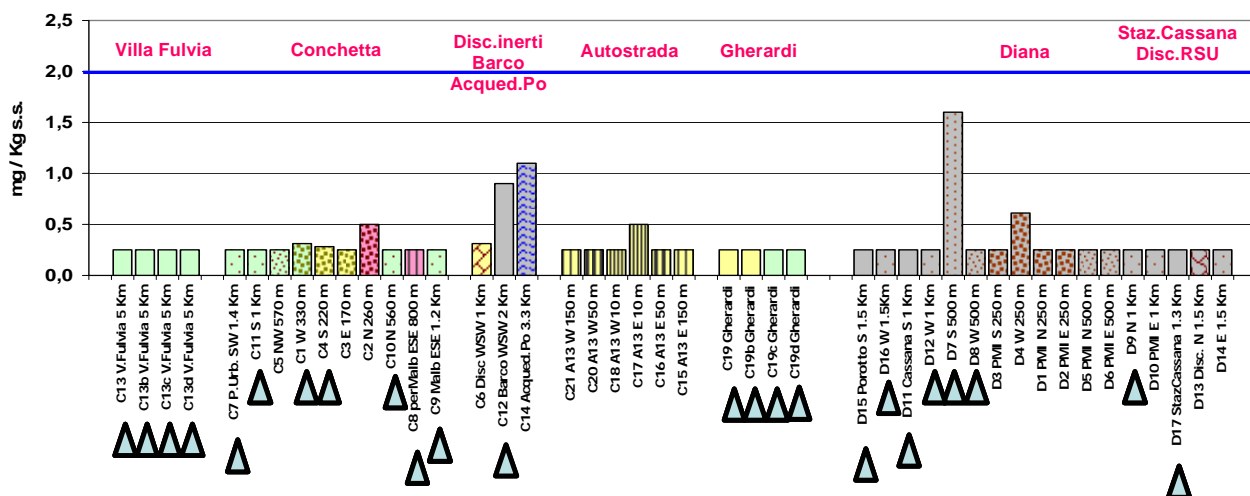


Figura 2.2.7

**Arsenico (As) nel suolo 2006-07 - Indagini 'Conchetta' e 'Diana'**

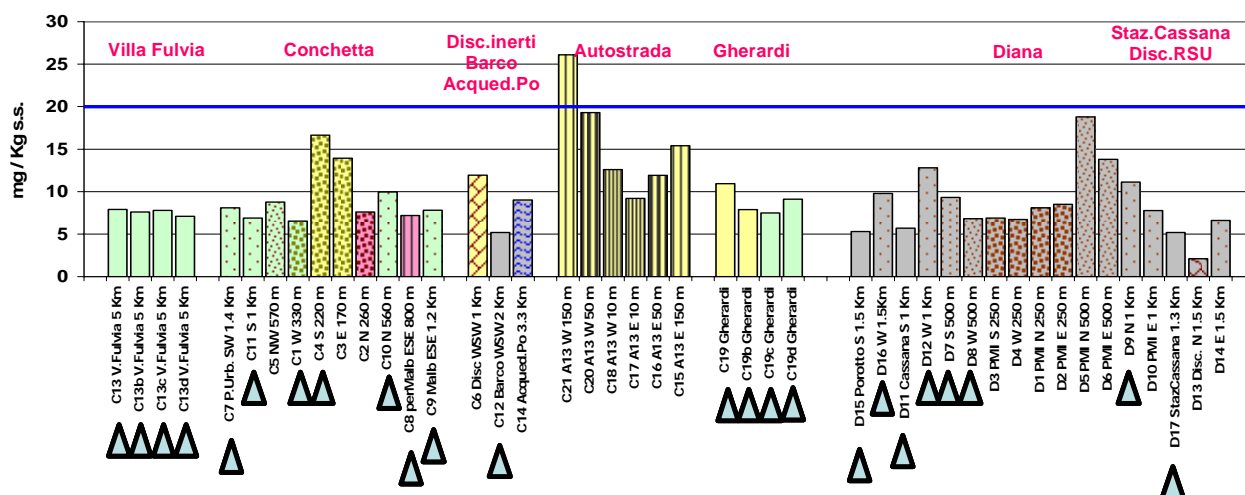
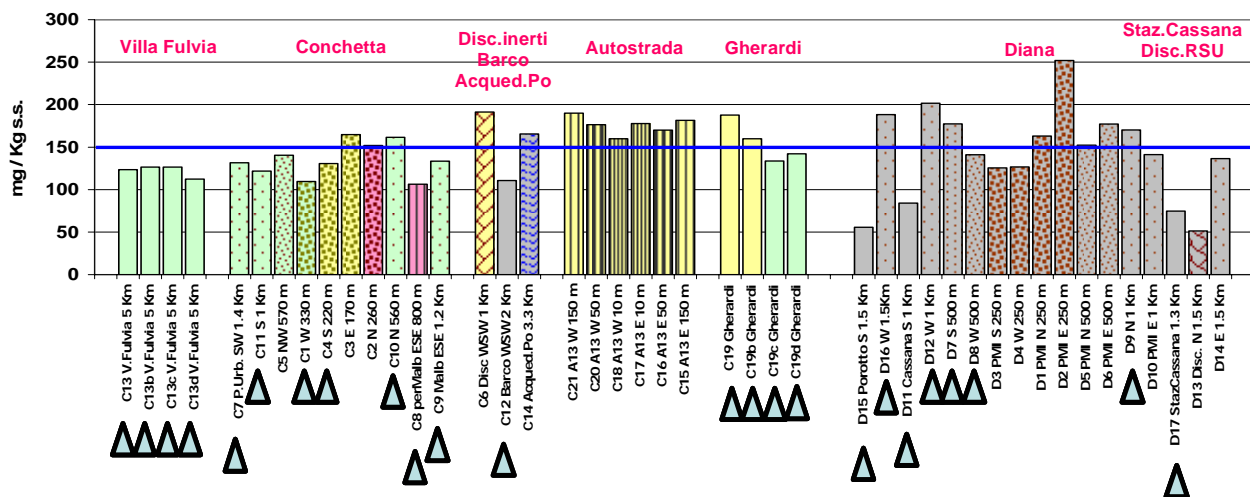


Figura 2.2.8

**Cromo (Cr) totale nel suolo 2006-07 - Indagini 'Conchetta' e 'Diana'**





△ siti di tipo A

Figura 2.2.9

Nichel (Ni) nel suolo 2006-07 - Indagini 'Conchetta' e 'Diana'

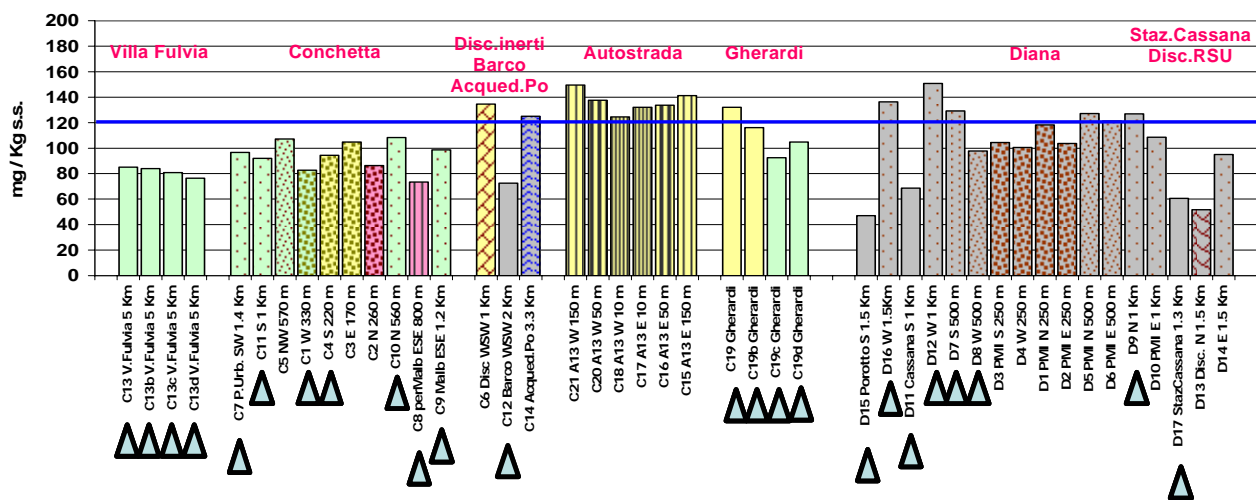


Figura 2.2.10

Berillio (Be) nel suolo 2006-07 - Indagini 'Conchetta' e 'Diana'

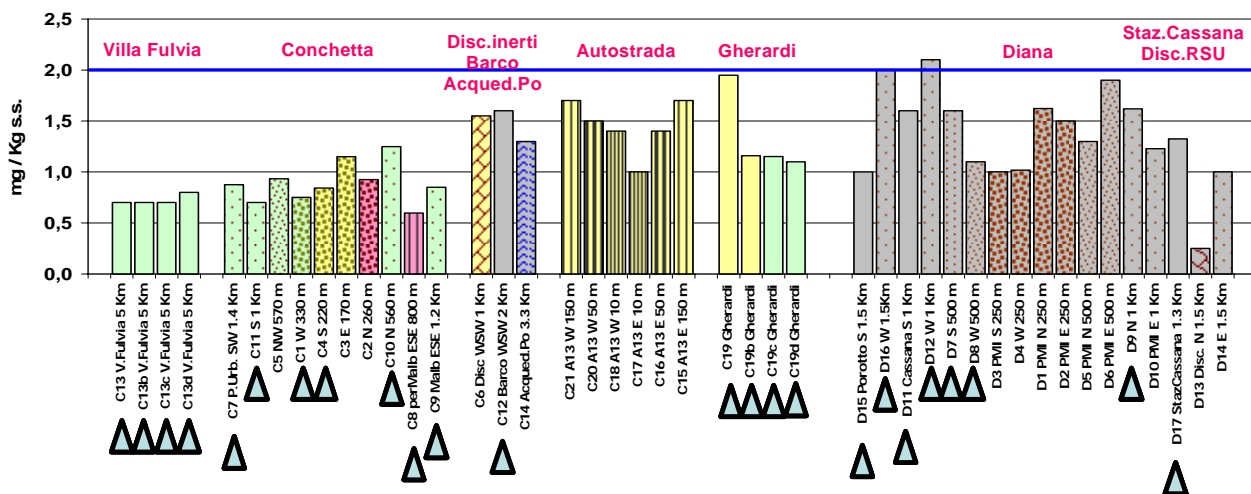


Figura 2.2.11

Cobalto (Co) nel suolo 2006-07 - Indagini 'Conchetta' e 'Diana'

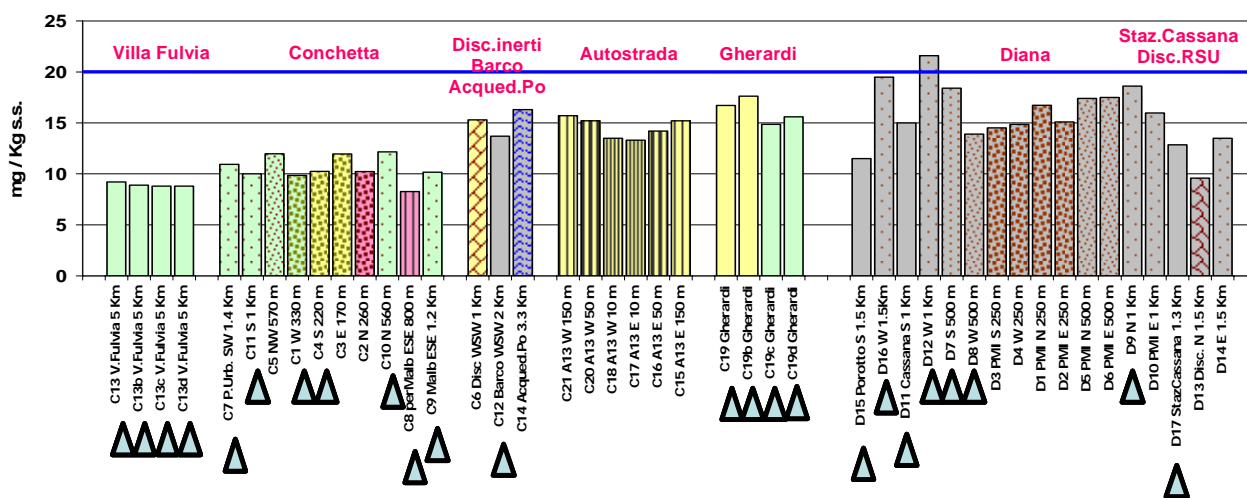


Figura 2.2.12

Tallio (TI) nel suolo 2006-07 - Indagini 'Conchetta' e 'Diana'

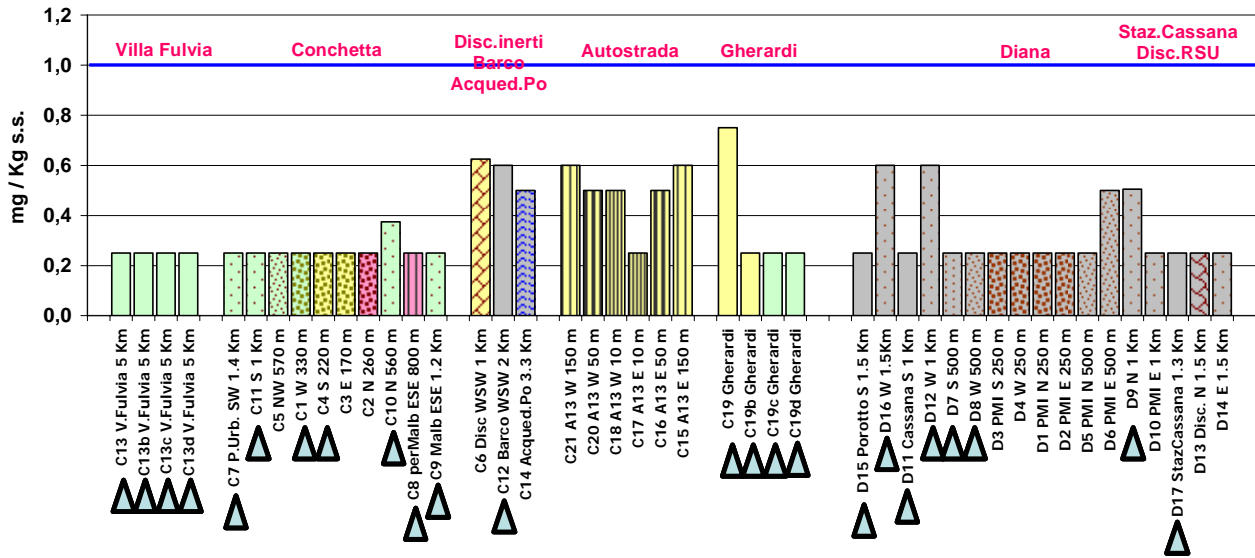


Figura 2.2.13

Vanadio (V) nel suolo 2006-07 - Indagini 'Conchetta' e 'Diana'

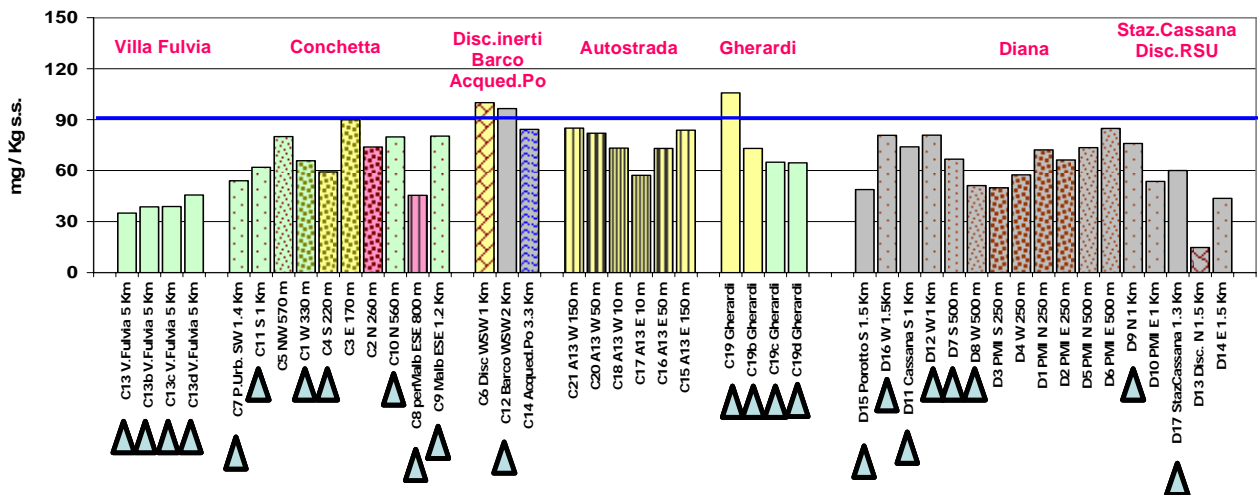


Figura 2.2.14

Indagini 'Conchetta' e 'Diana' 2006-07. Metalli nel suolo per aree.

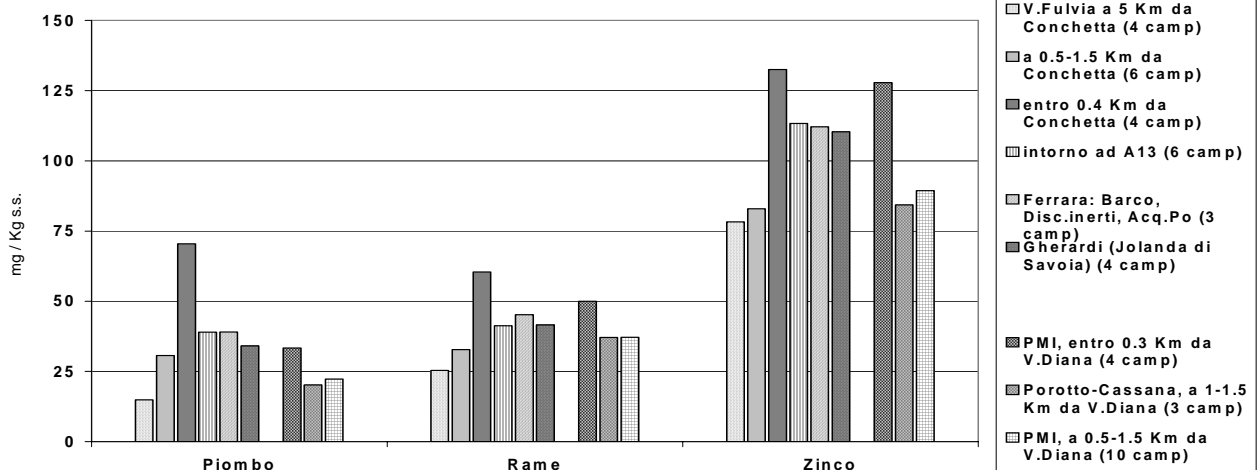


Figura 2.2.15 Indagini 'Conchetta' e 'Diana' 2006-07. Metalli nel suolo per aree.

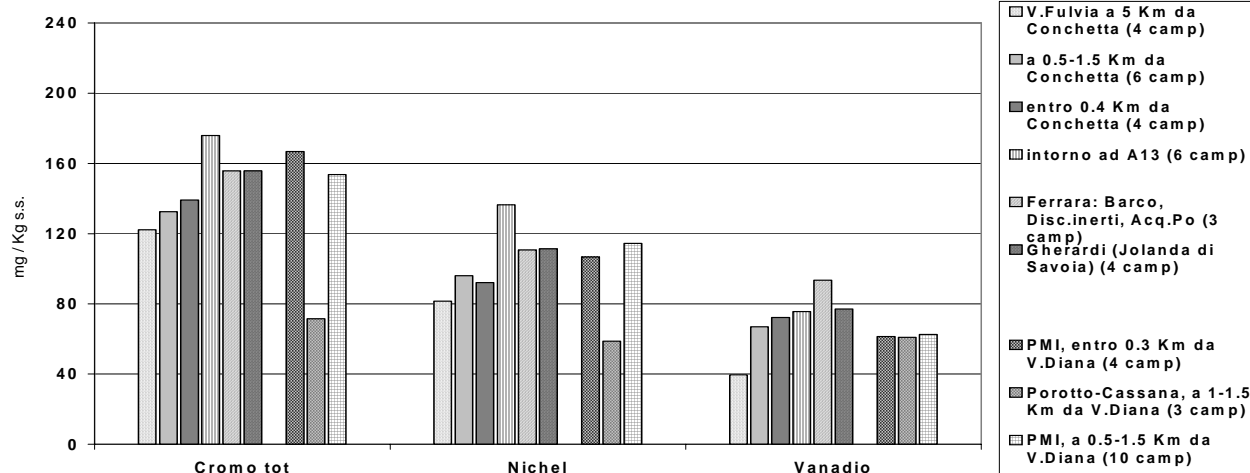


Figura 2.2.16 Indagini 'Conchetta' e 'Diana' 2006-07. Metalli nel suolo per aree.

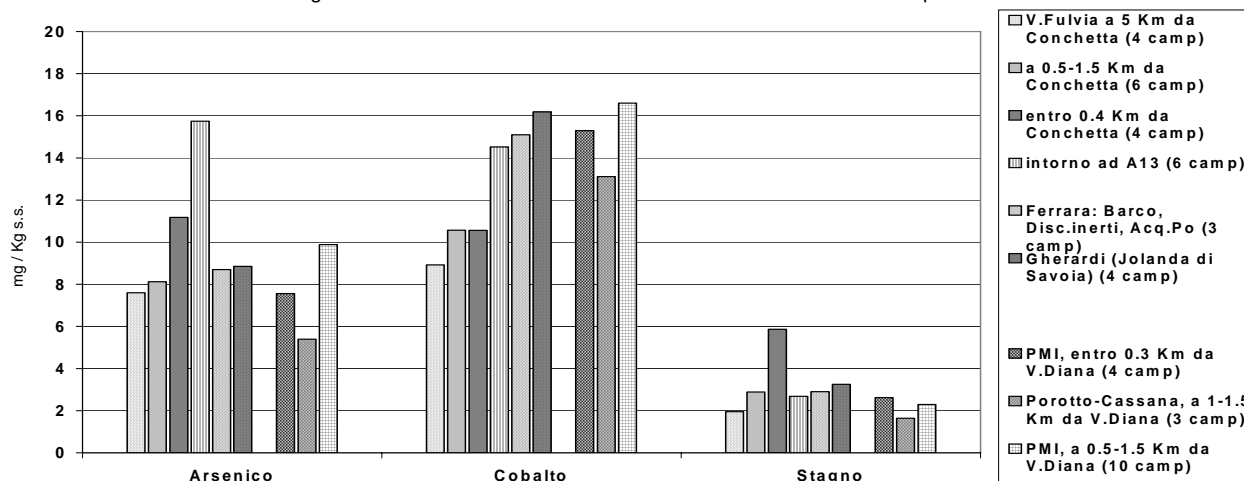
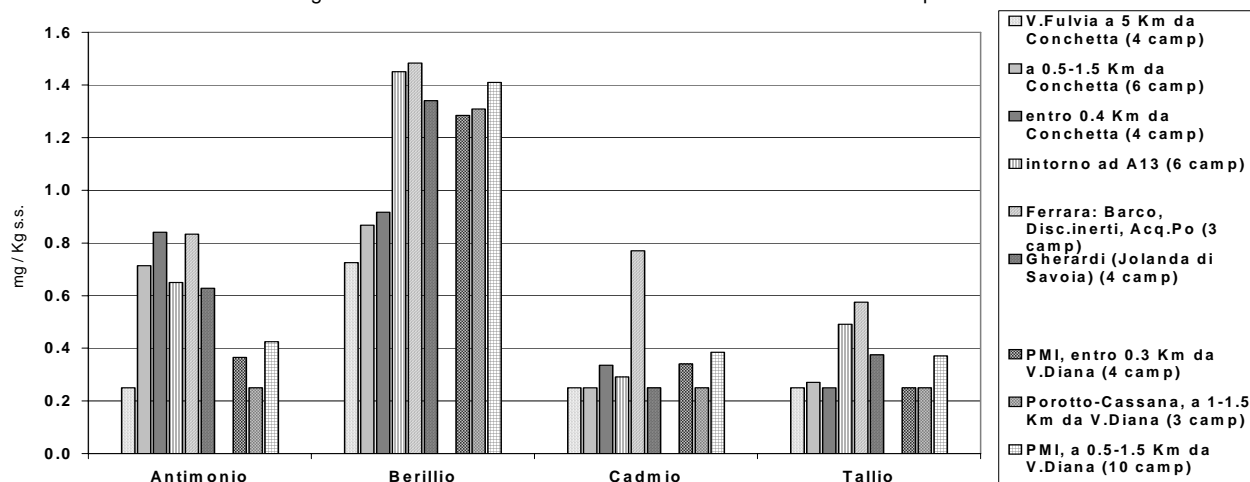


Figura 2.2.17 Indagini 'Conchetta' e 'Diana' 2006-07. Metalli nel suolo per aree.



Per quel che riguarda l'area di 'Villa Fulvia', presa a 'riferimento basso' nel corso della prima indagine, i dati hanno confermato l'effettivo basso tenore della contaminazione per tutti i metalli (ancorché con variazioni tra questi).

Circa l'area intorno all'autostrada A13 (ipotizzata all'avvio come potenzialmente più inquinata delle altre) va notato come in essa si siano effettivamente riscontrati i valori più alti di *cromo totale*, *nicel* e, soprattutto, *arsenico*. L'area ha mostrato anche valori sensibilmente diversi dal 'riferimento basso' di Villa Fulvia per svariati altri metalli (*piombo*, *zinco*, *vanadio*, *berillio*, *cobalto*, *antimonio* e *tallio*). Quanto questi valori siano da imputarsi al traffico autostradale e quanto ad una situazione ambientale a più ampio raggio è più difficile a dirsi: valori comparabili di svariati metalli sono stati trovati anche in altre aree. L'analisi puntuale ha comunque posto qualche interrogativo: se per *piombo*, *zinco* e, meno, *antimonio* i campionamenti a 10 metri dalla carreggiata stradale hanno portato a valori più alti, per altri metalli (*arsenico*, *berillio* e, meno, *cobalto* e *vanadio*) si è riscontrato un aumento nei campionamenti più distanti (a 50 e anche a 150 m); chiara costanza spaziale di valori si è invece avuta per *rame*, *stagno*, *cromo totale* e *nicel*. Alla luce dei risultati della terza indagine (Bando d'Argenta), si è ritenuto che il fenomeno andasse approfondito in un secondo momento anche effettuando ulteriori determinazioni (per lo meno la granulometria dei suoli).

Quanto alle altre aree di Ferrara non prossime agli inceneritori (Gherardi nel territorio comunale di Jolanda di Savoia, e i siti presso l'Acquedotto sul Po e Barco), è difficile al momento effettuare considerazioni. Tali aree, comunque si discostano (in più, e talora sensibilmente) dal 'riferimento basso' di Villa Fulvia per svariati metalli, mentre talora emerge, al contempo, una sostanziale omogeneità con i punti peri-autostradali. Spiegazioni collegabili a caratteristiche diverse dei suoli o alla presenza di terreni di riporto o ad altro ancora saranno da tenere in conto in successivi, attenti approfondimenti.

Per quel che riguarda l'area più prossima all'inceneritore di Via Conchetta, si sono potuti osservare alcuni valori più alti rispetto a tutte le altre aree: ciò risulta abbastanza chiaro per il *piombo*, il *rame*, lo *zinco*, lo *stagno* e, meno, l'*antimonio*, mentre per altri metalli (più marcatamente *arsenico* e *vanadio*) si è potuta apprezzare una differenza (in più) rispetto al 'riferimento basso' di Villa Fulvia. Va notato come l'analisi statistica, collegata alla prima indagine, abbia comunque rilevato una significatività di differenze (in più) rispetto a Villa Fulvia solo per *piombo* e *rame*.

Se si considera l'area fra 0.5 e 1.5 Km circa all'intorno dell'inceneritore di Via Conchetta, quindi ad esso meno prossima, le maggiori differenze (nel senso di valori più alti) rispetto a Villa Fulvia hanno riguardato *piombo* e *antimonio*.

L'analisi dei valori puntuali ha contribuito a rafforzare l'impressione di cogliere l'impronta dell'inceneritore (inattivo da circa 6 mesi rispetto all'indagine) nel suolo superficiale del territorio campionato. Per il *piombo* e l'*antimonio* è stato possibile apprezzare un gradiente spaziale tra i punti delle aree sopra citate. Per il *piombo*, lo *zinco*, lo *stagno*, il *rame* e l'*arsenico*, i valori più alti (sempre riferendosi alle tre aree sopra citate) sono stati forniti proprio dai campionamenti più vicini al camino, cioè da quello a 220 m a S e da quello a 170 m a E dell'inceneritore.

Va comunque rilevato come, se si esclude lo *stagno*, per nessun parametro e, se si applica l'incertezza analitica, praticamente in nessuno dei campioni all'intorno dell'inceneritore è stato trovato superato il limite più basso previsto dalla normativa (cioè quello per suoli di 'tipo A', a uso verde pubblico, privato e residenziale). Per lo *stagno* va comunque sottolineato che esiste un dibattito ancora aperto in merito al limite di concentrazione legislativo troppo basso e molto spesso inferiore anche al fondo naturale. Unica eccezione è costituita da un valore di *cromo totale* prelevato a Gherardi (Jolanda di Savoia). In ogni caso, per detti superamenti, esistendo segnalazioni analoghe per altri siti in pianura padana, si può forse ipotizzare una base comune non irrilevante fra tutti i suoli esaminati dovuta a una distribuzione naturale di alcuni metalli: secondo recenti studi condotti su suoli della piana costiera ferrarese e ravennate (Amorosi & Sammartino, 2005 e 2007) e,

più in generale, per il sottosuolo dell'intera Pianura Padana sud-orientale (Amorosi et al., 2002 e 2007), gli elevati tenori in *cromo* e *nicel* relativi a sedimenti riferibili al Po vengono interpretati come il risultato dello smantellamento dei complessi ofiolitici delle Alpi occidentali.

Per quel che riguarda i metalli nelle aree all'intorno dell'inceneritore di Via Diana-Canal Bianco, non sembrano invece rinvenirsi, con i dati disponibili (tutti derivati da campioni medio-compositi), tracce significative specificamente addebitabili al locale (attivo) inceneritore, poiché l'apparente correlazione inversa relativa a *piombo*, *rame* e *zinco* in realtà è risultata attribuibile ad un solo campione a circa 250 m dall'inceneritore (a ovest). Inoltre, è probabile che i risultati dell'indagine abbiano pesantemente risentito dell'effettuazione di campionamenti a distanze non inferiori ai 250 metri dal camino, oltre che della presenza di altri camini dell'area di PMI, peraltro a ridosso del *Polo chimico* di Ferrara (anch'esso ricco di punti emissivi). Come nel caso dell'interpretazione dei dati peri-autostradali, è anche probabile che la non effettuazione di rilievi contemporanei sulla granulometria dei suoli campionati abbia aggiunto difficoltà interpretative di non poco conto.

A tale ultimo proposito, va qui evidenziato come proprio le difficoltà interpretative dei risultati degli studi su Via Conchetta e Via Diana abbiano determinato la progettazione ed effettuazione di integrazioni ad altra indagine, già programmata e poi condotta in tempi di poco successivi in località Bando d'Argenta.

Nel 2008 si sono eseguiti infatti i campionamenti nelle aree all'intorno della Centrale di Bando (centrale di produzione energia mediante combustione di biomasse); la metodologia impiegata in quell'occasione era grosso modo la stessa delle due indagini su Via Conchetta e su Via Diana, caratterizzandosi però con la determinazione di alcuni altri parametri, fra cui la granulometria. Rinviano per i dettagli alla sintesi della specifica indagine, si può qui richiamare il fatto che la granulometria si mostrava, come ipotizzato, determinante nel provocare variazioni di concentrazione di tutti i metalli (alta correlazione diretta con la presenza di *argilla* nel suolo superficiale, vedi **figura 2.2.18** relativa ad elaborazione con *software Surfer*). Lo studio della tessitura dei suoli ha infatti mostrato come proprio in vicinanza della Centrale sia capitato di raccogliere campioni con una minore percentuale di argilla, decisamente invece maggiore a maggiori distanze, e come tale evenienza si sia dimostrata assai influente sulla capacità di ritenzione di tutti i metalli. In ogni caso vale la pena considerare come ulteriori elaborazioni (*analisi dei residui di regressione*) non abbiano però consentito di rilevare correlazioni negative con la distanza dal camino, ad esclusione di tre soli metalli (*berillio*, *rame* e, meno, *vanadio*).

Nelle successive **figure da 2.2.19 a 2.2.30** si riportano i risultati dei rilievi di metalli in Bando, accostati a quelli effettuati nelle altre indagini.



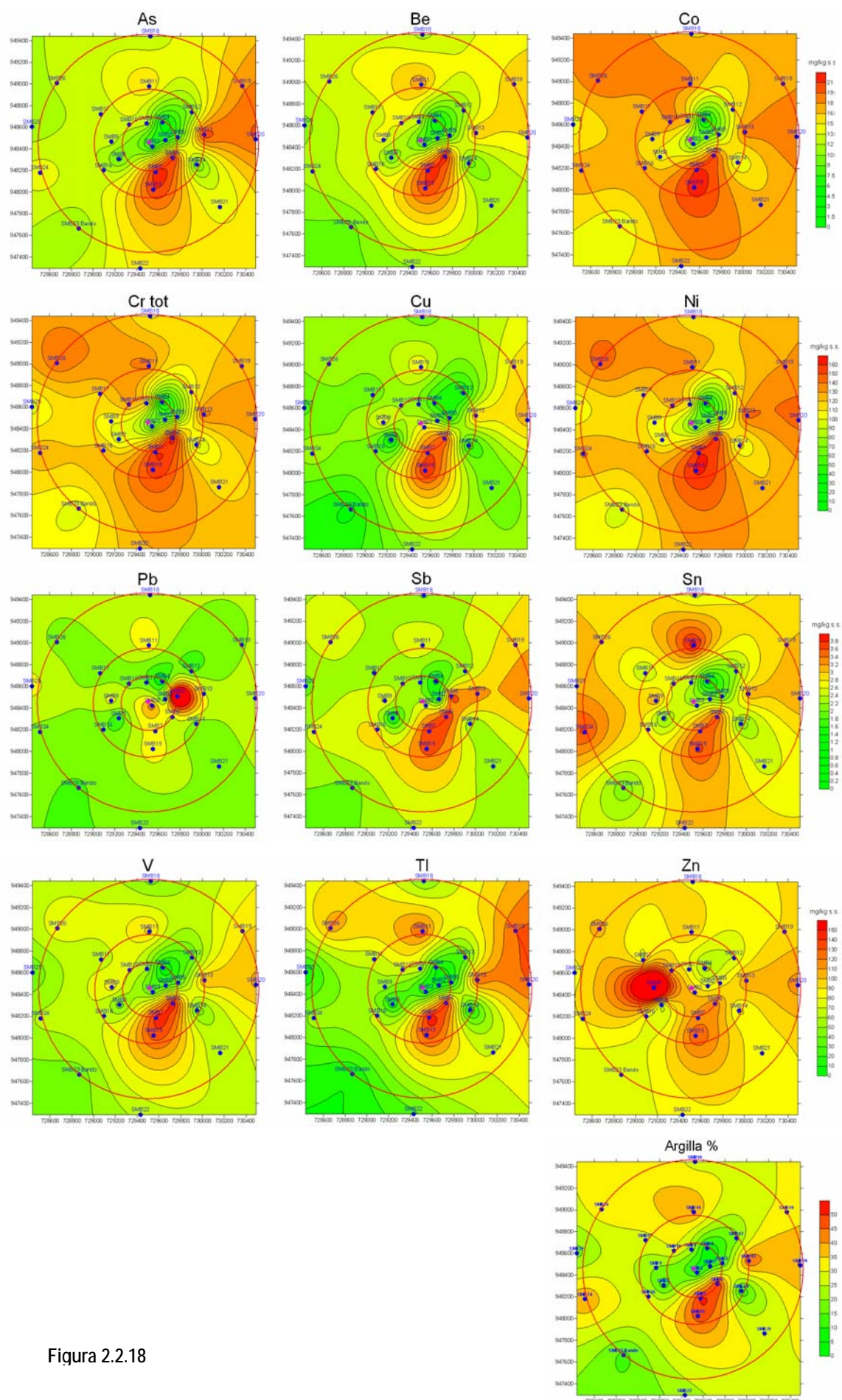


Figura 2.2.18

Figura 2.2.19

Campioni di suolo superficiale. Piombo.

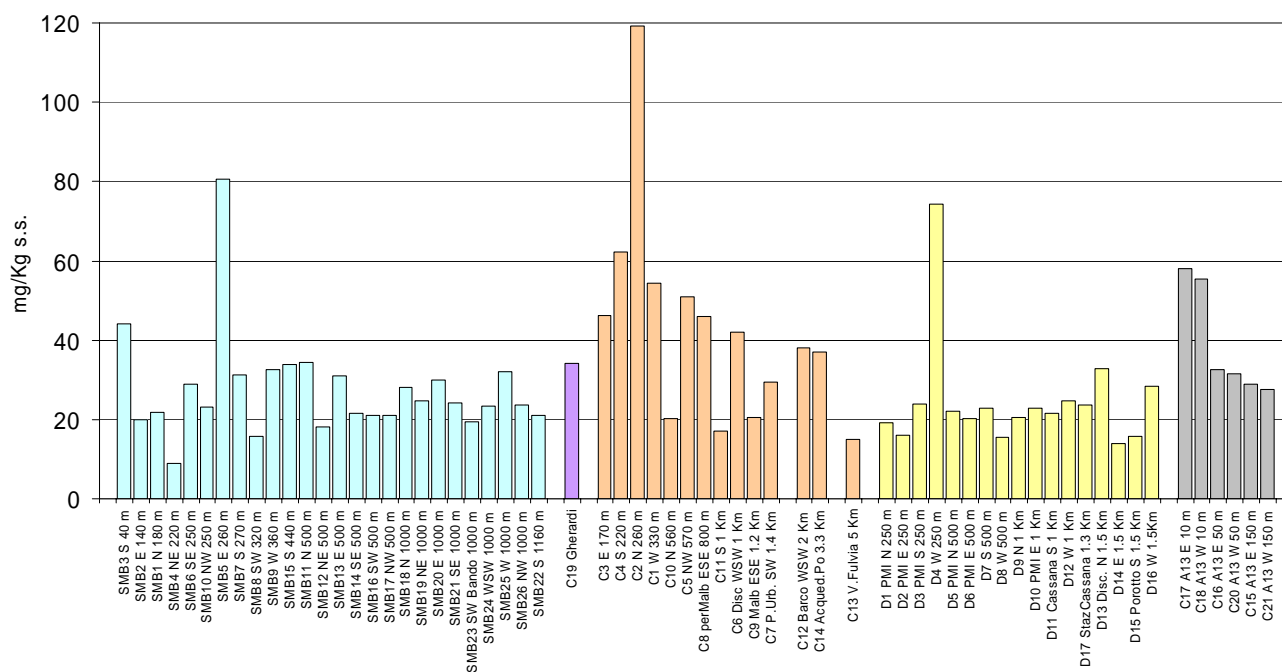


Figura 2.2.20

Campioni di suolo superficiale. Rame.

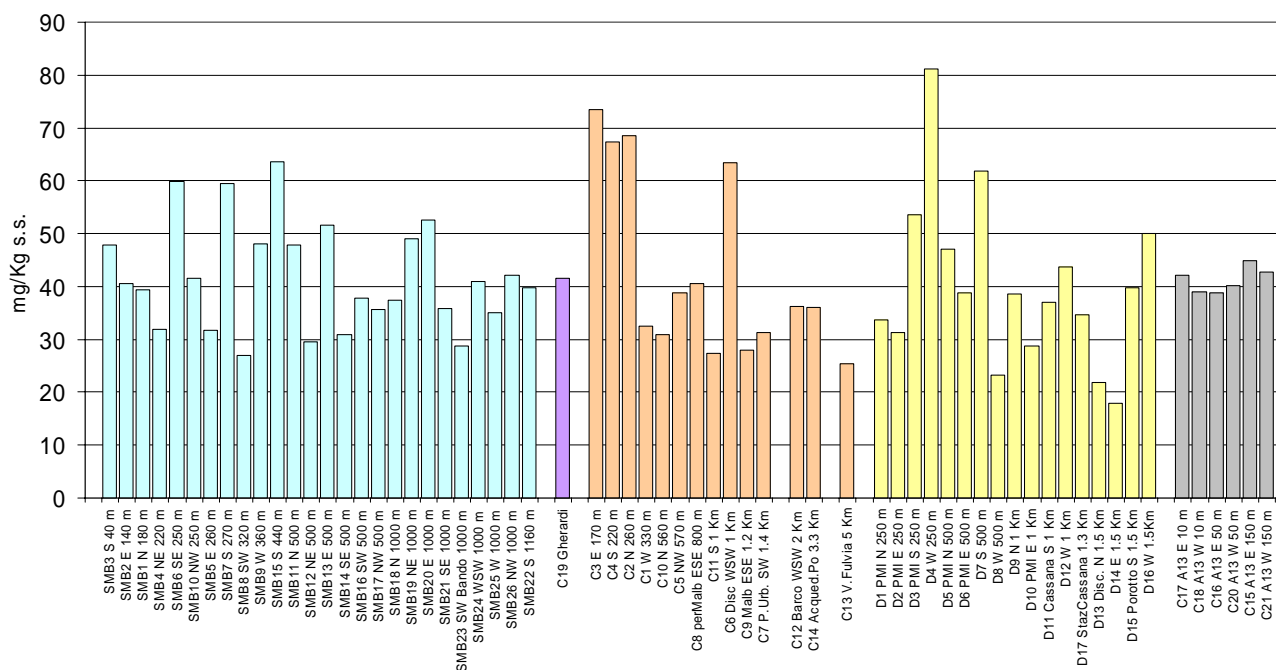


Figura 2.2.21

Campioni di suolo superficiale. Zinco.

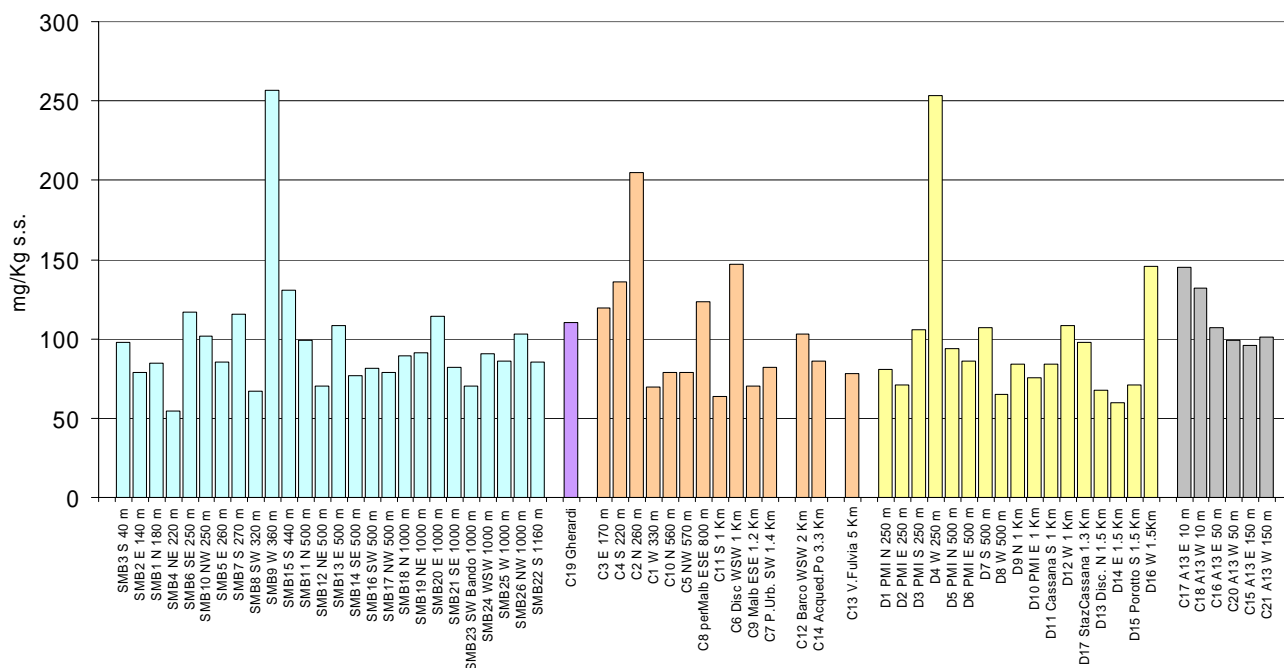


Figura 2.2.22

Campioni di suolo superficiale. Stagno.

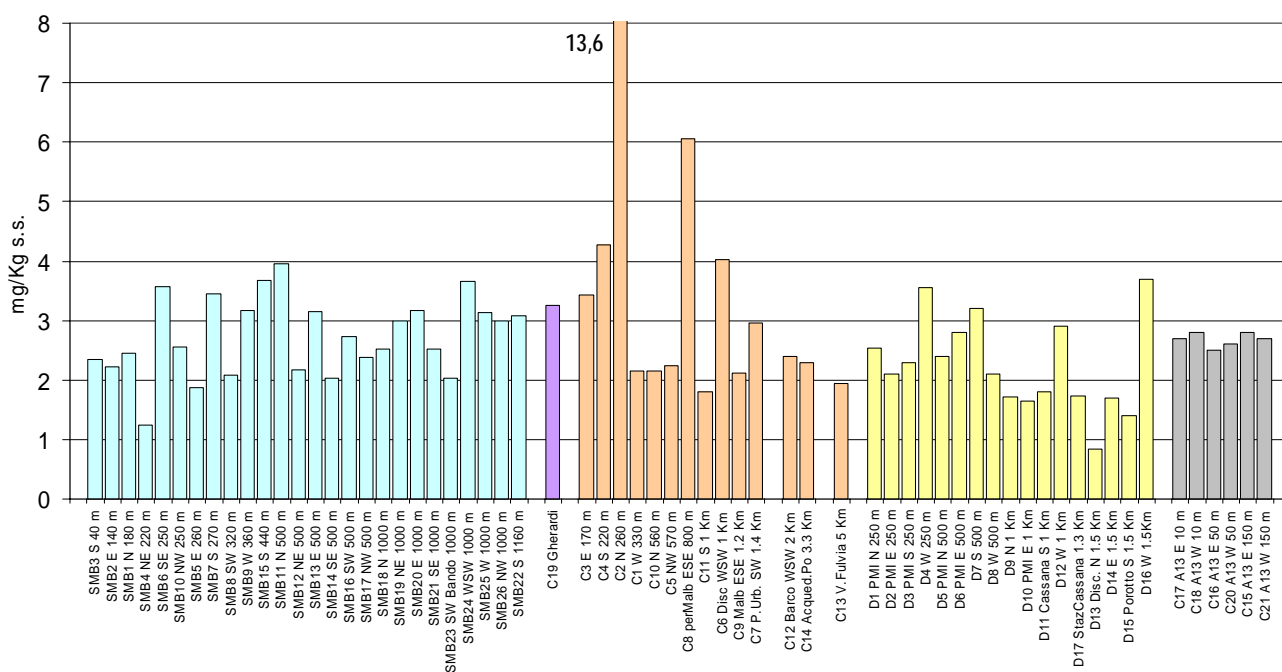




Figura 2.2.23

Campioni di suolo superficiale. Antimonio.

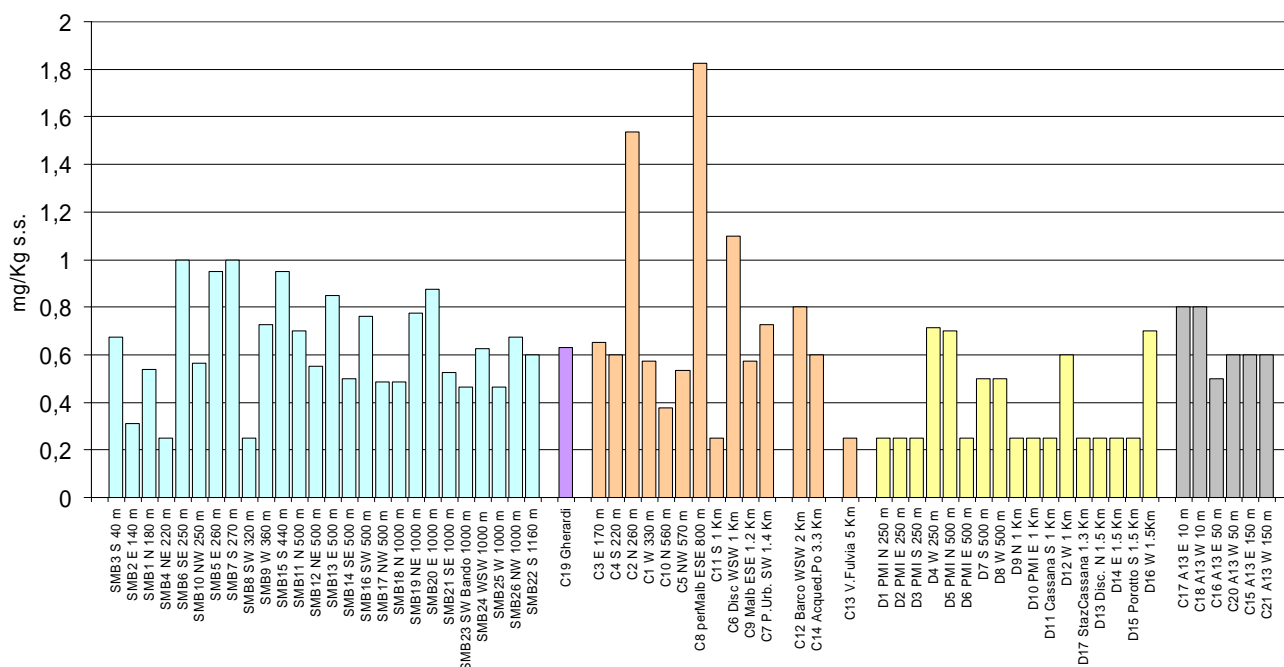


Figura 2.2.24

Campioni di suolo superficiale. Arsenico.

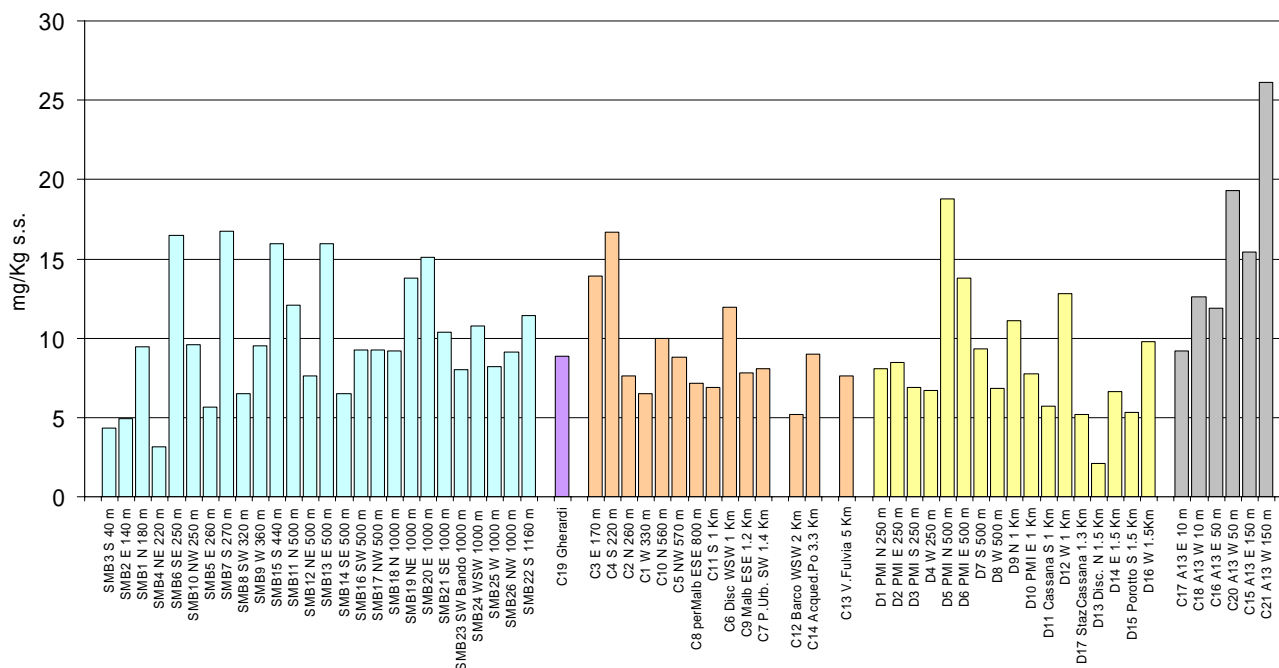


Figura 2.2.25

Campioni di suolo superficiale. Cromo totale.

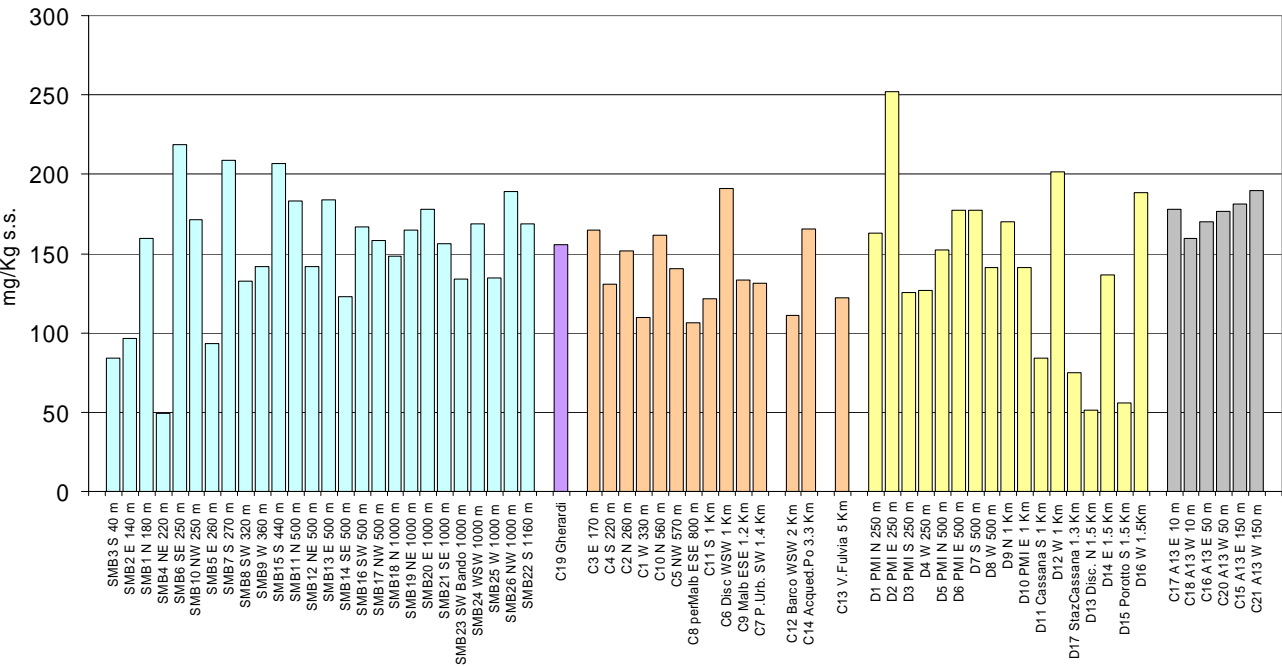


Figura 2.2.26

Campioni di suolo superficiale. Nichel.

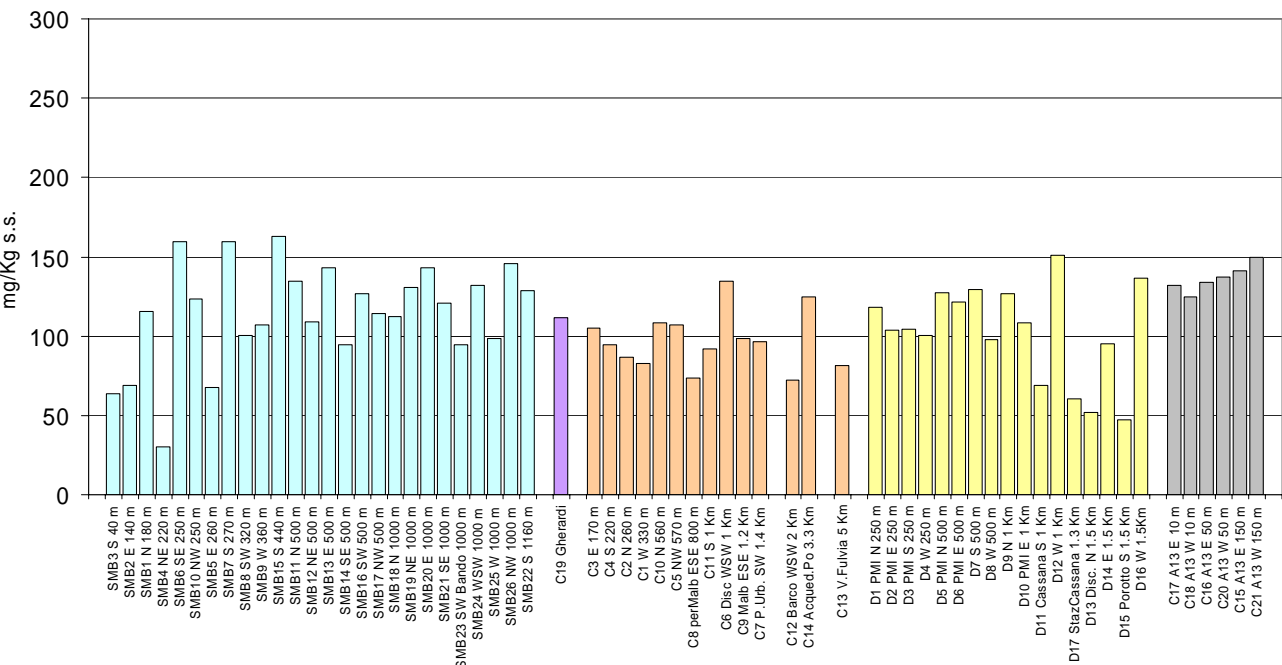


Figura 2.2.27

Campioni di suolo superficiale. Berillio.

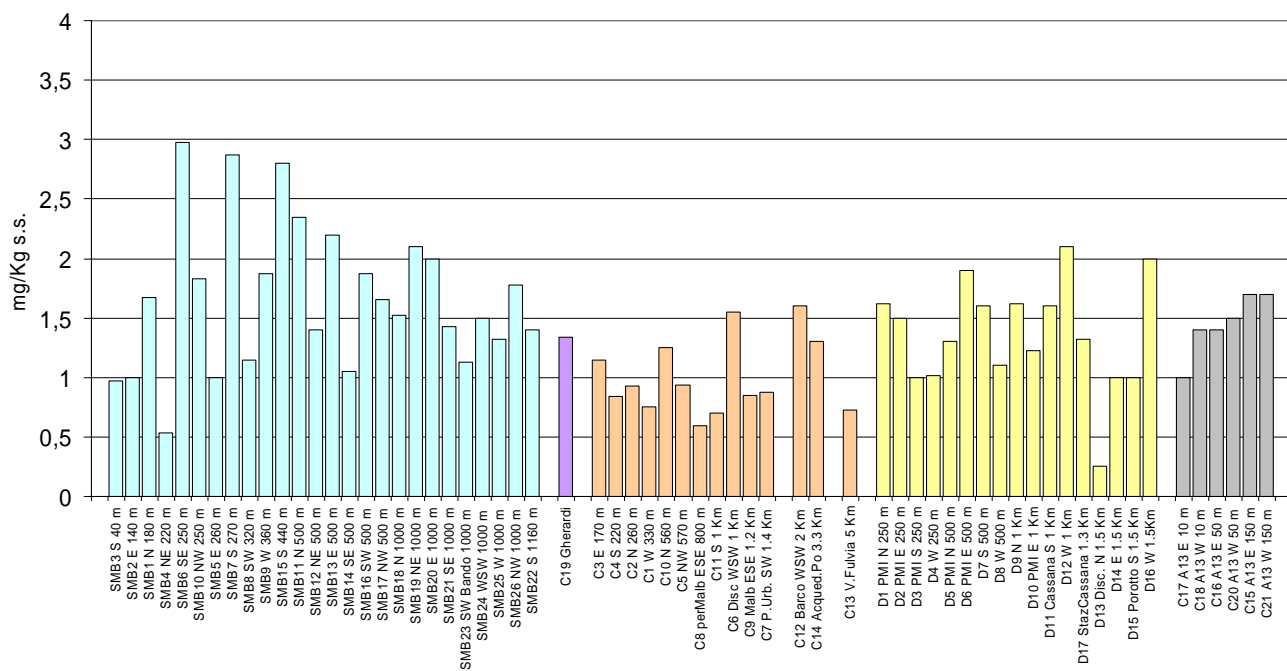


Figura 2.2.28

Campioni di suolo superficiale. Cobalto.

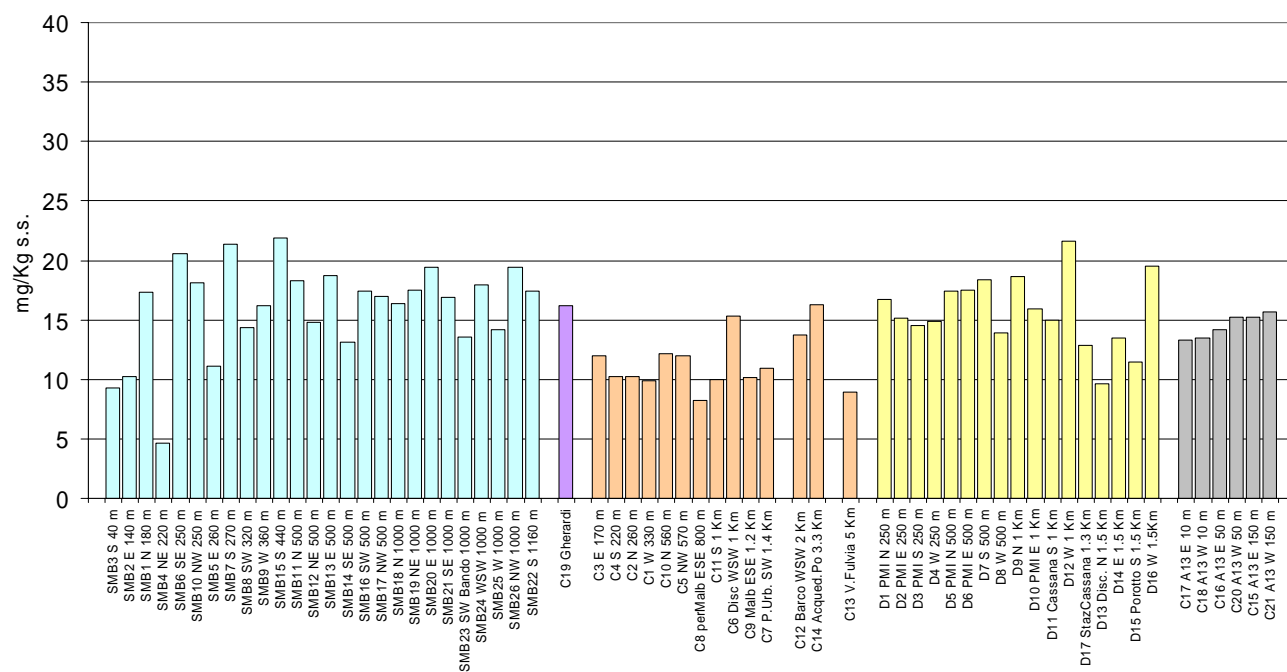


Figura 2.2.29

Campioni di suolo superficiale. Tallio.

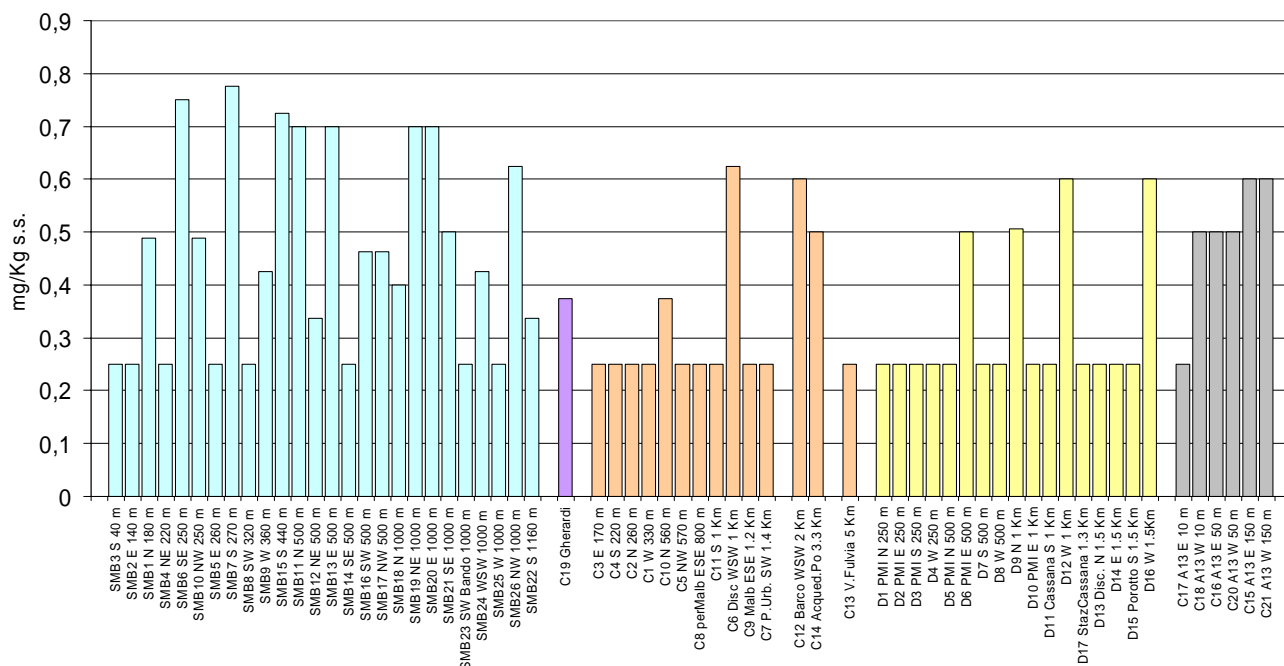
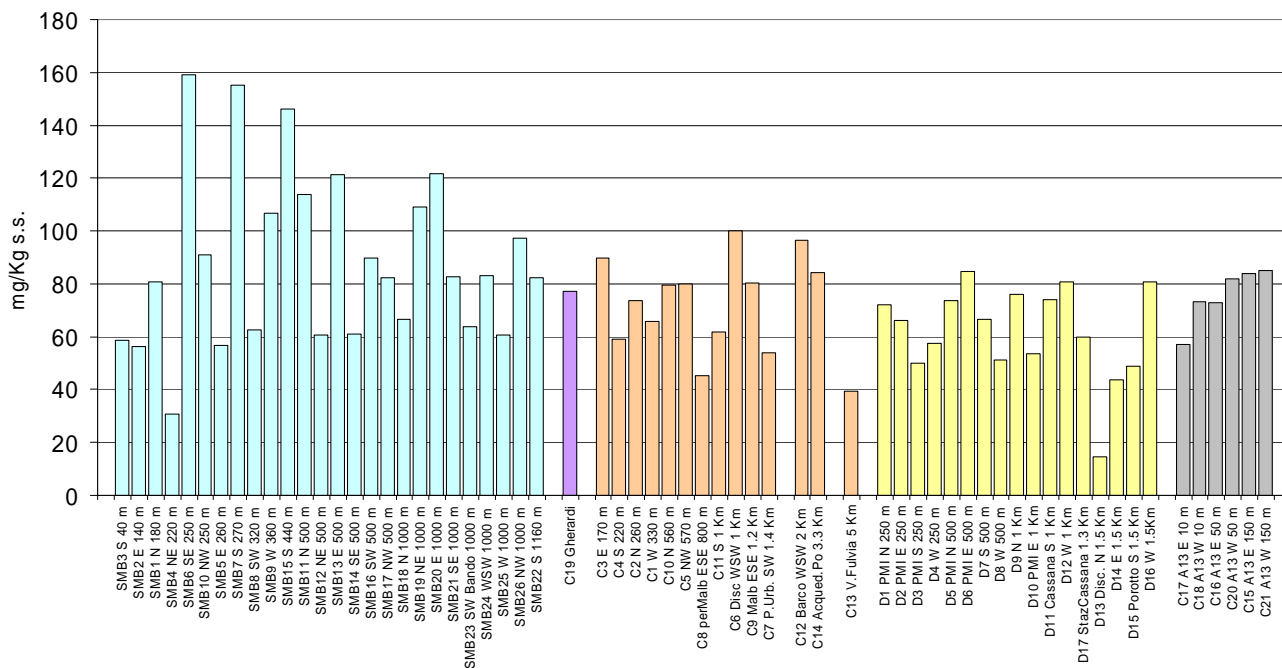


Figura 2.2.30

Campioni di suolo superficiale. Vanadio.



## 2.3 Sintesi dei risultati: diossine e furani (PCDD e PCDF)

E' opportuno, prima di esporre i risultati dei rilievi di *diossine* e *furani*, richiamare alcune informazioni salienti circa tali inquinanti, ricavandole soprattutto da quanto pubblicato magistralmente da APAT qualche anno fa (*Diossine Furani e PCB*, edizione febbraio 2006). Le *policlorodibenzodiossine* (PCDD) e i *policlorodibenzofurani* (PCDF) costituiscono un insieme di 210 *idrocarburi aromatici policlorurati* per lo più di origine antropica, la cui pericolosità è legata alle loro caratteristiche di stabilità e persistenza ambientale, bioaccumulabilità e tossicità. Per dirla con APAT, esistono complessivamente 75 *congeneri* (cioè specie chimiche) di *diossine* e 135 di *furani*, di cui “però solo 17, 7 PCDD e 10 PCDF rispettivamente, destano particolare preoccupazione dal punto di vista tossicologico”.

Nello specifico “la tossicità delle diossine dipende dal numero e dalla posizione degli atomi di cloro sull’anello aromatico, le più tossiche possiedono 4 atomi di cloro legati agli atomi di carbonio  $\beta$  dell’anello aromatico e pochi o nessun atomo di cloro legato agli atomi di carbonio  $\alpha$  dell’anello aromatico... . Nella terminologia corrente il termine “diossina”, al singolare questa volta, è talora usato come sinonimo della 2,3,7,8-*tetracloro-dibenzo-p-diossina* (TCDD), ossia del congenere maggiormente tossico (unico riconosciuto possibile cancerogeno per l’uomo) ... Di converso la diossina con maggior grado di clorurazione, vale a dire la *ottaclorodibenzo-p-diossina* (OCDD) presenta una tossicità bassa, comparata con quella degli altri congeneri ...”.

Le diossine sono sostanze semivolatili e termostabili, insolubili in acqua ma altamente solubili nei grassi ed estremamente resistenti alla degradazione chimica e biologica. “Nel suolo si legano alla frazione organica presente e, una volta adsorbite (ovvero “legate” e concentrate su una superficie, rappresentata, ad esempio, dalla fase solida del suolo), rimangono relativamente immobili: a causa della loro insolubilità in acqua non tendono a migrare in profondità. Pur essendo scarsamente idrosolubili, trovano nell’acqua un’ottima via di diffusione una volta adsorbite sulle particelle minerali ed organiche presenti in sospensione ... A causa della loro presenza ubiquitaria nell’ambiente, persistenza e liposolubilità, le diossine tendono, nel tempo, ad accumularsi negli organismi viventi, si accumulano cioè nei tessuti ed organi dell’uomo e degli animali.”

La compresenza di più congeneri a differente tossicità nelle stesse matrici ha imposto che, a fine di valutazione sanitaria, si trovasse un sistema di espressione ‘complessivo’ dei valori frutto delle misurazioni. Come dice APAT “Generalmente le diossine non vengono rilevate nelle diverse matrici come singoli composti, ma come miscele complesse dei diversi congeneri; si ribadisce, inoltre, che non tutti i congeneri sono tossici o lo sono alla stessa maniera. Per riuscire a esprimere la tossicità dei singoli congeneri, è stato introdotto il concetto di fattore di tossicità equivalente (TEF). I fattori di tossicità equivalente si basano sulla considerazione che i PCDD e i PCDF sono composti strutturalmente simili che presentano il medesimo meccanismo strutturale di azione (attivazione del recettore Ah) e producono effetti tossici simili: proprio il legame tra le diossine e il recettore Ah è il passo chiave per il successivo innescarsi degli effetti tossici. I TEF vengono calcolati confrontando l’affinità di legame dei vari composti organoclorurati con il recettore Ah, rispetto a quella della 2,3,7,8-TCDD, considerando l’affinità di questa molecola come il valore unitario di riferimento. Per esprimere la concentrazione complessiva di diossine nelle diverse matrici si è introdotto il concetto di tossicità equivalente (TEQ) che si ottiene sommando i prodotti tra i valori TEF dei singoli congeneri e le rispettive concentrazioni, espresse con l’unità di misura della matrice in cui vengono riscontrate ...”.

La tabella di **figura 2.3.1** (anch’essa tratta dal citato volume APAT, ma aggiornata sulla base del rapporto *The 2005 WHO re-evaluation of human and mammalian toxic equivalency factors for dioxins and dioxin-like compounds*, Van den Berg et al., 2006 ) riporta “due schemi di classificazione: quello degli International TEFs e quello del World Health Organization (WHO) WHOTEFs”.

**Figura 2.3.1**

Da APAT - *Diossine Furani e PCB*, ed. feb. 2006 + aggiornam. TEF da *The 2005 WHO re-evaluation of human and mammalian toxic equivalency factors for dioxins and dioxin-like compounds*.

PCDD e PCDF	I - FTE	WHO - FTE
<b>2.3.7.8-T4CDD</b>	1	1
<b>1.2.3.7.8-P5CDD</b> →	0.5	1
<b>1.2.3.4.7.8-H6CDD</b>	0.1	0.1
<b>1.2.3.6.7.8-H6CDD</b>	0.1	0.1
<b>1.2.3.7.8.9-H6CDD</b>	0.1	0.1
<b>1.2.3.4.6.7.8-H7CDD</b>	0.01	0.01
<b>O8CDD</b> →	0.001	0.0003
<b>2.3.7.8-T4CDF</b>	0.1	0.1
<b>1.2.3.7.8-P5CDF</b>	0.05	0.03
<b>2.3.4.7.8-P5CDF</b>	0.5	0.5
<b>1.2.3.4.7.8-H6CDF</b>	0.1	0.1
<b>1.2.3.6.7.8-H6CDF</b>	0.1	0.1
<b>2.3.4.6.7.8-H6CDF</b>	0.1	0.1
<b>1.2.3.7.8.9-H6CDF</b>	0.1	0.1
<b>1.2.3.4.6.7.8-H7CDF</b>	0.01	0.01
<b>1.2.3.4.7.8.9-H7CDF</b>	0.01	0.01
<b>O8CDF</b> →	0.001	0.0003

Quanto alla presenza di *diossine e furani* nella matrice che qui interessa, il suolo, si possono citare come fonti di contaminazione differenti meccanismi naturali o a partenza da attività antropiche, come la deposizione atmosferica, l'erosione di terreni limitrofi contaminati, gli spandimenti di fanghi e *compost*, il depositarsi di sedimenti provenienti da esondazioni. Comunque, nel suolo la TCDD “non presenta mobilità significativa in quanto è adsorbita dal carbonio organico del suolo stesso; una volta adsorbita, rimane relativamente immobile ed a causa della bassa solubilità in acqua non mostra tendenza alla migrazione in profondità. La via di fuga più probabile della TCDD presente sulla superficie del suolo umido è la volatilizzazione, l'adsorbimento può attenuare questo processo. La persistenza di TCDD negli strati superficiali del suolo è stimata con un'emivita pari a 9-15 anni, mentre l'emivita stimata per gli strati più profondi è di 25-100 anni ... . I suoli costituiscono, quindi, dei recettori naturali per le diossine e, a causa della limitata rimozione e del lungo periodo di emivita, rappresentano una tipica matrice accumulatrice.” (APAT, 2006)

Il volume APAT riporta anche un elenco di attività (*macrosettori* ‘SNAP 97’) responsabili di emissione e quindi di potenziale contaminazione, fornendo al contempo alcune stime di quantità emesse e la loro evoluzione nel tempo. A tale proposito è interessante notare come si siano determinati cambiamenti del profilo delle responsabilità emissive stimate e proprio il “trattamento smaltimento rifiuti” appare dai dati APAT il macrosettore che ha migliorato di più la propria *performance* nel corso degli anni considerati (dal 1990 al 2002), beninteso in termini emissivi complessivi. Va al contempo notato come, nel 2002, la stragrande responsabilità emissiva di *diossine e furani* sia attribuita all'insieme dei due macrosettori ‘combustioni industriali’ e ‘processi produttivi’, circa il 68%, a fronte del 13% del ‘trattamento smaltimento rifiuti’ (comprendente incenerimento, interrimento di rifiuti solidi o agricoli, cremazione e altri trattamenti di rifiuti), del 10% della ‘combustione non industriale’, dell'8% della ‘combustione energia e industria di trasformazione’ e dell'1% circa dei ‘trasporti stradali’; anche in questo caso si tratta di stime di emissioni complessive, che vanno sicuramente a mostrare variazioni, anche sensibili, quando declinate a livello locale, in funzione delle tecnologie di processo e di protezione adottate.

Senza comunque addentrarsi in ulteriori informazioni sui meccanismi che portano alla formazione degli inquinanti d'interesse, per le quali ci si può riferire a numerosa bibliografia, vale la pena concludere il discorso, preliminare alla disamina dei risultati delle indagini qui presentate, con un'ulteriore notazione, sempre ripresa dal citato volume APAT. In esso è riportata una sommaria tabella, che “propone un quadro sinottico delle principali sorgenti termiche suddivise in puntuali, più facilmente misurabili e controllabili, e diffuse, difficilmente misurabili e controllabili”

(**figura 2.3.2**). Il concetto è chiaro e condivisibile, ma ciò non toglie valore ad un concetto più generale, secondo cui gli sforzi di riduzione della contaminazione ambientale (e alimentare) di diossine vadano comunque perseguiti con tenacia (in relazione alla stabilità delle molecole), vadano sempre rivolti contemporaneamente in più direzioni, siano in termini il più possibile ‘preventivi’ e vadano collegati (in modo il più possibile documentato) alle singole realtà territoriali in cui si ritiene opportuno/doveroso operare detti sforzi.

Figura 2.3.2 - Sorgenti di PCDD/F da combustione (da *Diossine Furani e PCB*, APAT 2006).

#### Sorgenti puntuali

- Incenerimento rifiuti: Rifiuti solidi urbani, ospedalieri, combustione di residui plastici generati da pratiche agricole, combustione di gomme o pneumatici, rifiuti incontrollati, fanghi da acque reflue
- Industria dell'acciaio: Acciaierie, impianti di sintesi, produzione lastre d'acciaio
- Impianti di riciclaggio: Metalli non ferrosi (fusione; Al, Cu, Pb, Zn, Sn)
- Produzione di energia: Impianti alimentati con combustibili fossili, legno, biogas da discarica

#### Sorgenti diffuse

- Traffico: Automobili e mezzi pesanti
- Riscaldamento domestico: Carbone, olio, gas, legno
- Casuali: Combustione PCB, incendi negli edifici, incendi boschivi, incendi di materiali vari all'aperto, eruzioni vulcaniche

Anche a proposito dei rilievi di *diossine* e *furani* occorre richiamare quanto esplicitato estesamente nel capitolo ‘metalli’ circa l'esistenza di un'*incertezza analitica* (eventualmente integrata da una quota parte legata al campionamento) da associarsi con i risultati dei rilievi stessi. Ancor più che per i metalli, per i parametri qui considerati pesa in modo sostanziale il discorso sull'evoluzione strumentale che, nel giro di pochi anni, ha portato a migliorare i *limiti di rilevabilità* e la *sensibilità* dei metodi analitici, avendo ciò conseguenze sull'espressione stessa dei risultati e sulle successive valutazioni.

Le **figure 2.3.3 e 2.3.4** riportano i risultati della prima e della seconda indagine. L'espressione dei valori è in TEQ, secondo l'applicazione dei due tipi sopraccitati di fattori di tossicità equivalente (TEF). Nelle figure è tracciato il limite normativo. Le valutazioni più genericamente sanitarie, ricordando che i valori inferiori ai limiti di quantificazione analitica sono stati fatti pari, per le elaborazioni del caso, a detti limiti, possono tener conto degli elementi che seguono.

Per quel che riguarda la prima indagine (Via Conchetta e siti di confronto):

- nessun valore è risultato superiore al limite di 10 pg TEQ/g s.s. definito dalla legge per siti di tipo 'A' (uso verde pubblico, privato e residenziale) poiché i due sistemi di calcolo dei TEQ, cioè WHO-TEQ e I-TEQ, hanno avuto, rispettivamente, massimi di 7.33 e 6.09 pg/g s.s., con medie di 3.56 e 3.12 pg/g s.s. e minimi di 1.65 e 1.44 pg/g s.s.;
- in nessun campione si è riscontrata la presenza della 2,3,7,8-tetracloro dibenzodiossina a valori superiori al limite di quantificazione analitico,
- in un solo campione si è trovata, a valore superiore al limite di quantificazione analitico, la 1,2,3,7,8-pentaclorodibenzodiossina (non però negli altri tre campionamenti sullo stesso sito).

Per quel che riguarda la seconda indagine (Via Diana-Canal Bianco).

- nessun valore, per quel che riguarda i siti di tipo sia 'A' che 'B', è risultato superiore al limite di 10 pg TEQ/g s.s. definito dalla legge per siti di tipo 'A': i due sistemi di calcolo dei TEQ, cioè WHO-TEQ e I-TEQ, hanno avuto, rispettivamente, massimi di 3.96 e 3.48 pg/g s.s., con medie di 2.98 e 2.73 pg/g s.s. e minimi di 2.34 e 2.18 pg/g s.s.;
- molti parametri, incluso il composto 2,3,7,8-tetraclorodibenzodiossina, sono risultati inferiori ai rispettivi limiti di quantificazione analitici.

Figura 2.3.3 Diossine e Furani. Indagini 'Via Conchetta' e 'Via Diana' 2006-07. I-TEQ

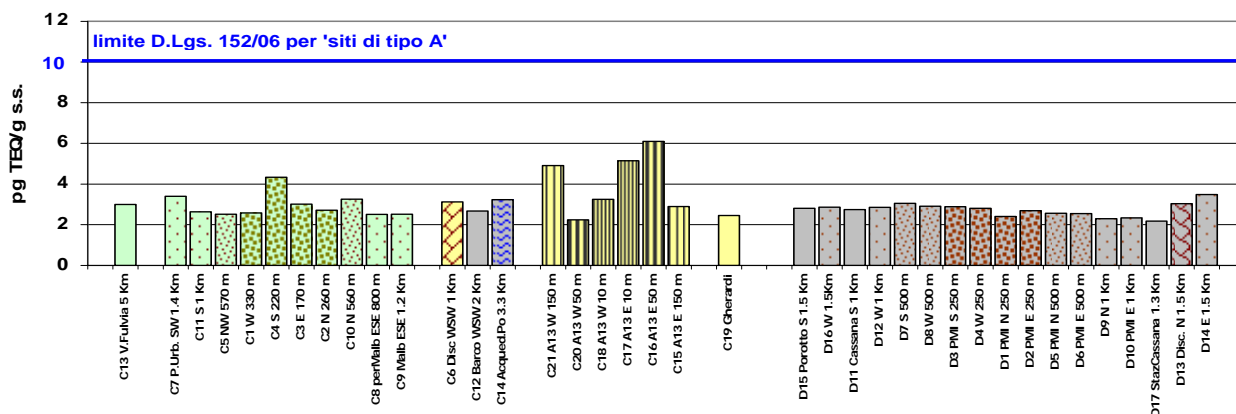
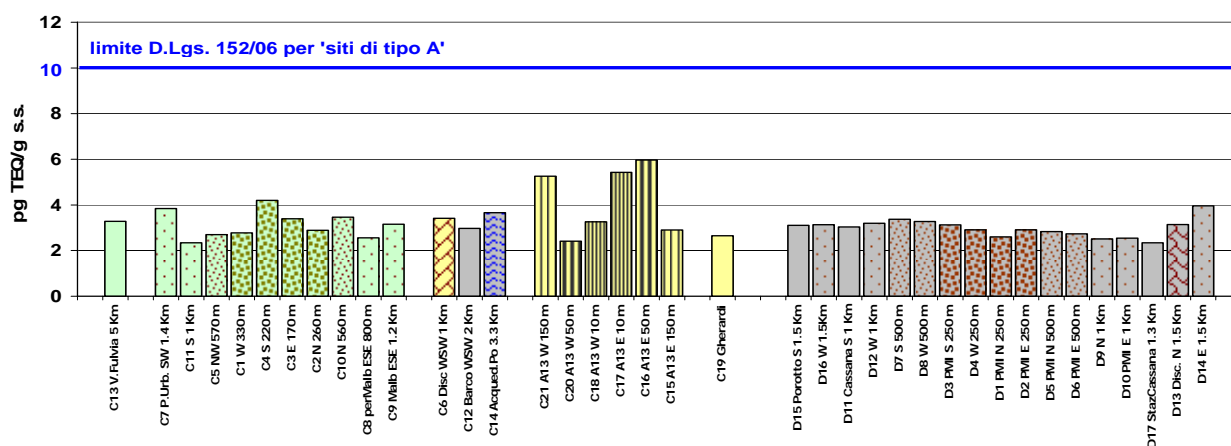
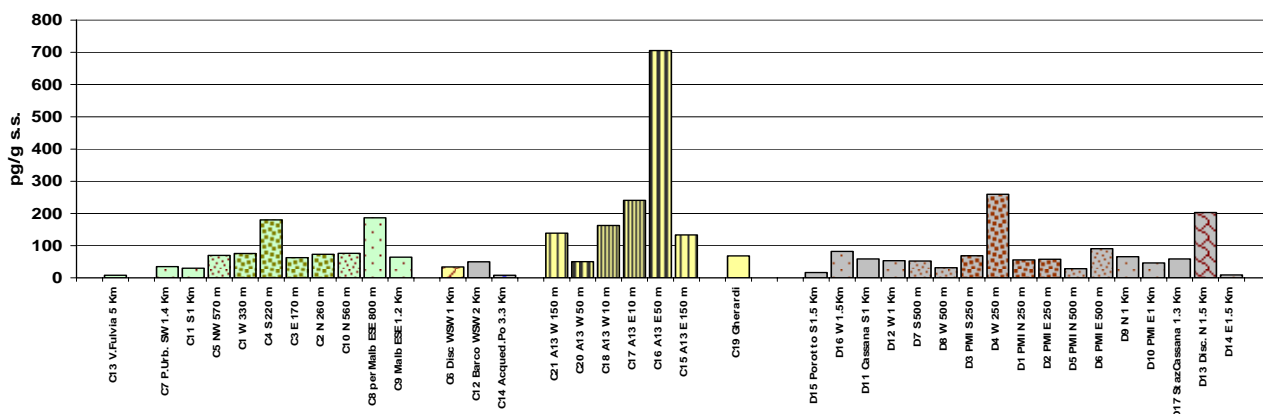


Figura 2.3.4 Diossine e Furani. Indagini 'Via Conchetta' e 'Via Diana' 2006-07. WHO-TEQ



Ai fini dell'analisi strettamente ambientale, per evitare 'mascheramenti impropri' delle effettive concentrazioni, si sono utilizzati invece i valori tal quali, cioè non moltiplicati per i rispettivi TEF; inoltre, i valori inferiori ai limiti di quantificazione analitica sono stati fatti pari a metà di detti limiti. La **figura 2.3.5** contiene le somme dei valori analitici di *diossine+furani* relative ai dati dell'indagine su Via Diana, comparati con quelli dell'indagine su Via Conchetta e altri siti. Si ricorda che gli scopi della rappresentazione sono quelli di effettuare confronti fra aree a

Figura 2.3.5 2006-07 - Indagini 'Conchetta' e 'Via Diana' - Diossine e Furani: somma dei valori analitici (non espressi come TEQ) con valori < l.q.fatti uguali a 1/2 l.q.

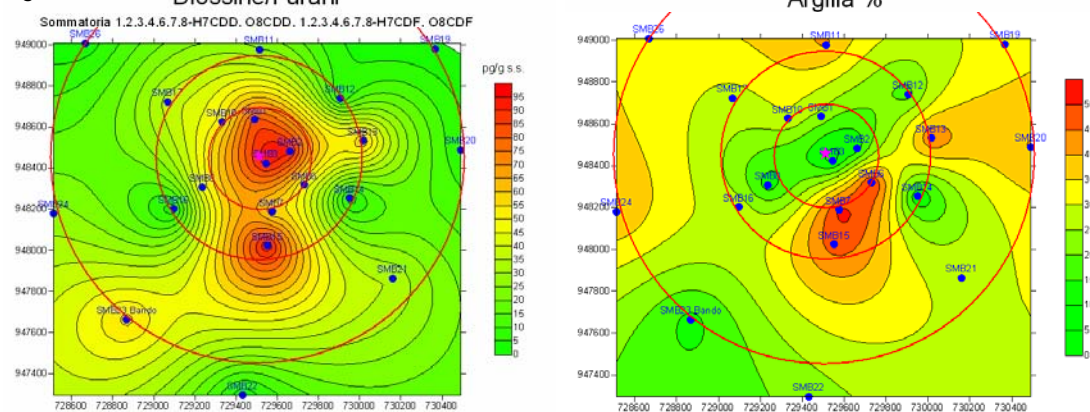




pressione immissiva differente e, soprattutto, di evidenziare l'eventuale presenza di correlazione indiretta tra le concentrazioni rilevate e la distanza dalle emissioni. Per quel che riguarda la prima indagine, fatti salvi 'picchi' addebitabili forse a micro-contaminazioni presenti in alcuni siti, se l'influenza della sorgente emissiva sembra rilevarsi abbastanza chiaramente nei siti peri-autostradali, essa appare molto meno (ma non risulta nulla) intorno all'inceneritore di Via Conchetta. Circa Via Diana (in area, è bene ricordarlo, su cui pesano potenziali ricadute di numerose altre sorgenti e per campionamenti che non sono stati effettuati a distanze inferiori ai 300 m circa dal camino dell'inceneritore) si può solo dire che i valori sono al di sopra di quelli del sito di 'riferimento basso' di Villa Fulvia.

Vale la pena notare come, a differenza dei metalli, i microinquinanti qui considerati non sembrano risentire della granulometria dei suoli indagati: ciò è emerso dalla terza indagine, condotta a Bando d'Argenta (si riporta la rappresentazione con *software Surfer*, **figura 2.3.6**, in cui, per *diossine+furani*, sono stati esclusi i 'siti estremi' al fine di migliorare l'interpretazione del dato spaziale, vedi *Allegato "Bando"*).

Figura 2.3.6 Diossine/Furani

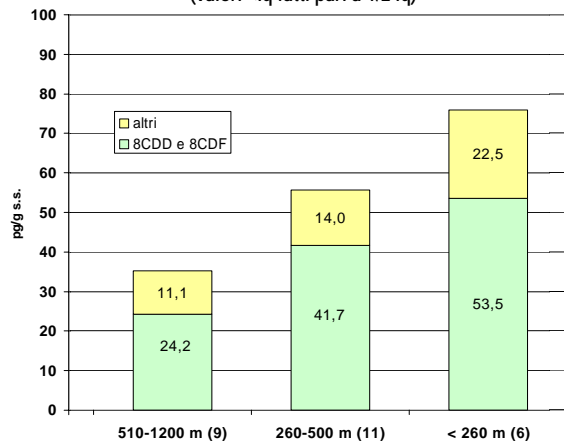


Le **figure 2.3.7 e 2.3.8** riportano le rappresentazioni grafiche dei dati rilevati in quest'ultima località, nei siti all'intorno della Centrale di combustione di biomasse (costituite da residui legnosi non trattati). Le figure si riferiscono ai dati tal quali, con i valori inferiori ai limiti di quantificazione analitica fatti pari a metà di detti limiti: nella prima si è provveduto ad operare un accorpamento dei dati in funzione della distanza dei campionamenti dal camino di emissione, mentre la seconda riporta il dettaglio per sito. Da entrambe le figure così come dalla rappresentazione con *software Surfer* della precedente *fig. 2.3.6* si ricava netta l'impressione che distanza e tenore di *diossine* e *furani* nei suoli risultino in relazione inversa, cosa che appare confermata dai calcoli statistici (applicati dopo l'esclusione dei siti con valori 'estremi':  $r = -0.6482$ ,  $p = 0.002$ ).

Anche se quanto sopra appare coerente con la presenza della combustione, va comunque detto che la valutazione strettamente ambientale, finalizzata a cogliere variazioni spaziali e temporali di PCDD e PCDF in funzione della Centrale, risente di qualche importante limite. In primo luogo, la Centrale è sorta su area pregressa sempre di tipo industriale, potenzialmente dotata quindi di uno stato di contaminazione precedente a quello che si voleva indagare (le ricadute delle emissioni della Centrale). In secondo luogo, *diossine* e *furani* sono generati specificamente da svariate combustioni, comprese quelle legate al

Figura 2.3.7

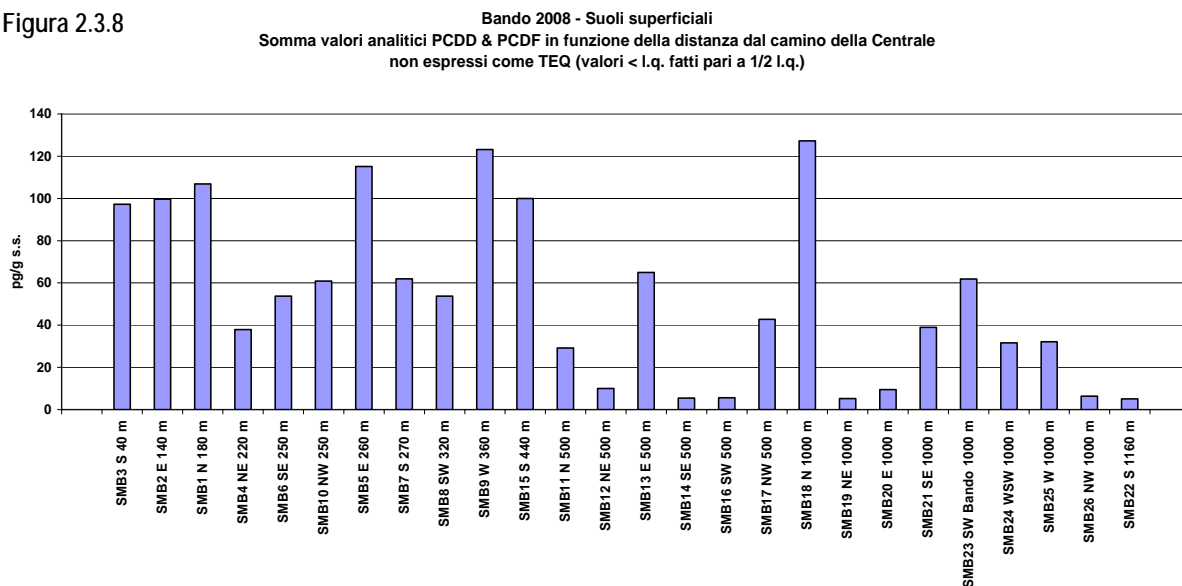
Bando 2008. Suoli superficiali  
Somma dei valori analitici PCDD e PCDF non espressi come TEQ  
(valori < lq fatti pari a 1/2 lq)



traffico veicolare, e sono anche trasportate a distanza insieme con il particolato atmosferico. In terzo luogo, come per tutti gli inquinanti indagati nel suolo, è sempre possibile imbattersi, in occasione dei campionamenti, in micro- o macro-aree di contaminazione collegate a fattori non riferibili alle emissioni della sorgente in studio; si pensi, a mo' d'esempio, a riporti di terreni e a sversamenti o emissioni accidentali estremamente localizzati.

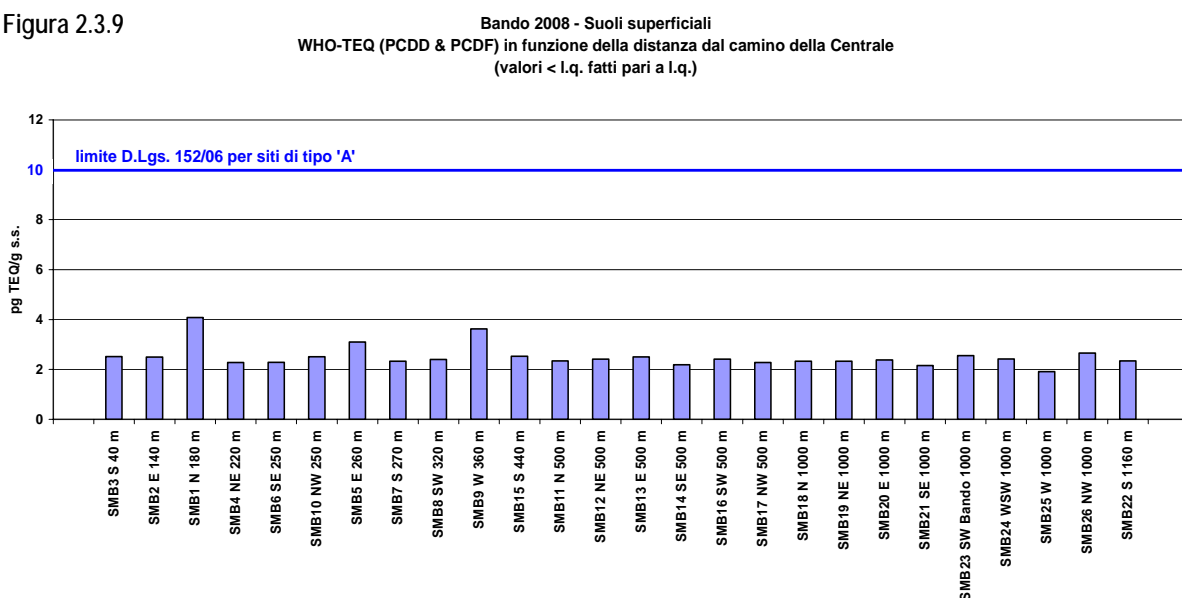
In quarto e ultimo luogo, le tecniche analitiche hanno subito, negli ultimi anni, un'evoluzione che ha portato ad abbassare i *limiti di quantificazione analitica* anche di molto, rendendosi così inefficiente, per inquinanti rinvenibili in tracce, un'elaborazione basata sulla trasformazione di valori assai spesso inferiori ai citati *limiti di quantificazione* (peraltro diversi da parametro a parametro).

Figura 2.3.8



Per completezza informativa si provvede infine a fornire un'ultima rappresentazione grafica (*figura 2.3.9*), in cui i dati dei siti di campionamento sono riportati in termini di TEQ, cioè di somme di valori ottenuti moltiplicando le concentrazioni di *diossine* e *furani* per i corrispondenti fattori di tossicità equivalente (WHO-TEF). In questo caso i valori inferiori ai limiti di quantificazione analitica sono stati fatti pari a detti limiti. Si ricordi che il limite normativo è posto a 10 pg/g s.s., per i suoli di tipo A (ad uso verde pubblico, privato e residenziale).

Figura 2.3.9



## 2.4 Sintesi dei risultati: policlorobifenili (PCB)

Dei PCB, una volta utilizzati in apparecchiature elettriche (quali trasformatori e condensatori) o come additivi per pesticidi, ritardanti di fiamma, isolanti, inchiostri, plastiche e altri prodotti, dal 1985 sono vietati sia il commercio che l'uso, a causa delle caratteristiche chimico-fisiche e tossicologiche di questi prodotti. I PCB sono infatti composti estremamente stabili e persistenti: essi resistono ad acidi ed alcali, non sono praticamente ossidabili né infiammabili né fotodegradabili né biodegradabili, evaporano a oltre 800°C e si decompongono solo oltre i 1000°C, sono poco idrosolubili e molto liposolubili, derivandone una spiccata bioaccumulabilità.

Una recente pubblicazione dell'APAT (*Diossine Furani e PCB*, edizione febbraio 2006) dice di essi: "I PCB vengono ricavati a partire dal petrolio e dal catrame, dai quali si estrae il benzene, che viene poi trasformato in bifenile. Il bifenile viene successivamente clorurato a policlorobifenile ... . In base alla posizione degli atomi di cloro nella molecola del bifenile si possono ottenere 209 congeneri ... . Le caratteristiche fisico-chimiche dei congeneri dei PCB variano notevolmente e questa variabilità ha dirette conseguenze su persistenza e bioaccumulo dei singoli congeneri. I congeneri dei PCB sono suddivisi in due gruppi in base alla diversa possibilità che hanno gli atomi di cloro di disporsi su un unico anello del bifenile o su entrambi ... . Solo 12 dei 209 congeneri dei PCB, i cosiddetti coplanari, presentano caratteristiche chimico-fisiche e tossicologiche paragonabili alle diossine e ai furani: questi vengono definiti PCB *dioxin-like* (cioè simili alle diossine) e indicati con la sigla PCBdl".

Nella tabella di **figura 2.4.1**, ripresa dalla citata pubblicazione, vengono elencati i PCBdl con i relativi fattori di tossicità equivalente (TEF), per i quali, come per *diossine* e *furani*, si può fare riferimento a due diversi schemi di calcolo.

Tenuto conto che "è stato stimato che all'inizio del secolo scorso sono state prodotte e commercializzate più di un milione di tonnellate di PCB (dati European Commission, 2000)" e che "anche se tali sostanze non vengono più prodotte in molti paesi, tuttavia ne restano grossi quantitativi in apparecchiature elettriche, plastiche, edifici e nell'ambiente" (APAT 2006), potenziali fonti attuali di contaminazione risultano la dispersione da prodotti o da apparecchi contenenti PCB (per perdite, incendi, scarichi illeciti e smaltimento inadeguato), l'incenerimento di rifiuti, la concimazione di terreni con fanghi provenienti dalla depurazione di acque di scarico, la combustione di oli usati, la dispersione dalle riserve di PCB presenti in sedimenti marini e fluviali e in fanghi di dragaggio.




The International Programme on Chemical Safety (IPCS)		
  		
Compound	WHO 1998 TEF	WHO 2005 TEF*
<i>non-ortho substituted PCBs</i>		
PCB 77	0.0001	0.0001
PCB 81	0.0001	0.0003
PCB 126	0.1	0.1
PCB 169	0.01	0.03
<i>mono-ortho substituted PCBs</i>		
105	0.0001	0.00003
114	0.0005	0.00003
118	0.0001	0.00003
123	0.0001	0.00003
156	0.0005	0.00003
157	0.0005	0.00003
167	0.00001	0.00003
189	0.0001	0.00003

Figura 2.4.1

Lo studio dei PCB nei suoli all'intorno dei due inceneritori ha ricalcato quello degli altri parametri presi in considerazione nell'indagine. Fra i numerosissimi congeneri, nell'indagine di Via Conchetta, se n'è studiati 18 (fra cui due *dioxin-like*), segnatamente quelli che tradizionalmente vengono ricercati, a protezione della salute, negli alimenti e nei mangimi, con i quali avviene sostanzialmente la maggiore esposizione di persone e animali. Il set di parametri era infatti quello previsto dal *Piano Nazionale Residui* (PNR) dell'Istituto Superiore di Sanità, rappresentativo delle sostanze a provenienza dalle principali possibili fonti di contaminazione degli alimenti umani ed animali.

La **figura 2.4.2** fornisce una rappresentazione grafica delle sommatorie dei valori dei vari PCB con un raffronto delle due indagini (Via Conchetta e Via Diana): i valori inferiori ai limiti di quantificazione analitica sono fatti pari a detti limiti e una linea blu traccia il limite di legge previsto dal vigente D.Lgs. 152/06 (60 ng/g s.s.). La figura è un'elaborazione in qualche modo 'precauzionale' (lo 'scheletro' è stato escluso) e mostra un ampio rispetto della norma: va però detto che il non più vigente D.M. 471/99 poneva un limite (1 ng/g s.s.) estremamente più basso dell'attuale. La **figura 2.4.3** riguarda invece un'elaborazione più utile a fini di valutazione strettamente ambientale, poiché nel calcolo delle somme i valori inferiori ai limiti di quantificazione analitica sono stati fatti pari alla loro metà. E' interessante notare come l'influenza di sorgenti emissive si rilevi abbastanza chiaramente nei siti peri-autostradali e all'intorno dell'inceneritore di Via Conchetta. Circa Via Diana (in cui però i campionamenti non sono stati effettuati a distanze inferiori ai 300 m circa dal camino) tale influenza apparirebbe limitata alla sola presenza di picchi, di cui è evidente quello del *sito D12*, presso discarica, mentre la maggior parte dei valori è grosso modo dell'entità di quelli di Villa Fulvia, sito preso a 'riferimento basso'.

Vale la pena notare come, a differenza dei metalli e similmente a *diossine+furani*, i PCB non sembrano risentire della granulometria dei suoli indagati: ciò è emerso chiaramente dalla successiva indagine condotta a Bando d'Argenta (vedi la rappresentazione elaborata con *software Surfer* in **figura 2.4.4**, in cui, per i PCB, è stato eliminato, a fini di migliore interpretazione del dato spaziale, il sito SMB25, con valore 'abnorme').

Figura 2.4.2

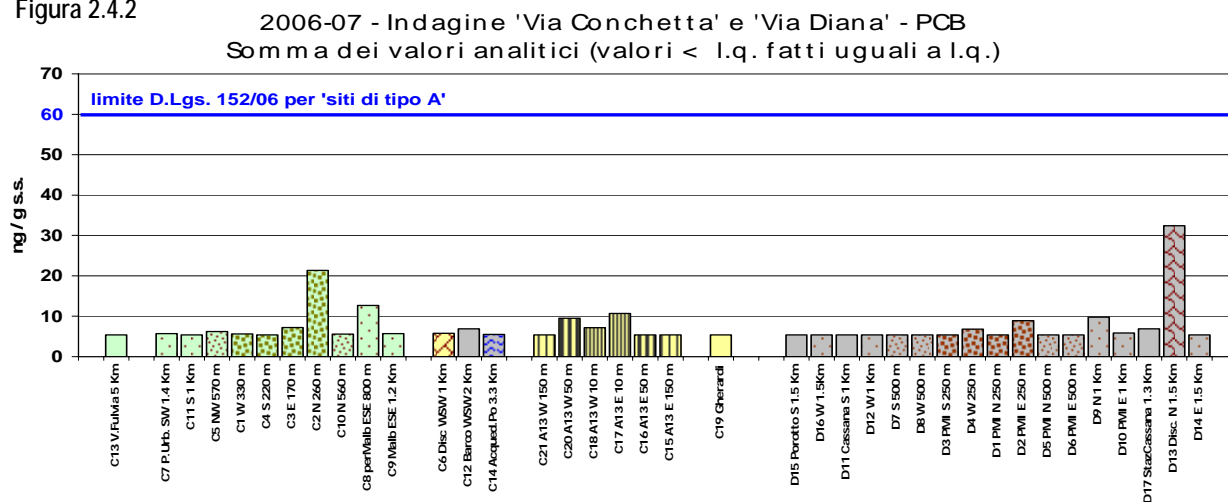


Figura 2.4.3

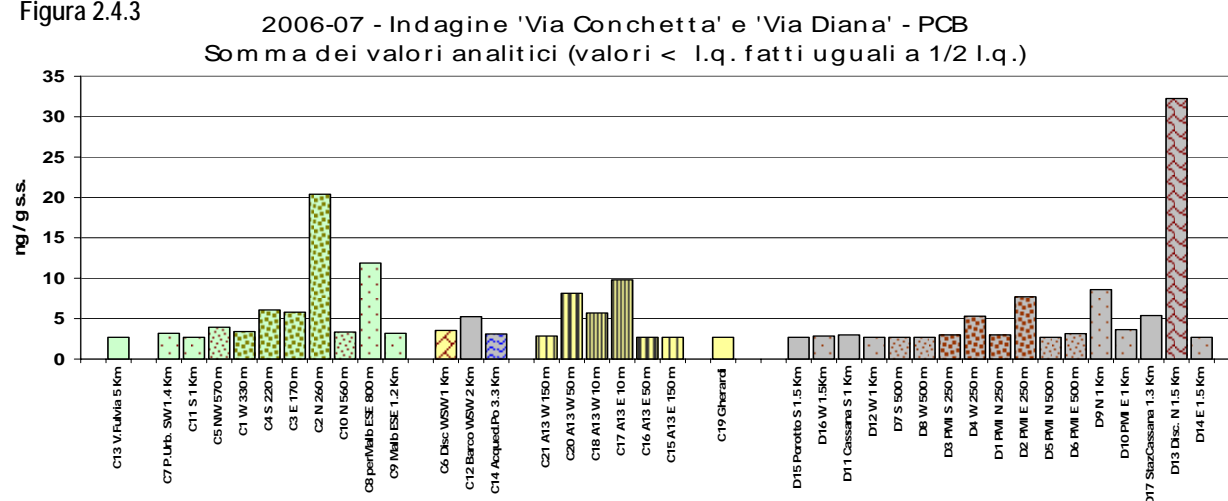
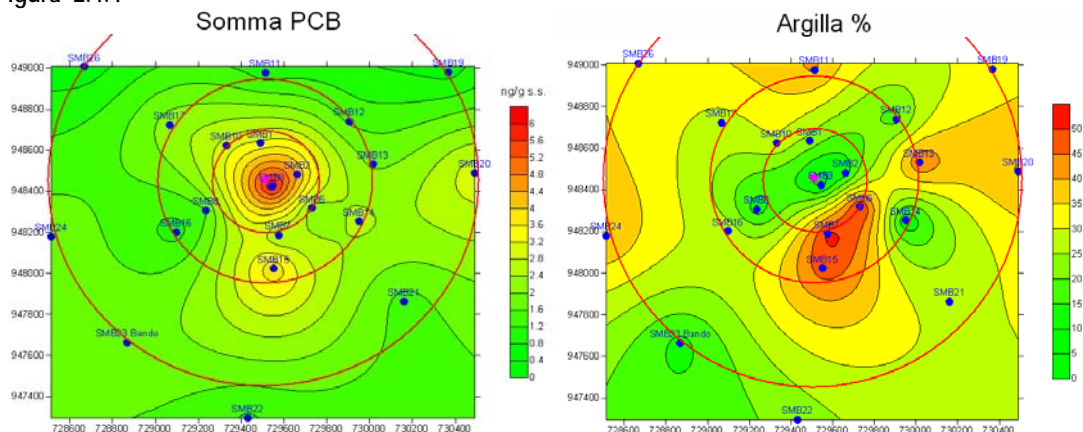


Figura 2.4.4



Nell'indagine su Bando (anno 2008), ricordando che la sorgente emissiva non è per autorizzazione assimilabile ad un inceneritore (si tratta di una centrale di produzione energia da combustione di legno non trattato), la ricerca è stata estesa per completezza d'indagine anche ai PCB, includendo questa volta, fra i 28 composti ricercati, anche tutti e 12 i PCB *dioxin-like*. Lo studio, effettuato su 26 siti, ha mostrato una correlazione negativa del tenore di PCB con la distanza dei siti di campionamento (esclusi quelli con valori 'estremi') dal camino della Centrale. Le **figure 2.4.5** e **2.4.6** riportano le somme dei valori (per sito e per fascia di distanza rispettivamente) elaborate utilizzando solo le somme delle serie (parametri) con almeno il 50% di dati >l.q., vale a dire: P5CB-118; P5CB-105; H6CB-(167+128); H7CB-(180+193); H7CB-170; T4CB-52; P5CB-95; P5CB-101; P5CB-99; P5CB-110; H6CB-151; H6CB-149; H6CB-146; H6CB-(153+168); H6CB-138; H7CB-187; H7CB-183; H7CB-177, dopo aver sostituito come di prassi i valori inferiori a l.q. in valori pari a metà di detti limiti.

Figura 2.4.5

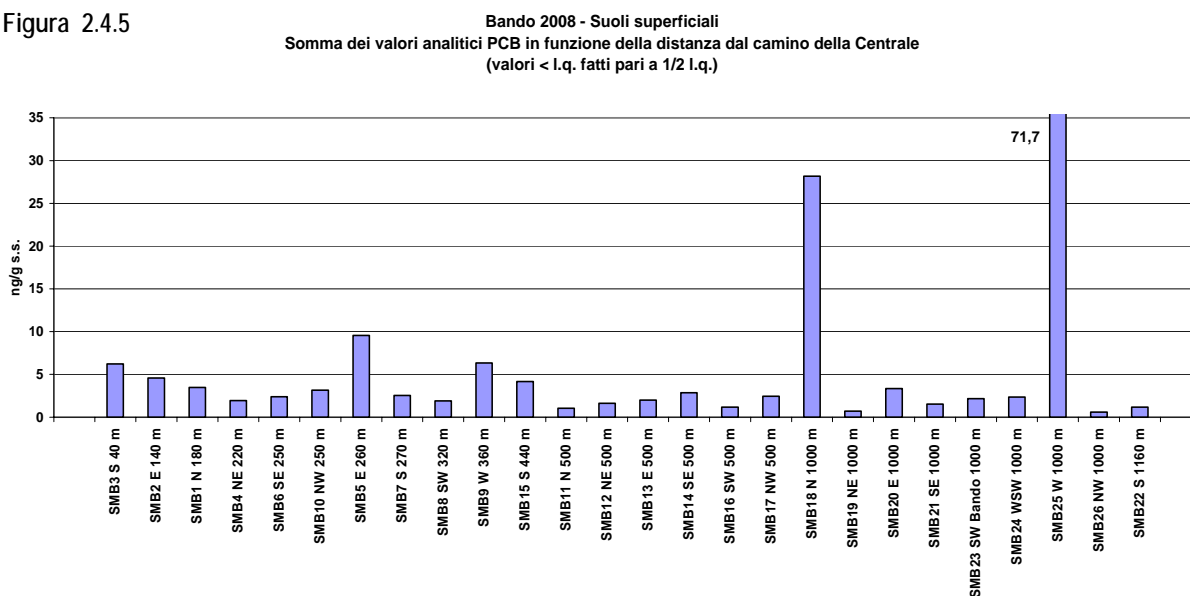
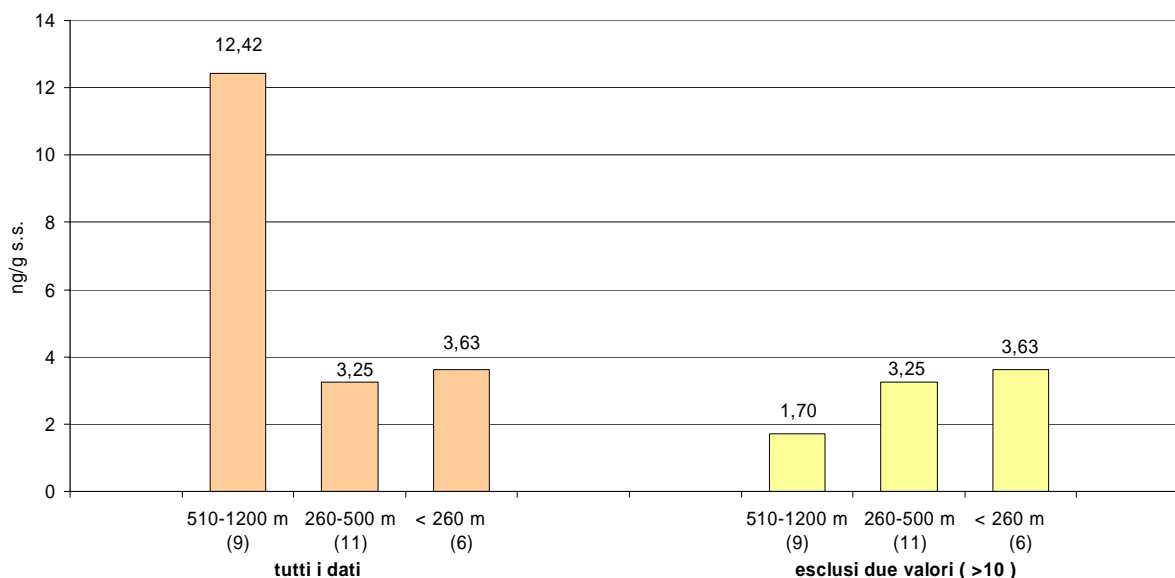


Figura 2.4.6

**Bando 2008. Suoli superficiali**  
**Somma valori analitici PCB in funzione della distanza dal camino della Centrale**  
**(valori < l.q. fatti pari a 1/2 l.q.)**



Quanto al confronto con i limiti di legge, risulterebbe un solo valore di somma ‘elevato’ (sito SMB25 a 1000 m a W della Centrale), presumibilmente ‘anomalo’ (micro-contaminazione locale?) e comunque derivato esclusivamente da valori di PCB non *dioxin-like*. In ogni caso, ai PCB *dioxin-like*, a somiglianza a quanto fatto per *diossine* e *furani*, sono stati applicati gli specifici *fattori di tossicità equivalenti* (TEF): la risultante *tossicità equivalente* (TEQ) è stata sommata a quella di PCDD e PCDF per un confronto con i limiti sanitari raccomandati, che a Bando non sono risultati superati (vedi *figura 2.4.7*).

limite D.Lgs152/06 per SITO A: ad uso verde pubblico, privato e residenziale		60 ng/g s.s.	
limite D.Lgs152/06 per SITO B: ad uso commerciale e industriale		5000 ng/g s.s.	
denominazione sito nel 2008 e posizione rispetto al camino	tipo sito	Somma valori PCB (< l.q. = 1/2 l.q.)	Somma valori PCB <i>dioxin-like</i> (< l.q. = 1/2 l.q.)
SMB1 N 180 m	B	3,46	0,93
SMB2 E 140 m	A	4,58	1,64
SMB3 S 40 m	B	6,23	1,83
SMB4 NE 220 m	A	1,93	0,58
SMB5 E 260 m	B	9,56	3,42
SMB6 SE 250 m	A	2,38	0,94
SMB7 S 270 m	A	2,56	0,98
SMB8 SW 320 m	B	1,92	0,84
SMB9 W 360 m	B	6,34	2,38
SMB10 NW 250 m	A	3,17	0,80
SMB11 N 500 m	A	1,04	0,33
SMB12 NE 500 m	A	1,64	0,47
SMB13 E 500 m	A	2,01	0,70
SMB14 SE 500 m	A	2,87	0,81
SMB15 S 440 m	A	4,17	1,45
SMB16 SW 500 m	A	1,18	0,37
SMB17 NW 500 m	A	2,46	0,58
SMB18 N 1000 m	A	28,19	11,70
SMB19 NE 1000 m	A	0,71	0,23
SMB20 E 1000 m	A	3,36	1,23
SMB21 SE 1000 m	A	1,54	0,73
SMB22 S 1160 m	A	1,19	0,33
SMB23 SW Bando 1000 m	A	2,16	0,60
SMB24 WSW 1000 m	A	2,36	1,13
SMB25 W 1000 m	A	71,68	32,36
SMB26 NW 1000 m	A	0,60	0,24

Figura 2.4.7

10 pg/g s.s.	
100 pg/g s.s.	
Equivalenti di Tossicità PCB <i>dioxin-like</i> (WHO-TEF) (< l.q. = 1/2 l.q.)	Equivalenti di Tossicità PCDD, PCDF e PCB <i>dioxin-like</i> (WHO-FTE) (< l.q. = 1/2 l.q.)
0,00226	0,00262
0,00229	0,00263
0,00228	0,00262
0,00226	0,00262
0,00232	0,00264
0,00228	0,00263
0,00229	0,00263
0,00230	0,00263
0,00245	0,00265
0,00226	0,00262
0,00057	0,00066
0,00058	0,00066
0,00058	0,00066
0,00061	0,00067
0,00230	0,00263
0,00057	0,00066
0,00225	0,00261
0,00088	0,00071
0,00057	0,00066
0,00062	0,00067
0,00074	0,00111
0,00057	0,00066
0,00226	0,00262
0,00076	0,00067
0,00128	0,00078
0,00057	0,00066



## 2.5 Sintesi dei risultati: idrocarburi policiclici aromatici (IPA)

Gli IPA (*Idrocarburi Policiclici Aromatici*) fanno parte di una famiglia di svariate centinaia di sostanze organiche contenenti almeno due anelli di benzene nella loro molecola.

L'idrocarburo policiclico aromatico più semplice è il *naftalene*, costituito dalla combinazione di due soli anelli di benzene. Gli anelli, comunque, possono essere numerosi e variamente arrangiati. La struttura ed il peso molecolare condizionano ovviamente le caratteristiche chimico-fisiche, la stabilità e la tossicità dei singoli composti. La liposolubilità degli IPA (e quindi la loro capacità ad accumularsi negli organismi biologici) è elevata, mentre la volatilità e l'idrosolubilità (in genere molto bassa) tendono a decrescere col crescere del peso molecolare. La presenza di IPA nell'ambiente (*outdoor* e *indoor*) è assolutamente ubiquitaria, riconoscendo essi un'origine sia naturale che antropogenica, in genere come conseguenza di processi di combustione e di pirolisi a carico di materie organiche. Di alcuni IPA, solitamente presenti in miscele, sono note le proprietà genotossica, mutagena e cancerogena. L'esposizione maggiore avviene attraverso l'aria contaminata (specialmente in zone urbane, industriali e molto trafficate), gli alimenti e il fumo di tabacco. In taluni casi IPA vengono anche deliberatamente prodotti per la produzione di sostanze plastiche, pesticidi, coloranti e altri prodotti.

Agli IPA un importante documento dell'Organizzazione Mondiale della Sanità, recentemente in parte rivisto, dedica un capitolo (*Chapter 5.9 PAH, in Air Quality Guidelines, WHO 2000*), nel quale si dice testualmente: "La maggior parte degli IPA con bassa pressione di vapore nell'aria sono adsorbiti su particelle. Quando sciolti in acqua o adsorbiti su materiale particellare, gli IPA possono subire una fotodecomposizione per esposizione alla luce ultravioletta della radiazione solare. In atmosfera gli IPA possono reagire con inquinanti quali ozono, ossidi di azoto e biossido di zolfo, portando alla formazione di *dioni*, *nitro-* e *dinitro-IPA* e *acidi solforici* rispettivamente ... Gli IPA possono anche essere degradati da alcuni microrganismi nel suolo".

Per le loro caratteristiche di persistenza ambientale, diffusione a distanza (col particolato), tendenza al bio-accumulo e tossicità, 16 IPA sono stati classificati dall'EPA come "*priority pollutants*", composti cioè sul tipo dei POPs (*Persistent Organic Pollutants*), il cui abbattimento risulta meritevole di particolare attenzione in termini di strategie di prevenzione. I 16 IPA citati sono: *naftalene*, *acenaftene*, *acenaftilene*, *fluorene*, *fenantrene*, *fluorantene*, *antracene*, *pirene*, *benzo(a)antracene*, *crisene*, *benzo(b)fluorantene*, *benzo(k)fluorantene*, *benzo(a)pirene*, *dibenzo(a,h)antracene*, *indeno(1,2,3-c,d)pirene*, *benzo(g,h,i)perilene*. La normativa italiana, circa gli IPA, ha subito una recente evoluzione. Il D.M. 471/99 riportava un elenco di composti (*pirene*, *benzo(a)antracene*, *crisene*, *benzo(b)fluorantene*, *benzo(k)fluorantene*, *benzo(a)pirene*, *dibenzo(a,h)pirene*, *dibenzo(a,e)pirene*, *dibenzo(a,i)pirene*, *dibenzo(a,l)pirene*, *indeno(1,2,3-c,d)pirene*, *benzo(g,h,i)perilene*, *dibenzo(a,h)antracene*), ciascuno dotato di un proprio limite di concentrazione per suoli di 'tipo A' (ad uso verde pubblico e residenziale) e di un altro per suoli di 'tipo B' (ad uso commerciale e industriale); venivano forniti anche limiti equivalenti complessivi per l'insieme delle sostanze citate. Il successivo D.Lgs. 152/06 ha tolto tre sostanze dall'elenco (*pirene*, *indeno(1,2,3-c,d)pirene*, *dibenzo(a,h)antracene*), e ha stabilito (come per tutte le altre possibili sostanze ricercate nei suoli) che i valori non siano riferiti alla sola sostanza secca, ma riportati a includere tutto il volume campionato cioè anche lo 'scheletro' (ghiaia con diametro >2 mm).

Gli IPA ricercati nelle tre indagini sono stati 21 su ogni campione. Fra essi sono sia quelli previsti dalla normativa italiana (vigente D.Lgs. 152/06 e pregresso D.M. 471/99) sia quelli individuati dall'EPA come 'prioritari' (vedi sopra).

La **figura 2.5.1** fornisce una rappresentazione grafica delle sommatorie, all'interno di un raffronto delle due indagini di Via Conchetta e di Via Diana. Non è stato escluso alcun valore, anche in presenza di sospette 'anomalie'. La riga blu orizzontale, corrisponde al limite che la norma indica per i siti di tipo A (a uso verde pubblico, privato e residenziale) secondo il vigente D.Lgs. 152/06 pari a 10000 ng/g s.s. (valore non variato rispetto al pregresso D.M. 471/99). E' evidente come le somme degli IPA per ogni singolo sito sia ampiamente distante dal limite normato; tuttavia

nei siti C14 ('Acquedotto sul Po') e D13 ('Discarica', a 1500 m a nord dal camino di Via Diana) sono evidenti delle concentrazioni più elevate rispetto a quelle degli altri siti.

Nell'analisi di tipo ambientale i valori inferiori ai limiti di quantificazione sono stati fatti pari a metà di questi, così come ovviamente non è stato incluso lo 'scheletro'. La **figura 2.5.2** riporta i risultati delle somme degli IPA (sempre secondo il D.M. 471/99, includendo cioè anche i tre parametri, sopra indicati, esclusi dal vigente D.Lgs.152/06). In entrambe le indagini si rilevano 'picchi' isolati, distanti dagli inceneritori, e c'è un'apparente complessiva presenza di valori un po' più alti nei pressi del camino.

Figura 2.5.1 2006-07 - Indagini 'Via Conchetta' e 'Via Diana' - IPA normati (D.M.471/99)  
Somma dei valori analitici (valori < l.q. fatti uguali a l.q.)

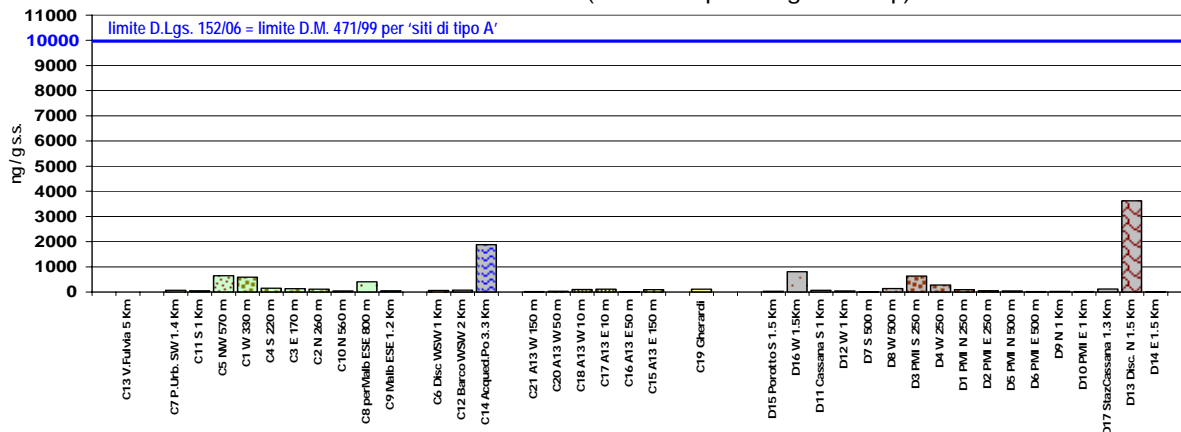


Figura 2.5.2 2006-07 - Indagini 'Via Conchetta' e 'Via Diana' - IPA normati (D.M.471/99)  
Somma dei valori analitici (valori < l.q. fatti uguali a 1/2 l.q.)

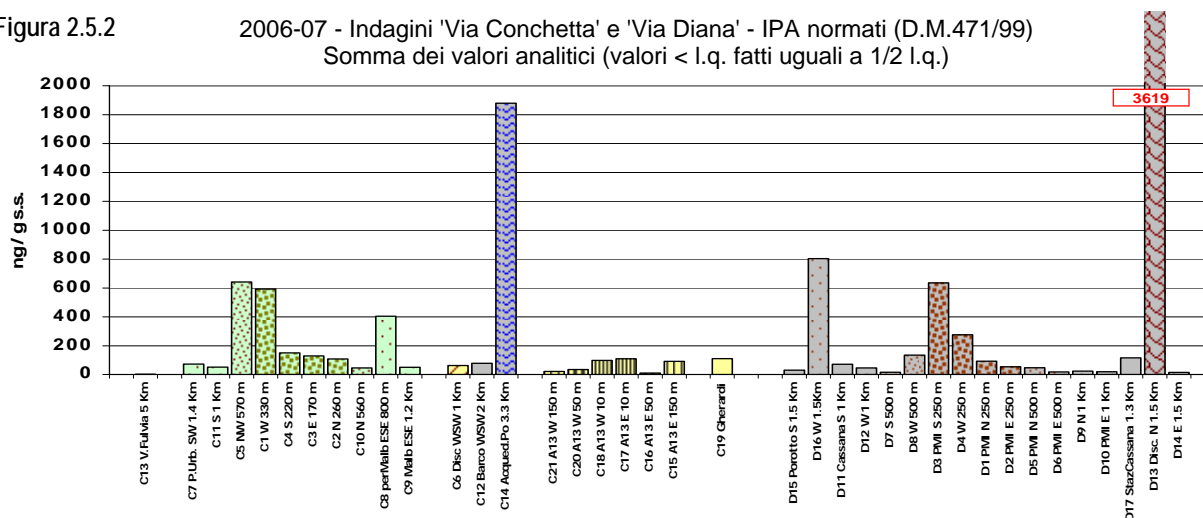
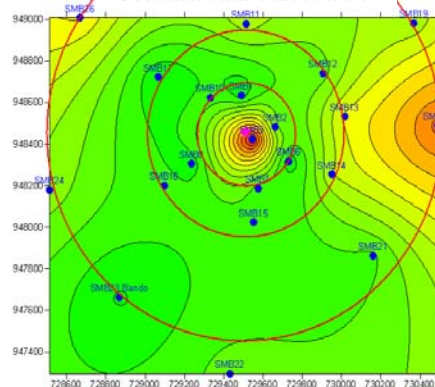


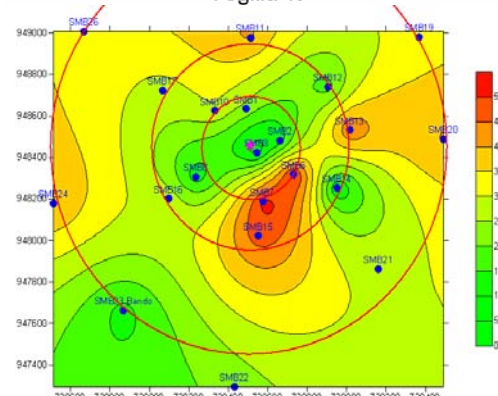
Figura. 2.5.3

E' importante avvertire come, anche gli IPA, similmente a *diossine+furani* e PCB, non sembrano risentire della granulometria dei suoli indagati, cosa emersa con la successiva indagine condotta a Bando d'Argenta (vedi **figura 2.5.3**).

Somma tutti valori IPA



Argilla %

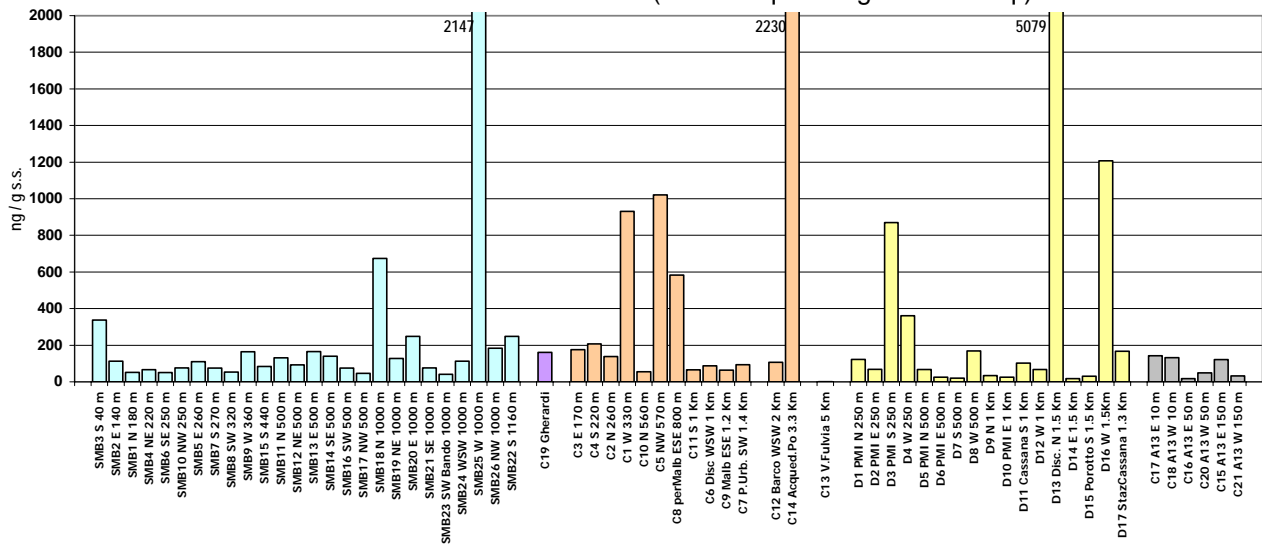




Nella **figura 2.5.4** sono riportati gli IPA relativi a tutti i siti studiati nelle tre indagini, che, ricordando la presenza ubiquitaria degli IPA e la loro provenienza dalle sorgenti le più disparate, appaiono nell'insieme assai poco conclusive.

Figura 2.5.4

Campioni di suolo superficiale. IPA.  
Sommatoria di tutti i valori analitici (valori <I.q. fatti uguali a 1/2 I.q.)



## BIBLIOGRAFIA

A Guide for the Technical Evaluation of Environmental Data, Nic Korte, CRC Press 1999

Air Quality Guidelines - Second Edition WHO Regional Office for Europe 2000, Chapter 5.9 PAHs

Amorosi A., Centineo M.C., Dinelli E., Lucchini F., Tateo F. (2002). Geochemical and mineralogical variations as indicators of provenance changes in Late Quaternary deposits of SE Po Plain. *Sed. Geol.* 151, 273-292.

Amorosi A. & Sammartino I. (2005). Geologically-oriented geochemical maps: a new frontier for geochemical mapping? *GeoActa* 4, 1-12.

Amorosi A. & Sammartino I. (2007). Influence of sediment provenance on background values of potentially toxic metals from near-surface sediments of Po coastal plain (Italy). *International Journal of Earth Sciences*, in stampa.

Amorosi A., Colalongo M.L., Dinelli E., Lucchini F. & Vaiani S.C. (2007). Cyclic variations in sediment provenance from Late Pleistocene deposits of eastern Po Plain, Italy. *GSA Special Paper* 420, *Sedimentary Provenance and Petrogenesis: Perspectives from Petrography and Geochemistry* (J. Arribas, S. Critelli & M.J. Johnsson, Eds.), 13-24.

APAT (2006) Diossine Furani e PCB, edizione febbraio 2006, ISBN 88-448-0173-6

European Commission, (2000). Opinion of the SCF on the Risk Assessment of dioxins and dioxin-like PCBs in food. Adopted on 22 November.

Van den Berg et al. (2006). The 2005 World Health Organization Reevaluation of Human and Mammalian Toxic Equivalency Factors for Dioxins and Dioxin-Like Compounds, July 2006. *Toxicological Sciences* 93(2). Pages 223-241.

Olajire Abbas e W.Brack - Polycyclic aromatic hydrocarbons in Niger Delta soil: contamination sources and profiles, *International Journal of Environmental Science and Technology*, Vol. 2, No. 4, Winter 2006, pp. 343-352

R.C. Brändli, T.D. Bucheli, A. Desaulles, S. Ammann, A. Keller, W.A. Stahel - Critical evaluation of PAH source apportionment methods in Swiss background soil - *Geophysical Research Abstracts*, Vol. 9, 02515, 2007

UNECE, Emission Inventory Guidebook 1999, Estimation of PAH Emissions

Technical Report No. 2: Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in Australia 1999, publ 2002

Viviano G, Mazzoli P, Settimo G (a c.di). Microinquinanti organici e inorganici nell'area di Mantova: studio dei livelli ambientali. *Rapporti ISTISAN* 06/43, 2006.

WANG XiaoPing, YAO TanDong, CONG ZhiYuan, YAN XinLiang, KANG ShiChang & ZHANG Yong - Concentration level and distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons in soil and grass around Mt. Qomolangma, China - *Chinese Science Bulletin* 2007