



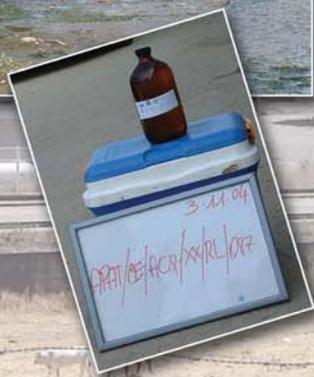
ISPRA

Istituto Superiore per la Protezione
e la Ricerca Ambientale



con il patrocinio del
Ministero dell'Ambiente
e della Tutela del Territorio
e del Mare

LABORATORIO



DIOSSINE, FURANI E POLICLOROBIFENILI

Indagine ambientale nella
Regione Campania



ISPRA

Istituto Superiore per la Protezione
e la Ricerca Ambientale

DIOSSINE, FURANI E POLICLOROBIFENILI

Indagine ambientale nella Regione Campania

Informazioni legali

L'Istituto Superiore per la protezione e la ricerca ambientale (ISPRA) e le persone che agiscono per conto dell'Istituto non sono responsabili per l'uso che può essere fatto delle informazioni contenute in questo Quaderno.

La Legge 133/2008 di conversione, con modificazioni, del Decreto Legge 25 giugno 2008, n. 112, pubblicata sulla Gazzetta Ufficiale n. 195 del 21 agosto 2008, ha istituito l'ISPRA - Istituto Superiore per la Protezione e la Ricerca Ambientale. L'ISPRA svolge le funzioni che erano proprie dell'Agenzia per la protezione dell'ambiente e per i servizi tecnici (ex APAT), dell'Istituto Nazionale per la Fauna Selvatica (ex INFS) e dell'Istituto Centrale per la Ricerca scientifica e tecnologica Applicata al Mare (ex ICRAM).

La presente pubblicazione fa riferimento ad attività svolte in un periodo antecedente l'accorpamento delle tre Istituzioni e quindi riporta ancora, al suo interno, richiami e denominazioni relativi ai tre Enti soppressi.

ISPRA - Istituto Superiore per la protezione e la ricerca ambientale
Via Vitaliano Brancati, 48 - 00144 Roma
www.isprambiente.it

ISPRA, Quaderni - Laboratorio n. 1/2012

ISBN 978-88-448-0479-4

Riproduzione autorizzata citando la fonte

Elaborazione grafica

ISPRA

Grafica di copertina: Franco Iozzoli

Foto Copertina: Fotografie eseguite durante i campionamenti

Coordinamento tipografico:

Daria Mazzella

ISPRA - Settore Editoria

Amministrazione:

Olimpia Girolamo

ISPRA - Settore Editoria

Distribuzione:

Michelina Porcarelli

ISPRA - Settore Editoria

Impaginazione e Stampa

Tipolitografia CSR - Via di Pietralata, 157 - 00158 Roma

Tel. 064182113 (r.a.) - Fax 064506671

Finito di stampare nel mese di Luglio 2012

CONTRIBUTI E RINGRAZIAMENTI

Partecipanti al Progetto:

ISPRA – Istituto Superiore per la Protezione e la Ricerca Ambientale

Dipartimento Tutela delle Acque Interne e Marine (ACQ)

Domenico ROSCETTI

Struttura Operativa di Caserta

Matteo COBUCCIO, Pierluigi BIANCO

Servizio Idrologia Monitoraggio Acque Interne (ACQ-MON)

Tiziana FORTE, Marilena INSOLVIBILE, Carlo OTTAVI, Ida PARISI

Servizio Gestione e Raccolta Dati (ACQ-DAT)

Massimo PELEGGI

Dipartimento Stato dell'Ambiente e Metrologia Ambientale (AMB)

Servizio Metrologia Ambientale (AMB-LAB)

Stefania BALZAMO, Maria BELLI, Damiano CENTIOLI, Paolo de ZORZI, Silvia ROSAMILIA,

Maria Gabriella SIMEONE, Vanessa UBALDI

Dipartimento Nucleare, Rischio Tecnologico e Industriale (RIS)

Servizio Rischio Tecnologico (RIS-TEC)

Giuseppe MARELLA

Dipartimento Difesa del Suolo (SUO)

Servizio Istruttorie, Piani di Bacino e Raccolta Dati (SUO-IST)

Federico ARANEO, Michele FRATINI, Maurizio GUERRA, Fabio PASCARELLA, Francesco ZAMPETTI

ARPA Campania

- il Direttore Generale ed il Direttore Tecnico dell'ARPAC;
- il Direttore ed il personale dei Servizi Territoriali dei Dipartimenti Provinciali ARPAC preposto ai campionamenti;
- il Direttore ed il personale del Laboratorio Multizonale Regionale dell'ARPAC;
- il Dirigente Responsabile del Settore Veterinario della Regione Campania Paolo Sarnelli;
- il Commissario Antonio Limone ed il personale dell'Istituto Zooprofilattico Sperimentale del Mezzogiorno;
- i componenti dell'Osservatorio Regionale per la Sicurezza Alimentare;

ISS - Istituto Superiore di Sanità

Dipartimento Ambiente e connessa Prevenzione Primaria

Gianfranco BRAMBILLA, Alessandro di DOMENICO, Nicola IACOVELLA, Anna Laura IAMICELLI, Roberto MINIERO

Università degli Studi del Piemonte Orientale “Amedeo Avogadro”

Dipartimento di Scienze dell'Ambiente e della Vita (DiSAV)

Alessandro DAGNINO, Aldo VIARENGO

Università degli Studi della Calabria

Dipartimento di Ecologia

Piero GAGLIARDO, Nicola PACINI

Università degli Studi di Roma “La Sapienza”

Dipartimento di Ingegneria Chimica Materiali Ambiente

Giuseppe RASPA

Università degli Studi di Roma “Tor Vergata”

Dipartimento di Ingegneria Civile

Renato BACIOCCHI

Università degli Studi dell'Insubria – Sede di Como

Dipartimento di Scienza ed Alta Tecnologia

Antonio DI GUARDO

I.D.E.A. Srl Tecnologie Ambientali

Mirjam ARGENTO, Roberto MAZZITELLI

Partecipanti alle Attività:

ISPRA – Istituto Superiore per la Protezione e la Ricerca Ambientale

Dipartimento Tutela delle Acque Interne e Marine (ACQ)

Domenico ROSCETTI

Struttura Operativa di Caserta

Matteo COBUCCIO, Pierluigi BIANCO

Servizio Idrologia Monitoraggio Acque Interne (ACQ-MON)

Tiziana FORTE, Marilena INSOLVIBILE, Carlo OTTAVI, Ida PARISI

Servizio Gestione e Raccolta Dati (ACQ-DAT)

Massimo PELEGGI

Dipartimento Stato dell'Ambiente e Metrologia Ambientale (AMB)

Servizio Metrologia Ambientale (AMB-LAB)

Sabrina BARBIZZI, Stefania BALZAMO, Vanessa BELLARIA, Elisa CALABRETTA, Paolo

De ZORZI, Teresa GUAGNINI, Alessandra PATTI, Monica POTALIVO, Cristiano RAVAIOLI,

Silvia ROSAMILIA, Giovanna SENTINA, Maria Gabriella SIMEONE, Vanessa UBALDI

Dipartimento Difesa del Suolo (SUO)

Servizio Istruttoriale, Piani di Bacino e Raccolta Dati (SUO-IST)

Federico ARANEO, Michele FRATINI, Maurizio GUERRA, Fabio PASCARELLA, Francesco ZAMPETTI

ISS - Istituto Superiore di Sanità

Personale del Reparto di Chimica Tossicologica, diretto da Elena De Felip

Dipartimento Ambiente e connessa Prevenzione Primaria

Gianfranco BRAMBILLA, Alessandro di DOMENICO, Anna Laura IAMICELLI, Roberto MINIERO

Università degli Studi del Piemonte Orientale “Amedeo Avogadro”

Dipartimento di Scienze dell'Ambiente e della Vita (DiSAV)

Lorena AVIDANO, Graziella BERTA, Tiziano BO, Lara BOATTI, Elisa BONA, Flavia CAPRI,

Andrea COPETTA, Alessandro DAGNINO, Stefano FENOGLIO, Elisa GAMALERO, Ilenia

MAGGESE, Giorgio MALACARNE, Nadia MASSA, Alessandro NEGRI, Caterina OLIVETI,

Laura OLIVETI, Francesco PONDERO, Susanna SFORZINI, Valeria TODESCHINI, Aldo

VIARENGO, Donata VIGANI

Università degli Studi della Calabria

Dipartimento di Ecologia

Piero GAGLIARDO, Nicola PACINI

ARPAC Multiservizi

Il personale preposto ai campionamenti

ARPA Emilia Romagna

Gabriele CASTELLARI, Erika RONCARATI

ARPA Lazio

Carola DOMINICI, Maurizio GUIDOTTI, Alessandro SASSOLINI

ARPA Liguria

Roberta LA ROCCA, Elena SMIRNOVA

ARPA Lombardia

Marina ASTORI, Pierluisa DELLAVEDOVA, Nicla LEONI, Felice POCCHIARI, Mauro SCAGLIA, Sabrina SCOLARI, Patrizia VANNINI

ARPA Piemonte

Polo Microinquinanti - Carla CAPPÀ, Iacopo CORETTI, Giancarlo CUTTICA, Tiziana GIANPICCOLO, Fabio LAPORTA, Antonio LAROSA, Simona POSSAMAI, Massimo QUAGLIA, Bruno Racca, Nicola SANTAMARIA, Paola SPAGNOLO

ARPA Puglia

Donato BRUNO, Vittorio ESPOSITO, Luca GIGANTE, Annamaria MAFFEI

ARPA Sicilia

DAP di Catania - Elisa ANNINO, Alessandra BOTTINO, Marcello TARANTELLLO
DAP Palermo-Alfredo GALASSO, Vittoria GIUDICE, Giuseppe LO DESTRO
Sede Centrale ARPA Sicilia - Michele FIORE

ARPA Toscana

Dip. ARPAT Firenze - Michele BALDASSINI, Raffaella BOCCIOLINI, Giorgio CROCE, Meri LOLINI, Enrico DELL'UNTO

Dip. ARPAT di Massa Carrara - Valeria FILIPPI, Maria Teresa MARCESINI, Marco VATTERONI

ARPA Umbria

Luca FALOCCHI, Eugenia PEIRONE, Maria Grazia RAFFA, Claudio SPACCINI

ARPA Veneto

Il personale del Dipartimento Regionale Laboratori, Servizio Laboratori di Venezia U.O. Microinquinanti e Diossine.

I.D.E.A. Srl Tecnologie Ambientali

Mirjam ARGENTO, Renato BACIOCCHI (Referee), Roberto MAZZITELLI

Foto a cura di:

Mirjam Argento, Peri Luigi Bianco, Matteo Cobuccio, Carlo Ottavi, Ida Parisi, Massimo Peleggi e Domenico Roscetti.

Ringraziamenti

Si ringraziano tutti coloro che hanno permesso di portare a termine il Progetto "Emergenza diossina regione Campania", coloro che sono andati in campo per fare i prelievi, il personale dei laboratori delle ARPA e dell'ISS che hanno eseguito le analisi, gli autori e gli esperti che hanno valutato i risultati. Un grazie ai professori universitari coinvolti che saranno mio tramite ai loro collaboratori per un ringraziamento; inoltre al personale ISS per le valutazioni dei risultati.

Infine si ringraziano tutti i colleghi ISPRA, ricercatori, tecnici e amministrativi senza la cui collaborazione il Progetto non sarebbe potuto essere portato a termine né il presente Rapporto avrebbe visto la luce.

Un ringraziamento particolare a Mirjam Argento per la dedizione con la quale ha tenuto il coordinamento dei contributi del Rapporto, per la definizione del layout della pubblicazione e per la continua e meticolosa attività di assemblaggio, correzione e congruenza del documento.

Carlo Ottavi

Responsabile Progetto per l'Emergenza Diossina
nel territorio della Regione Campania

INDICE

1. Introduzione	p. 19
1.1 Articolazione e finalità del Progetto	p. 21
1.2 Prima fase	p. 22
1.2.1 Prima campagna: campionamento ed analisi	p. 22
1.2.2 Altre attività dell'APAT	p. 25
1.3 Seconda fase	p. 25
1.3.1 Seconda campagna: campionamenti ed analisi	p. 25
1.3.2 Altre attività	p. 27
2. Il progetto diossine	p. 29
2.1 Caratteristiche chimico-fisiche e sorgenti di emissione di diossine, furani e PCB	p. 31
2.1.1 PCDD, PCDF e DL-PCB: conversione dei dati analitici in equivalenti di tossicità	p. 32
2.2 Tracciabilità delle fonti di contaminazione	p. 34
2.2.1 Diossine (PCDD e PCDF)	p. 34
2.2.2 Policlorobifenili (PCB)	p. 37
2.2.3 Origine della contaminazione da PCDD, PCDF e PCB nel suolo agricolo	p. 39
2.3 La Normativa Nazionale	p. 42
2.3.1 Suoli e acque sotterranee	p. 42
2.3.2 Acque superficiali	p. 43
2.3.3 Sedimenti, corpi idrici marino-costieri e di transizione	p. 44
2.3.4 Sedimenti acque interne	p. 45
2.3.5 Aria	p. 46
2.4 I piani di monitoraggio diossine ARPAC negli anni 2008-2010 (il piano di sorveglianza e il piano U.E.)	p. 47
2.4.1 Piano di sorveglianza sulla contaminazione di diossine in Regione Campania	p. 48
2.4.2 Piano di controllo per la definizione dei livelli di contaminazione da diossine nella filiera bufalina su indicazioni tecniche dell'Unione Europea	p. 52
2.4.3 Considerazioni finali	p. 55
2.5 Attività in campo: modalità di campionamento	p. 57
2.5.1 Premessa	p. 57
2.5.2 Modalità di campionamento	p. 59
2.5.3 Attività di campionamento	p. 62
2.5.4 Prelevamento campioni duplicati	p. 75
2.5.5 Problematiche riscontrate	p. 76
Bibliografia	p. 77

3. Cartografia e Struttura Base dati	p. 81
3.1 Fase 1 – Generazione Base Dati	p. 83
3.2 Fase 2 – Da mobile a desktop a WEBGIS	p. 83
3.2.1 Realizzazione database suolo - desktop	p. 86
3.2.2 Gestione della registrazione	p. 87
3.2.3 Gestione risultati delle misure analitiche per campione e per singolo congenere	p. 87
3.2.4 Consultazione	p. 87
3.2.5 Misure di granulometria	p. 89
3.3 WEBGIS	p. 90
4. I fase: sintesi	p. 91
4.1 Premessa	p. 93
4.2 Metodologia e Approccio all'analisi	p. 93
4.3 Protocolli di garanzia della qualità dei dati e controanalisi	p. 94
4.4 Trattamento dei dati	p. 95
4.5 Matrice suolo	p. 96
4.5.1 Ubicazione dei punti di campionamento	p. 96
4.5.2 Prove di laboratorio	p. 98
4.5.3 Riferimenti normativi	p. 98
4.5.4 Risultati e confronto con i limiti normativi	p. 99
4.6 Matrice sedimenti fluviali e lacustri e acque interne superficiali	p. 107
4.6.1 Ubicazione dei punti di campionamento	p. 107
4.6.2 Prove di laboratorio	p. 109
4.6.3 Riferimenti normativi	p. 109
4.6.4 Risultati e confronto con i limiti normativi	p. 110
4.7 Matrice sedimenti marino-costieri	p. 120
4.7.1 Ubicazione dei punti di campionamento	p. 120
4.7.2 Prove di laboratorio	p. 121
4.7.3 Riferimenti normativi	p. 121
4.7.4 Risultati e confronto con i limiti normativi	p. 122
4.8 Matrice aria	p. 124
4.8.1 Ubicazione dei punti di campionamento	p. 124
4.8.2 Prove di laboratorio	p. 125
4.8.3 Riferimenti normativi	p. 126
4.8.4 Risultati	p. 126
4.9 Campionamento di prodotti caseari destinati al pubblico consumo	p. 127
4.10 Conclusioni	p. 129
Bibliografia	p. 130
5. Il Fase	p. 133
5.1 Premessa	p. 135
5.2 Metodologia e Approccio alla problematica	p. 135
5.3 Potenziali emissioni e fattori di pressione (sorgenti puntuali o di tipo diffuso)	p. 137
5.3.1 Censimento	p. 138
5.3.2 Incendi	p. 143

5.4 Progetto di bonifica “ <i>hot spot</i> ” nel comune di Acerra	p. 145
5.4.1 Oggetto e scopo del progetto	p. 145
5.4.2 Contaminazione e caratteristiche dei siti	p. 146
5.4.3 Obiettivi e definizione degli interventi	p. 150
5.4.4 Predisposizione degli interventi	p. 153
5.4.5 Rimozione dei rifiuti/suoli	p. 154
5.4.6 Smaltimento “ <i>off site</i> ”	p. 154
5.4.7 Collaudo dell’avvenuta bonifica	p. 156
5.4.8 Criteri di protezione dei lavoratori	p. 158
6. Il Campagna: Suolo	p. 159
6.1 Introduzione	p. 161
6.2 Campionamento	p. 163
6.2.1 Criteri e identificazione dei punti di campionamento	p. 163
6.2.2 Strategia e metodi di campionamento	p. 168
6.3 Approccio analitico	p. 170
6.3.1 Introduzione	p. 170
6.3.2 Metodi	p. 171
6.3.3 Qualità del dato	p. 176
6.4 Risultati	p. 178
6.4.1 Analisi dei Risultati	p. 178
6.4.2 Valutazione delle rese di recupero	p. 180
6.4.3 Analisi granulometrica mediante setacciatura	p. 180
6.5 Rappresentatività dei dati	p. 181
6.5.1 Studio per PCDD e PCDF	p. 182
6.5.2 Studio per PCB	p. 185
6.6 Caratterizzazione della contaminazione da PCDD, PCDF e PCB	p. 189
6.6.1 Suolo agricolo	p. 189
6.6.2 Suolo boschivo	p. 197
6.6.3 Suolo industriale	p. 197
6.6.4 Suolo libero	p. 203
6.6.5 Suolo urbano	p. 203
6.7 Conclusioni	p. 108
Bibliografia	p. 209
7. Il campagna: Reperti ambientali di residui d’incendi	p. 211
7.1 Introduzione	p. 213
7.2 Parte sperimentale	p. 214
7.2.1 Campionamento	p. 214
7.2.2 Determinazione di PCB, PCDD, e PCDF	p. 217
7.3 Risultati	p. 219
7.3.1 Concentrazioni di PCDD, PCDFe PCB nei reperti analizzati	p. 219
7.3.2 Profili di contaminazione di PCDD, PCDF e PCB nei reperti analizzati	p. 224
7.4 Conclusioni	p. 229
Bibliografia	p. 230

8. Il campagna: Sedimenti	p. 231
8.1 Introduzione e presupposti progettuali	p. 233
8.2 Descrizione delle attività	p. 236
8.2.1 Criteri di selezione dei punti di campionamento e loro ubicazione	p. 236
8.2.2 Metodiche di campionamento	p. 238
8.2.3 Analisi chimiche	p. 239
8.3 Risultati	p. 240
8.3.1 Approccio metodologico nella trattazione dei risultati analitici	p. 240
8.3.2 Considerazioni sulla rappresentatività e affidabilità dei risultati	p. 241
8.3.3 Sintesi dei risultati e analisi statistica generale	p. 246
8.3.4 Confronto con valori di riferimento presenti in normativa	p. 255
8.3.5 Considerazioni in funzione dei TEF e del valore del N.D.	p. 257
8.3.6 Analisi campioni di approfondimento nei canali Regi Lagni	p. 258
8.3.7 Analisi campioni di approfondimento nelle vicinanze di Aree ASI	p. 269
8.3.8 Analisi campioni di approfondimento in altre Aree	p. 276
8.4 Conclusioni	p. 283
Bibliografia	p. 287
9. Analisi spaziale e modellistica dei dati di suolo e sedimenti	p. 289
9.1 Analisi spaziale dei dati della I Campagna	p. 293
9.1.1 Analisi delle concentrazioni nei suoli	p. 293
9.1.2 Analisi degli spettri di composizione su tutti i campioni di suolo	p. 301
9.1.3 Mappatura della contaminazione diffusa	p. 304
9.1.4 Differenziazione fra contaminazione diffusa e contaminazione locale: soglie di attenzione	p. 307
9.1.5 Analisi degli spettri di composizione sui campioni dei sedimenti fluviali	p. 308
9.1.6 Analisi dei sedimenti marino-costieri	p. 311
9.2 Analisi spaziale dei dati della II Campagna	p. 312
9.2.1 Siti scelti in maniera casuale	p. 312
9.2.2 Siti in prossimità di combustioni incontrollate	p. 315
9.2.3 Siti in vicinanza di impianti industriali	p. 317
9.3 Caratterizzazione dell'esposizione ambientale	p. 319
9.3.1 Modello valutativo EQC	p. 319
9.3.2 Modello regionale	p. 321
9.3.3 Confronto tra concentrazioni simulate e misurate	p. 322
9.4 Conclusioni	p. 326
Bibliografia	p. 329
Appendice	p. 331
10. Approfondimenti	p. 333
10.1 Matrice suolo	p. 335

11. Valutazioni ecotossicologiche: analisi del rischio ambientale	p. 337
11.1 Introduzione	p. 339
11.1.1 Basi concettuali e metodologiche	p. 339
11.1.2 L'approccio Triad	p. 340
11.1.3 Il sistema esperto di supporto alle decisioni	p. 341
11.1.4 Valutazione del rischio ambientale in Regione Campania	p. 342
11.2 Analisi del rischio ambientale dei suoli	p. 343
11.2.1 Area di studio	p. 343
11.2.2 Parametri analizzati	p. 346
11.2.3 Analisi dei risultati	p. 347
11.2.4 Discussione	p. 356
11.3 Analisi del rischio ambientale dei sedimenti	p. 358
11.3.1 Area di studio e parametri analizzati	p. 358
11.3.2 Integrazione dei dati e calcolo del rischio	p. 360
11.3.3 Risultati	p. 361
11.3.4 Discussione	p. 365
11.4 Conclusioni	p. 366
11.5 Metodologie utilizzate per la determinazione dei differenti parametri Triad	p. 367
Bibliografia	p. 371
12. Il Campagna: Ittiofauna	p. 375
12.1 Composti ad azione diossina-simile nei bacini campani	p. 377
12.2 Campionamento	p. 378
12.2.1 Selezione dei siti	p. 378
12.2.2 Cattura	p. 378
12.2.3 Preparazione dei campioni	p. 379
12.3 Determinazione di PCB, PCDD, e PCDF	p. 382
12.4 Risultati	p. 384
12.5 Interpretazione dei dati	p. 390
12.6 Conclusioni	p. 398
Bibliografia	p. 401
13. Il Campagna: Vegetali	p. 405
13.1 Campionamento di prodotti vegetali sul territorio della regione Campania	p. 407
13.1.1 Metodiche di campionamento dei prodotti vegetali	p. 407
13.1.2 Matrice suolo	p. 409
13.1.3 Identificativo dei campioni	p. 409
13.1.4 Data base	p. 410
13.1.5 Metodiche analitiche	p. 411
13.1.6 Inquadramento normativo	p. 411
13.1.7 Discussione dei risultati	p. 412
13.2 Campionamento di prodotti vegetali sul territorio del Comune di Acerra	p. 417
13.2.1 Ubicazione e descrizione dei punti di prelievo	p. 418
13.2.2 Strategia di campionamento	p. 419

13.2.3 Metodiche analitiche	p. 419
13.2.4 Risultati	p. 420
13.3 Conclusioni	p. 425
Bibliografia	p. 427
Conclusioni	p. 429
Glossario	p. 437
Appendici tecniche	p. 441

PRESENTAZIONE

Nel 2001 il Ministero della Salute, in ottemperanza alla Direttiva 96/23/CE del 29 aprile 1996 concernente “*Misure di controllo su talune sostanze e sui loro residui negli animali vivi e nei loro prodotti*”, ha dato avvio ad un Piano di sorveglianza esteso all'intero territorio nazionale, finalizzato alla ricerca di dette sostanze in animali vivi e nei relativi prodotti delle attività agrozootecniche e alimentari.

Nello svolgimento di tale Piano fu rinvenuta la presenza di diossine e furani in concentrazioni superiori a quelle ammissibili (secondo il Regolamento Reg. CE 2375/01) in alcuni campioni di latte prelevati in allevamenti siti sul territorio della regione Campania.

Gli anni successivi videro l'amministrazione regionale campana impegnata in attività di indagine nel comparto agroalimentare che condussero al sequestro di 39 aziende nella Provincia di Caserta e 14 in quella di Napoli e all'abbattimento di circa 10.000 ovini, 2.776 bovini, 145 capi bufalini e 45 caprini, nonché alla termodistruzione di circa 8.000 tonnellate di latte.

Si convenne anche sull'opportunità di svolgere indagini ambientali al fine di pervenire ad una sintesi della situazione che comprendesse le problematiche sia sanitarie che, appunto, ambientali.

Il Parlamento, con la Legge n. 268 del 24 Settembre 2003, autorizzò la stipula di una convenzione tra il Ministero dell'Ambiente e della Tutela del Territorio (MATT, oggi MATTM) e l'Agenzia nazionale per l'ambiente e per i servizi tecnici (allora APAT oggi ISPRA) “*finalizzata al potenziamento dell'attività di indagine, analisi e monitoraggio del territorio campano*”.

La gravità della situazione ambientale per la regione Campania era resa ancor più evidente dalla contemporanea sussistenza dell'emergenza rifiuti.

Si può pertanto comprendere quanto complesso fosse il compito attribuito all'Istituto. La problematicità del mandato era determinata soprattutto dai pochi precedenti di indagini caratterizzate da una grande estensione territoriale (circa 13.595 km²), da contaminanti complessi (diossine, furani ed alcuni policlorobifenili), rientranti in tre delle dodici classi di inquinanti organici persistenti (POP), riconosciute a livello internazionale dall'UNEP, particolarmente stabili, di pressoché di esclusiva origine antropica, nocivi per l'ambiente e tossici per l'uomo.

Per assicurare il conseguimento degli obiettivi, l'Istituto costituì una complessa *task force*, articolata in:

- un gruppo tecnico interno, con il compito di definire le strategie di intervento e di seguire l'avanzamento delle diverse attività previste;
- una struttura operativa, costituita a Caserta, con lo scopo di seguire le attività in campo ed assicurare i dovuti rapporti istituzionali (Regione, Prefetture, ASL);
- una Segreteria Scientifica costituita da docenti universitari, ricercatori, esperti dell'ISPRA e di altri Istituti Scientifici Nazionali, con il compito di valutare i risultati conseguiti e di fornire gli indirizzi programmatici per il proseguimento delle attività stesse.

Successivamente, è stato istituito un Tavolo Tecnico comprendente:

- Il Direttore del Dipartimento Tutela delle Acque Interne e Marine, con compiti di coordinamento
- Il Direttore del Dipartimento Nucleare, Rischio Tecnologico e Industriale
- Il Direttore del Dipartimento Difesa del Suolo
- Il Direttore del Dipartimento Stato dell'Ambiente e Metrologia Ambientale
- Il Responsabile del Servizio Interdipartimentale per le Emergenze Ambientali
- Il Responsabile del Servizio Interdipartimentale per l'Indirizzo, il Coordinamento ed il Controllo delle Attività Ispettive

ISPRA ha coinvolto anche l'intero Sistema Agenziale con in prima fila l'ARPAC, l'Istituto Superiore di Sanità, l'Università "la Sapienza" di Roma, l'Università della Calabria, l'Università del Piemonte Orientale, l'Università dell'Insubria oltre a numerose aziende private.

Sono stati effettuati centinaia di prelievi su numerose matrici (suoli, acque, sedimenti, aria, vegetali, ittiofauna, ceneri da incendi), sono state eseguite, per ogni campione, analisi chimiche riguardanti 29 congeneri tra diossine e furani e DL-PCB, analisi granulometriche dei suoli, eseguiti centinaia di sopralluoghi, redatti molteplici documenti tecnico scientifici, effettuate numerose ed affollate riunioni a Roma, Caserta, Napoli.

Questi gli elementi salienti del complesso programma di indagine che ci ha visti impegnati per oltre un lustro e che sono sinteticamente descritti in questo documento.

Il principale risultato che sembra possa trarsi è che la situazione ambientale riguardante le diossine della Campania non si presenta con elementi di specificità tali da differenziarla da territori simili per estensione ed antropizzazione.

Questo non significa che vada tutto bene.

Sono stati riscontrati superamenti dei limiti di legge sui suoli di non pochi siti. Alcune aree hanno richiesto approfondimenti e si è riscontrata una pratica diffusa di incendi di materiali di varia natura, ma la situazione generale non induce particolare preoccupazione almeno nel breve-medio periodo.

Mi sembra una conclusione positiva, soprattutto se si considera il punto di partenza non proprio incoraggiante e le pessimistiche aspettative che da esso scaturivano.

Prof. Bernardo De Bernardinis
Presidente ISPRA

PREMESSA

Nell'ambito del piano di sorveglianza esteso all'intero territorio nazionale, scaturito dal Decreto Legislativo n. 336 del 4 agosto 1999, G.U. n. 230 del 30 settembre 1999, emanato a seguito della Direttiva Comunitaria 96/23, fu rinvenuta, nel 2001, la presenza di diossine e furani¹ in concentrazioni superiori a quelle ammissibili [secondo il Regolamento Reg. CE 2375/01] in alcuni campioni di latte prelevati, sul territorio della Regione Campania, dalle AA.SS.LL. delle Province di Napoli e Caserta (NA4 e CE2).

La notizia, ripresa e subito diffusa dagli organi di comunicazione, destò immediata apprensione tra l'opinione pubblica con conseguente preoccupazione anche a livello politico, sia per i potenziali danni alla salute delle persone esposte, sia per le possibili ricadute socioeconomiche sull'intera filiera lattiero-casearia regionale (*in primis* quella della mozzarella di bufala).

A seguito di ulteriori prelievi effettuati nella primavera del 2002 dai Servizi Veterinari delle AA.SS.LL. competenti per territorio e dall'ARPA Campania, la Giunta Regionale Campana predispose una campagna di indagine finalizzata all'acquisizione di nuovi e più puntuali riscontri in merito alla localizzazione ed alle rilevanze del fenomeno di inquinamento, avviando inoltre misure rivolte alla tutela della salute pubblica procedendo al sequestro di alcuni allevamenti.

La Giunta, poi, con un'ulteriore delibera, approvò il "*Piano d'Interventi per fronteggiare l'emergenza diossina*" articolato in due fasi operative: la prima, iniziata nella primavera 2003, portò all'individuazione delle cosiddette "*zone rosse*", la seconda, effettuata nel corso del 2004, condusse all'individuazione di un numero più limitato rispetto all'anno precedente di superamenti dei limiti di legge [D.M. 471/99] nei campioni di latte prelevato.

Prima fase

Le *zone rosse* furono definite come aree circolari aventi raggio pari ad 1 km, ed il centro coincidente con le aziende nei cui campioni di latte furono riscontrate concentrazioni di *diossine* superiori ai limiti di legge [secondo il Regolamento CE 2375/01].

Tutte le aziende zootecniche ricadenti in tali zone (anche quelle che non furono sottoposte a controlli) furono monitorate ed eseguiti prelievi di latte da esse provenienti.

Nel periodo di tempo intercorrente il prelievo dei campioni ed il risultato analitico degli stessi, a tutte queste aziende fu imposta l'adozione di un protocollo precauzionale che comportava:

- il cambio di regime alimentare degli animali;

¹ Per evitare eccessive ripetizioni e migliorare la leggibilità del testo, a volte viene usata la parola *diossine* in corsivo riferendosi all'insieme dei congeneri delle diossine e dei furani (PCDD/PCDF)

- il divieto di pascolo e di allevamento di animali da cortile;
- il sequestro e la termodistruzione del latte prodotto.

Contemporaneamente l'Assessorato alla Sanità della Regione Campania si attivò con la distribuzione di "Linee Guida per limitare la contaminazione da diossina in allevamento" (Bollettino Ufficiale della Regione Campania n. 63 del 3 dicembre 2007).

A conclusione dell'indagine analitica si procedette al sequestro di 39 aziende nella Provincia di Caserta e 14 in quella di Napoli.

Trascorsi 120 giorni dall'adozione del protocollo sopradescritto, fu eseguita un'ulteriore campagna analitica che evidenziò, come atteso, il rientro dei valori delle diossine nei limiti di legge per la maggior parte degli allevamenti, che furono quindi dissequestrati.

Questa prima fase, nel suo insieme, ha portato all'abbattimento di circa 10.000 ovini, 2.776 bovini, 145 capi bufalini e 45 caprini ed alla termodistruzione di circa 8.000 tonnellate di latte.

Parallelamente allo svolgersi degli avvenimenti descritti, l'ARPA Campania (ARPAC) ha condotto ulteriori indagini, sempre nelle *zone rosse*, con il prelievo di 210 campioni di matrici ambientali (suolo, vegetali). I risultati ottenuti evidenziarono "*...un fenomeno di contaminazione diffusa paragonabile, in base ai dati della letteratura, a quello presente in altre zone soggette a pressione antropica, e che non era possibile identificare al momento una fonte specifica di inquinamento, che sembrava potersi attribuire a fenomeni di combustione sul territorio...*"². L'ARPAC nel documento "Emergenza Diossina - monitoraggio delle diossine su matrici ambientali risultati della I fase della campagna di indagine" - del luglio 2003 ribadì la necessità di svolgere ulteriori indagini ambientali al fine di pervenire ad una sintesi oggettiva e conclusiva della situazione.

Seconda fase

Nel corso del 2004 ARPAC svolse una seconda campagna di campionamenti con prelievi di latte su tutto il territorio regionale, con particolare attenzione alle province di Napoli e Caserta, campionando prevalentemente in aree non esaminate nel corso della prima fase.

I risultati di tale campagna evidenziarono superamenti dei limiti normativi in soli 5 casi, di cui:

- 2 in Provincia di Napoli, aree già precedentemente interessate da positività;
- 3 in Provincia di Avellino e di Salerno.

In tutti questi casi, le analisi di controllo, effettuate dopo 120 giorni dal sequestro nel corso dei quali fu adottato il protocollo precedentemente menzionato, evidenziarono un rientro delle concentrazioni delle *diossine* nei limiti di legge.

Da quanto descritto risalta incontrovertibilmente la complessità della situazione esistente, che includeva:

- una compromissione di capi ovini, caprini, bovini e bufalini, ossia di specie animali aventi un regime dietetico e di allevamento completamente differente tra loro;

² ARPAC - "Monitoraggio della diossina su matrici ambientali risultati della I fase della campagna - Luglio 2003"

- la concreta possibilità di dover procedere a sequestri di latte ed abbattimento di capi di bestiame, con il conseguente rischio di danni economici alle aziende colpite;
- l'individuazione di aree contaminate in maniera non superiore ai limiti individuati dal D.M. 471/99 (oggi sostituito dal D.Lgs. 152/06) e le conseguenti difficoltà nel dipanare le interazioni tra le tematiche sanitarie ed ambientali, oltre a quelle socioeconomiche.

Inoltre, proprio la contaminazione ambientale considerata *non eccessiva*, non consentiva di escludere a priori ulteriori ipotesi necessarie a spiegare la contaminazione rilevata specialmente nel latte bovino e bufalino (costituente un indicatore di eccellenza per la contaminazione da diossine) ossia frodi relative al prodotto (ad esempio latte contaminato importato da altre Regioni italiane o, addirittura, da Paesi esteri), oppure frodi relative ai foraggi (anche in questo caso prodotti esterni alla Regione), o anche ad una combinazione delle due ipotesi.

Il quadro risultava ulteriormente complicato dalla memoria storica dell'incidente di Seveso (1977) e dalle relative conseguenze sulla popolazione, oltre che da eventi più recenti quali la contaminazione da *diossine* nelle carni di pollame di importazione belga.

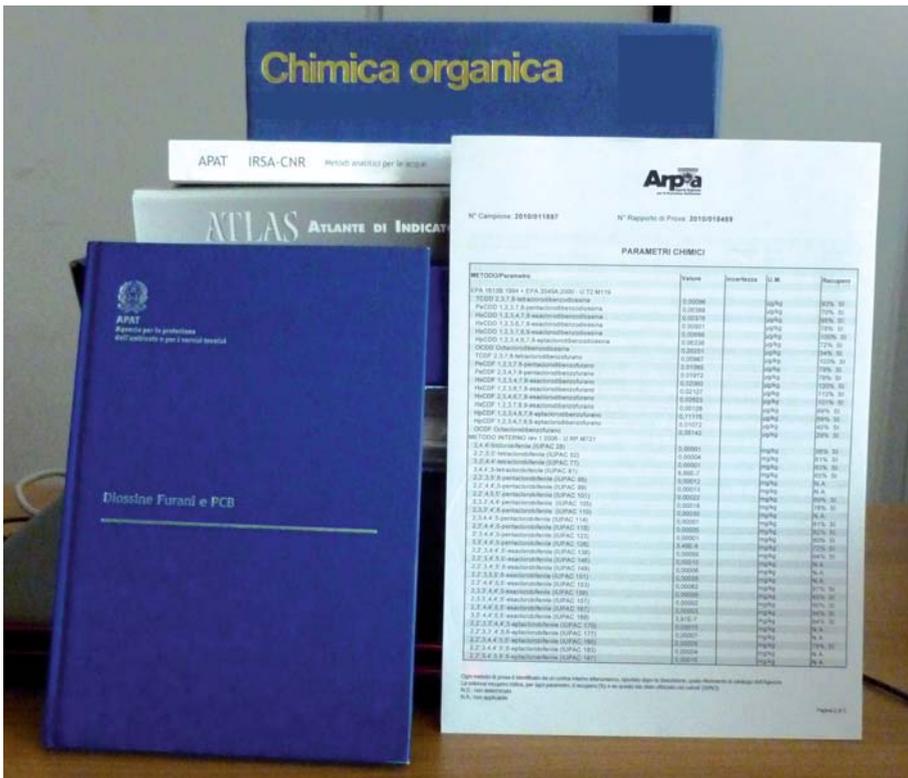
Il Decreto Legge n. 192 del 24 Luglio 2003, convertito con modificazioni dalla Legge n. 268 del 24 Settembre 2003, rappresenta una prima risposta che il Legislatore predispone per esaminare le problematiche prettamente ambientali dovute dalla presenza di *diossine* sul territorio campano.

A seguito di ciò, il Ministero dell'Ambiente e della Tutela del Territorio ha stipulato, nell'estate del 2003, una Convenzione con l'APAT - Agenzia per la protezione dell'ambiente e per i Servizi Tecnici (oggi ISPRA) - avente i seguenti obiettivi: *"... il potenziamento immediato dell'attività di indagine, analisi e monitoraggio del territorio campano in funzione dell'emergenza diossina, nonché l'avvio dei primi interventi di messa in sicurezza e bonifica dei terreni inquinati..."*.

La convenzione stipulata ha dato il via ad una attività durata, con varie interruzioni, circa sei anni illustrata nel presente rapporto: esso rappresenta un passo verso la conoscenza e l'approfondimento di tale tematica nella prospettiva che si possa contribuire ad arricchire il quadro conoscitivo sull'argomento in ambito nazionale fornendo così un valido contributo agli organismi pubblici chiamati, ognuno per il proprio ruolo istituzionale, a trovare le soluzioni gestionali ottimali per fronteggiare le problematiche che ne derivano.

Carlo Ottavi

Responsabile Progetto per l'Emergenza Diossina
nel territorio della Regione Campania



1. INTRODUZIONE

Coordinamento: **C. OTTAVI**

ISPRA - Dipartimento Tutela delle Acque Interne e Marine

1.1 ARTICOLAZIONE E FINALITÀ DEL PROGETTO

Per eseguire le attività di monitoraggio finalizzate all'individuazione delle cause dell'inquinamento ambientale, il Ministero dell'Ambiente e della Tutela del Territorio stipulò, nell'estate del 2003, una Convenzione con l'APAT – Agenzia per la Protezione dell'Ambiente e per i Servizi Tecnici (oggi ISPRA) - avente come obiettivo "... il potenziamento immediato dell'attività di indagine, analisi e monitoraggio del territorio campano in funzione dell'emergenza diossina, nonché per l'avvio dei primi interventi di messa in sicurezza e bonifica dei terreni inquinati...".

Tra i risultati attesi vi erano:

- individuazione e delimitazione delle eventuali aree contaminate (a rischio) attraverso indagini comprendenti tutti i comparti ambientali;
- avvio degli interventi di messa in sicurezza e bonifica delle aree contaminate;
- progettazione di un piano di monitoraggio al fine di ridurre il rischio del ripetersi di ulteriori contaminazioni.

Per assicurare il raggiungimento degli obiettivi, l'Agenzia predispose quindi una compagine composta da:

- un gruppo tecnico interno, con il compito di definire le strategie di intervento e di seguire l'avanzamento delle diverse attività previste;
- una struttura propriamente operativa, costituita a Caserta, con lo scopo di seguire le attività in campo ed assicurare i dovuti rapporti istituzionali (Regione, Prefetture, ASL);
- una Segreteria Scientifica costituita da docenti universitari, ricercatori, esperti dell'APAT e di altri Istituti Scientifici Nazionali, con il compito di valutare i risultati conseguiti e di fornire gli indirizzi programmatici per il proseguimento delle attività stesse.

I problemi da affrontare per condurre un tale tipo di indagine erano molteplici, ma alcuni di essi risultavano particolarmente rilevanti:

1. La vastità del territorio regionale da indagare, la cui superficie è pari a circa 13.595 km², impresa mai affrontata prima né in Italia né in altri paesi europei, ma solo in Canada ed in Nuova Zelanda [<http://www.ene.gov.on.ca/cons/681e01.htm>], ove sono state effettuate, in tempi recenti, indagini su scale territoriali comparabili;
2. La tipologia dei contaminanti [cfr. *Cap. 2, § 2.1*]: si tratta di diossine, furani e policlorobifenili (PCDD/PCDF e DL-PCB) tre delle dodici classi di inquinanti organici persistenti, riconosciute a livello internazionale dall'UNEP (*United Nations Environment Programme*), di pressoché esclusiva origine antropica, nocivi per l'ambiente e tossici per l'uomo, con caratteristiche tali da poter determinare un inquinamento cronico, praticamente ubiquitario.

La pericolosità per la salute umana di queste sostanze, anche quando presenti nell'ambiente in basse concentrazione, tale da non comportare effetti immediati e chiaramente identificabili, deriva dal fatto che sono veicolate nell'organismo umano attraverso l'alimentazione ove possono raggiungere livelli pericolosi nei tessuti e nel grasso degli animali e dell'uomo, a causa di fenomeni di bioaccumulo dovuto alla lunga emivita ed all'elevata liposolubilità.

3. Considerato che le concentrazioni di queste sostanze persistenti rappresentano il risultato delle immissioni comprese in un periodo temporale piuttosto lungo, dell'ordine delle decine di anni, è emersa la necessità di affrontare il fenomeno usando tecniche matematiche e modellistiche avanzate per valutare i flussi di contaminazione prevalenti.

L'intero progetto è stato suddiviso in due fasi, comprendenti entrambe campagne di prelevamento, analisi e valutazione dei risultati che hanno condotto alle conclusioni generali riportate nel *Capitolo 14*.

1.2 PRIMA FASE

Lo scopo della prima fase, esaminata più in dettaglio nel *Capitolo 4*, è stato quello di individuare l'eventuale presenza di diossine, furani e DL-PCB, in diverse matrici ambientali (suolo, sedimenti dei corpi idrici interni e marino-costieri, acque superficiali e aria) del territorio della Regione Campania. Le attività, svolte nel corso del 2004-2005, non hanno avuto dunque l'obiettivo di definire il quadro esaustivo della contaminazione, né di verificare ipotesi specifiche, ma di fornire informazioni generali sulle *Concentrazioni Zonali dei Contaminanti (CZC)*¹ nella matrice suolo; si è pertanto posta la massima attenzione a campionare siti il più possibile indisturbati [cfr. *Capitolo 4*].

Tenuto conto degli esiti delle indagini ambientali eseguite, l'APAT in accordo con il Ministero dell'Ambiente ha completato la prima parte del proprio piano operativo, predisponendo, nel giugno 2005, la messa in opera di un sistema informativo atto a raccogliere tutti i dati sulla presenza di PCDD, PCDF e DL-PCB in Campania [cfr. *Capitolo 3*]. Tale banca dati riunisce i dati provenienti da quei soggetti pubblici che, a diverso titolo, hanno effettuato misure e controlli relativamente alle *diossine* presenti nella Regione; l'implementazione di questo sistema è tutt'ora in atto.

1.2.1 I CAMPAGNA: CAMPIONAMENTI ED ANALISI

È importante ribadire che i problemi affrontati nel corso di una simile indagine afferiscono sia alle caratteristiche del territorio da esaminare, che alla tipologia degli inquinanti da ricercare.

Per meglio comprendere le possibili origini della presenza di diossine e DL-PCB nel territorio campano è stato quindi necessario approfondire sia la conoscenza della situazione ambientale (intendendo le diverse matrici ambientali e catene trofiche) che la situazione produttiva e tecnologica ivi esistente.

La Campania è infatti una Regione caratterizzata da numerose pressioni ambientali risultanti da intense attività industriali ed agricole, dalla presenza di aree urbane diffuse e ad alta densità abitativa, da numerose discariche di rifiuti urbani ed indu-

¹ Le Concentrazioni Zonali dei Contaminanti (CZC) identificano tre zone (definite Z1, Z2, Z3) scaturite dall'analisi geostatistica, che corrispondono a valori di contaminazione diffusa di PCDD/PCDF, corrispondente a valori di base per il confronto dei valori di *hot spot* locali.

striali, da aree industriali attive e dismesse e da vari siti di abbandono incontrollato di rifiuti anche pericolosi.

Nelle aree industriali una sorgente di contaminazione può essere individuata in specifiche attività industriali [vedere al riguardo l'*Inventario Nazionale delle Emissioni e loro Sorgenti* – INES] che immettono inquinanti in atmosfera.

In ambiente urbano, e lungo le principali vie di collegamento e di trasporto, le fonti di emissione possono essere costituite dal traffico veicolare e dal riscaldamento delle abitazioni.

Nelle aree agricole le sorgenti di *diossine* sono sostanzialmente riconducibili a combustione libera di residui di materiali plastici contenenti cloro, a traffico veicolare, a vicinanza ad aree industriali, e a combustioni incontrollate di rifiuti abbandonati (quali pneumatici, rifiuti speciali e pericolosi, ecc) in zone limitrofe.

Infine, vanno menzionati i 4 Siti di Interesse Nazionale, non indagati in quanto SIN: *Litorale Domizio-Flegreo e Agro Aversano, Napoli Orientale, Aree del Litorale Vesuviano, Napoli Bagnoli-Coroglio*. Tali aree sono caratterizzate dalla presenza di discariche e/o di attività industriali dismesse (stabilimenti siderurgici, cementifici, produzione di fertilizzanti, ecc.).

Sulla base di tali considerazioni, i principali obiettivi da raggiungere con la prima campagna di monitoraggio sono stati:

- a) Delineare, per quanto attiene alle principali matrici ambientali (suoli, sedimenti, acque ed aria), un quadro generale della contaminazione diffusa di tutta la Regione, non significativamente condizionato da situazioni locali/puntuali.
- b) identificare le CZC.

Il *primo obiettivo* era teso in particolare all'individuazione delle aree in cui la contaminazione rilevata non richiedesse ulteriori approfondimenti, a meno dell'acquisizione di dati riferiti a sorgenti/situazioni puntuali (ovvero di particolari catene trofiche); l'analisi dei dati rilevati, eseguita con l'ausilio della geostatistica² e della modellistica ambientale³, ha consentito di selezionare le aree ove fosse più opportuno condurre gli approfondimenti successivi.

Il *secondo obiettivo* è stato quello di individuare le CZC con cui confrontare i risultati delle analisi che si sono effettuate successivamente.

La campagna non ha voluto, né potuto avere, lo scopo di individuare univocamente le cause che hanno determinato l'eventuale stato d'inquinamento; quindi è stato necessario procedere ad approfondimenti effettuati nelle aree più compromesse, identificate, caratterizzate spazialmente e delimitate.

² L'analisi geostatistica consente di valutare la variabilità spaziale della contaminazione, evidenziando i suoi rapporti con i caratteri territoriali, quali l'uso del suolo, il contenuto di carbonio organico totale (TOC), ecc. Permette inoltre di mettere in relazione lo spettro di composizione dei campioni (*fingerprint*) con quello delle sorgenti potenziali al fine di riconoscerne l'origine e di ricostruire, attraverso la stima in punti non campionati, le mappe della contaminazione.

³ La modellistica ambientale permette di simulare il comportamento ambientale delle sostanze in esame al fine di comprendere come il loro comportamento nell'ambiente possa variare a seconda delle caratteristiche chimico-fisiche delle molecole, delle caratteristiche meteorologiche e fisiche dello scenario ambientale e degli scenari di emissione. Permette inoltre di validare o meno le ipotesi di "scarico" che possono aver portato ad una certa situazione di contaminazione e a comprendere le modalità che regolano il bioaccumulo e il trasferimento nelle catene trofiche. Accoppiata ad una indagine spaziale consente anche di studiare le relazioni scarico/comportamento ambientale/concentrazioni, nelle principali fasi ambientali.

Le attività in campo e di analisi sono state affidate (a mezzo di gara europea) ad un raggruppamento di imprese.

La selezione dei punti di indagine, è avvenuta tenendo conto dell'uso del suolo (determinato in base ai tematismi del CORINE *Landcover*) e delle evidenze di contaminazione scaturite dalle elaborazioni di geostatistica effettuata sui dati della campagna della prima fase. In questa fase sono stati prelevati ed analizzati campioni di suolo, acque superficiali, sedimenti ed aria.

La scelta del numero dei campioni, dell'ubicazione del prelievo, nonché dei metodi analitici è stata basata su criteri standardizzati, largamente condivisi a livello internazionale da specialisti del campo.

Le attività hanno comportato, nel periodo agosto 2004 - dicembre 2005 [cfr. *Capitolo 4*], prelievi di matrici ambientali così come di seguito riportati;

Matrice	N. Prelievi
Suolo	269
Sedimenti fluviali e lacustri	200
Acque interne superficiali	197
Sedimenti marino costieri	68
Atmosfera	(25 fase gassosa e 25 particolato solido)
Totale prelievi	784

Considerando che la matrice aria, per ogni prelievo ha fornito un campione riferito al particolato ed uno riferito alla fase gassosa, si sono quindi avuti 784 campioni sul territorio di tutte le Province della Regione.

Le analisi eseguite sui campioni prelevati hanno fornito in totale 23.485 dati analitici⁴, così ripartiti:

- 537 analisi granulometriche;
- 22.881 analisi per accertare la presenza di PCDD/PCDF e DL-PCB;

Lo svolgimento delle attività in campo si è dimostrato particolarmente complesso [cfr. *Capitolo 2, § 2.5*], non soltanto per l'estensione territoriale coinvolta, ma anche per le problematiche e le situazioni esistenti all'epoca sul territorio, inerenti a inserire sequestri di aziende agricole e/o abbattimento di bestiame, che hanno reso difficile in alcuni casi il prelievo dei campioni [cfr. *Capitolo 2, § 2.5.5*].

In definitiva la campagna d'indagine ha fornito un livello di conoscenza del territorio sufficientemente completo da permettere di considerare conseguiti i due obiettivi precedentemente individuati.

⁴ Come meglio riportato più avanti del capitolo, i congeneri misurati di diossine furani e DL-PCB, per ogni campione sono 29 [cfr. *Capitolo 2, §2.1 – Tabella 2.1*].

1.2.2 ALTRE ATTIVITÀ DELL'APAT

Nel dicembre 2004 il Commissariato di Governo per l'Emergenza Rifiuti in Campania, il Ministero dell'Ambiente e Tutela del Territorio e l'APAT hanno organizzato e promosso a Napoli un primo incontro sullo Stato di attuazione della Legge n. 268/2003, con la presentazione del progetto, seguito con grande interesse sia dall'opinione pubblica che dalla stampa e che ha visto una larga partecipazione di tutte le autorità sanitarie ed ambientali della Regione Campania, nonché le Associazioni di Categoria interessate alla problematica delle Diossine Furani e Policlorobifenili. È stata inoltre avviata un'indagine consistente nel prelievo di campioni di latte, di prodotti caseari e di foraggi in aziende situate in un'area, a cavallo delle Province di Napoli e Caserta, per un totale di 40 campioni; a seguito di una contaminazione da brucellosi tale indagine è stata sospesa.

1.3 SECONDA FASE

Sulla base di quanto emerso a seguito della I fase, è stata successivamente attuata una "seconda fase" [cfr. *Capitolo 5* e *segg.*] che ha seguito un'impostazione affatto diversa rispetto alla prima, pur mantenendo la rigorosa confrontabilità dei dati. Obiettivo di questa fase è stato di indagare le aree in cui le risultanze analitiche della I fase indicavano che maggiore era la probabilità di trovare Diossine, Furani e Policlorobifenili in concentrazioni significative. L'indagine è stata ampliata alle possibili sorgenti di emissioni.

È stato istituito un tavolo tecnico comprendente:

- Il Direttore del Dipartimento Tutela delle Acque Interne e Marine, con compiti di coordinamento
- Il Direttore del Dipartimento Nucleare, Rischio Tecnologico e Industriale
- Il Direttore del Dipartimento Difesa del Suolo
- Il Direttore del Dipartimento Stato dell'Ambiente e Metrologia Ambientale
- Il Responsabile del Servizio Interdipartimentale per le Emergenze Ambientali
- Il Responsabile del Servizio Interdipartimentale per l'Indirizzo, il Coordinamento ed il Controllo delle Attività Ispettive

È stato inoltre deciso di coinvolgere per quanto possibile il Sistema Agenziale, sia per quanto ha riguardato i campionamenti che le analisi delle varie matrici; si è data importanza all'aspetto della rappresentatività dei dati ed alle indagini eco tossicologiche; si è allargato inoltre il campo a matrici quali ittiofauna [cfr. *Capitolo 12*], residui da incendi [cfr. *Capitolo 7*] e vegetali [cfr. *Capitolo 13*]. A differenza di quanto avvenuto nella prima fase i siti maggiormente significativi ed i punti di campionamento sono stati individuati anche a valle di sopralluoghi effettuati *ad hoc*.

Anche nella seconda fase i risultati sono stati interpretati con i metodi della geostatistica e della modellistica ambientale [cfr. *Capitolo 9*].

1.3.1 II CAMPAGNA: CAMPIONAMENTI ED ANALISI

Le matrici indagate sono state: suolo (611 campioni), sedimenti (54 campioni), ittiofauna (40 campioni), matrici vegetali (47 campioni), residui di incendi (10 campioni).

Per quanto riguarda i suoli, le aree oggetto di campionamento sono state:

- Punti scelti (66) con criteri geografici statistici con esclusione dei punti già oggetto della prima campagna d'indagine (2005-2006);
- aree prossime a sorgenti puntuali (22 siti industriali) di possibile contaminazione da PCDD/PCDF e PCB;
- aree ASI (29) presenti su tutto il territorio della Regione Campania;
- siti in cui si sono verificati incendi ripetuti (15);
- siti in cui sono stati prelevati campioni per analisi ecotossicologiche (48).

Sono stati inoltre prelevati dei duplicati in ragione di circa il 10% del totale di ogni tipologia.

I punti di campionamento sono stati selezionati tenendo anche conto anche del piano triennale ARPAC di monitoraggio delle diossine [Piano di Sorveglianza ex D.G.R.Campania n° 2235/2007] [cfr. *Capitolo 2, § 2.5*]. e rappresentati mediante il data base cartografico opportunamente sviluppato. [cfr. *Capitolo 3*]. Le attività di campionamento sono state coordinate ed eseguite da personale ISPRA appartenente ai Dipartimenti Tutela Acque Interne e Marine (ACQ) e Stato dell'Ambiente e Metrologia Ambientale (AMB), all'ARPAC, all'ARPAC Multiservizi S.r.l. (società *in house* dell'ARPA Campania), all'ARPA Piemonte ed all'ARPA Sicilia, all'Università della Calabria, all'Università del Piemonte Orientale "Amedeo Avogadro", alla SGS Italia S.p.A.

Anche le attività analitiche sono state coordinate da ISPRA, che ha organizzato un circuito di interconfronto tra i vari laboratori [cfr. *Capitolo 6*], attraverso i Responsabili delle varie convenzioni, ed eseguite da ARPA Piemonte, ARPA Lombardia, ARPA Veneto, APPA Bolzano, ARPA Liguria, ARPA Emilia Romagna, ARPA Toscana, ARPA Umbria, ARPA Lazio, ARPA Puglia, ARPA Sicilia, ISS ed Università del Piemonte Orientale "Amedeo Avogadro".

In considerazione del fatto che la combustione incontrollata di rifiuti domestici e industriali, nel periodo di campionamento, è stata pratica piuttosto diffusa nella Regione Campania, ISPRA ha organizzato con ISS uno studio pilota atto ad eseguire alcune valutazioni sul potenziale impatto sul territorio (10 siti) in conseguenza di essa [cfr. *Capitolo 7*].

Sulla matrice sedimenti di acque interne in 54 siti è stato eseguito un approfondimento di indagine, in quanto lo stato di essi è conseguente a fenomeni dinamici di erosione/trasporto [cfr. *Capitolo 8*] e richiede verifiche successive.

I dati relativi ai suoli ed ai sedimenti sono stati inoltre oggetto di una analisi geostatistica finalizzata alla valutazione della distribuzione della contaminazione da PCDD, PCDF e PCB nella regione Campania ed a valutare la presenza di possibili sorgenti tramite l'analisi del *fingerprinting* [cfr. *Capitolo 9*].

I dati chimici sono stati integrati con i risultati forniti dalle altre discipline Triad, ovvero ecotossicologia ed ecologia, mediante un Sistema Esperto di Supporto alle Decisioni, con l'obiettivo di quantificare il rischio ambientale derivante dalla contaminazione di suoli e sedimenti [cfr. *Capitolo 11*].

Inoltre, in considerazione del fatto che l'ittiofauna può essere considerata un importante indicatore ambientale a causa del fatto che diossine, furani e DL-PCB si accumulano nei tessuti grassi dei pesci, si è ritenuto opportuno estendere le investigazioni anche a questa matrice (prelievo di 80 pesci) [cfr. *Capitolo 12*], al fine di studiare i fenomeni di bioaccumulo in essi ed individuare elementi critici in seno

alle catene trofiche, che possono avere la funzione di indicatori di contaminazione negli ecosistemi acquatici.

Infine, la fase 2 ha previsto anche una campagna di campionamento di prodotti vegetali sul territorio della Regione Campania. Le analisi dei campioni sono state effettuate con la ripulitura dai corpi estranei (insetti, radici, ecc.) e senza essere sottoposti a lavaggio specifico; contestualmente al campione di vegetali è stato prelevato un campione di suolo sottostante ad esso, che sarebbe stato utilizzato per le analisi nel caso in cui fossero stati riscontrati dei valori di contaminazione del vegetale [cfr. *Capitolo 13*].

1.3.2 ALTRE ATTIVITÀ

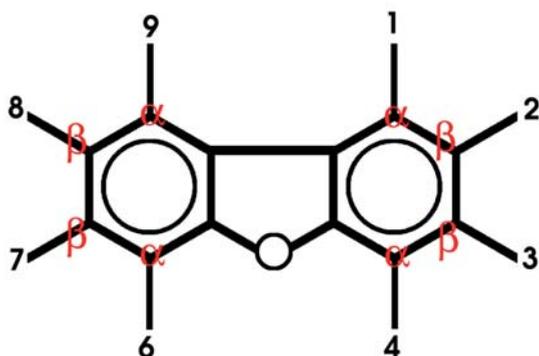
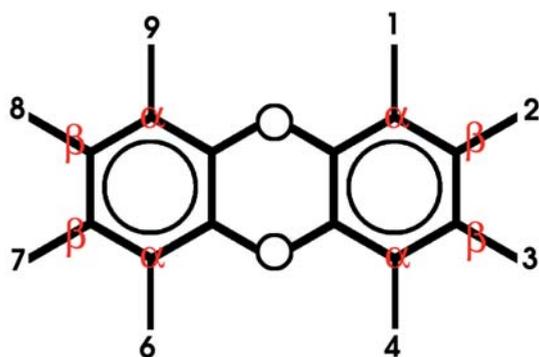
Oltre alle attività di campionamento ed analisi, nel corso della seconda fase sono stati condotti gli approfondimenti attinenti all'esame della qualità dei dati analitici ed alla loro rappresentatività [cfr. *Capitolo 6*].

A seguito della segnalazione da parte del Commissario Delegato per l'emergenza nel territorio del Comune di Acerra della possibile presenza di concentrazioni anomale di diossina nel territorio del comune, sono state realizzate due indagini, tra loro coordinate, aventi lo scopo di chiarire la situazione [cfr. *Capitolo 5, § 5.4*].

Inoltre, a seguito dei superamenti delle CSC evidenziati durante la II campagna, sono state messe in atto opportune azioni di approfondimento finalizzate a confermare l'effettivo stato di potenziale contaminazione [cfr. *Capitolo 10*].

ISPRA ha anche attivato un'attività basata sull'esperienza operativa maturata nel corso del progetto ed una preventiva analisi delle normative e prassi in vigore per la conduzione di campagne di indagini su PCDD, PCDF e PCB, che si è al momento concretizzata nelle Appendici a questo Rapporto.

Va infine segnalata come ulteriore attività la stessa redazione del presente rapporto, le cui dimensioni, complessità e multidisciplinarietà hanno richiesto un notevole sforzo di omogeneizzazione, revisione e coordinamento da parte di ISPRA.



2. IL PROGETTO DI OSSINE

Coordinamento: C. OTTAVI

ISPRA - Dipartimento Tutela delle Acque Interne e Marine

2.1 CARATTERISTICHE CHIMICO-FISICHE E SORGENTI DI EMISSIONE DI DIOSSINE, FURANI E PCB

C. OTTAVI¹, R. BACIOCCHI²

¹ ISPRA - Dipartimento Tutela delle Acque Interne e Marine

² Università degli Studi di Roma "Tor Vergata" - Dipartimento di Ingegneria Civile

PCDD E PCDF

Con il termine generico di "diossine" si indica un gruppo di 210 composti chimici aromatici policlorurati, ossia formati da carbonio, idrogeno, ossigeno e cloro, divisi in due famiglie: dibenzo-p-diossine (PCDD o propriamente "diossine") e dibenzo-p-furani (PCDF o "furan"). Le PCDD e i PCDF sono composti eteroaromatici tricyclici policlorurati a struttura quasi planare, nei quali il livello di clorosostituzione varia da uno a otto [Figura 2. 1]. Con l'eccezione degli ottacloroderivati, a ogni livello di clorosostituzione (gruppo omologo) corrispondono più isomeri strutturali: in totale, si distinguono 75 congeneri delle PCDD e 135 dei PCDF. A causa della loro rilevante tossicità (vedi seguito), solo sette congeneri delle PCDD e dieci dei PCDF hanno interesse nella valutazione e gestione del rischio ambientale e ai fini della protezione sanitaria.

I diciassette congeneri d'interesse sono caratterizzati da marcata persistenza ambientale, bassissima solubilità in acqua [$7,40 \times 10^{-8}$ - $2,36 \times 10^{-4}$ mg/L], elevata lipofilia [$\log K_{ow}$, 6,1 - 8,2], elevata tendenza alla bioconcentrazione [fattore di bioconcentrazione, $\log BCF$, 3,90 - 5,27] [US EPA, 2003] e alla biomagnificazione nelle catene alimentari [UNEP, 2003], e tendenza al trasporto transfrontaliero aereo anche a lunghe distanze. Per tali caratteristiche questi composti sono stati inclusi nella Convenzione di Stoccolma sui Contaminanti Organici Persistenti (POP) [UNEP, 2001] e nel Protocollo sui POP all'interno della Convenzione sull'inquinamento atmosferico transfrontaliero [UNECE, 1998]. Si osserva come i composti in questione abbiano anche un'emivita metabolica dell'ordine degli anni nell'essere umano [IARC, 1997].

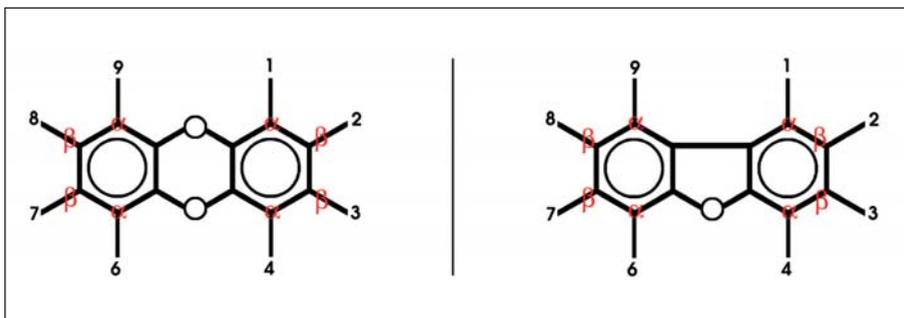


Figura 2.1: Formula di struttura delle diossine (sinistra) e dei furani (destra). I numeri indicano i possibili sostituenti clorurati

PCB

I "Policlorobifenili" (PCB) costituiscono una famiglia di 209 composti, che hanno un bifenile come struttura base e differiscono per il grado di clorurazione dello stesso e, a parità di grado di clorurazione, per la posizione degli atomi di cloro [Figura 2.2]. 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, Clophen, Apiolio, etc.). Nell'Europa occidentale la loro produzione è vietata già da diversi anni; alcune deroghe sono state concesse a paesi dell'Europa dell'Est.

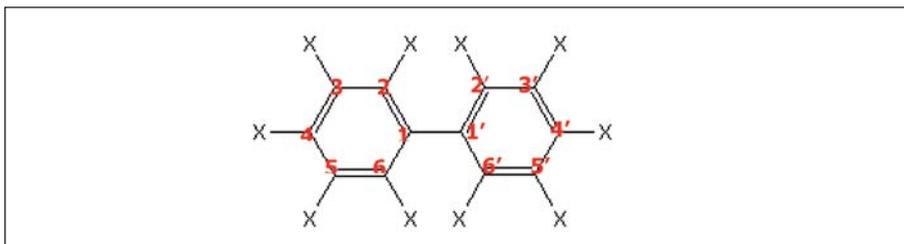


Figura 2.2: Formula di struttura dei PCB

I PCB sono caratterizzati da bassa solubilità in acqua [$1,0 \times 10^{-7}$ – $1,0 \times 10^{-5}$ mg/L], un'elevata lipofilia [$\log K_{ow}$, 4,3 – 8,26] [UNEP, 2003] e una elevata persistenza ambientale che ne favoriscono il bioaccumulo. 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]. Va inoltre evidenziato che le miscele commerciali di PCB contenevano già all'origine tracce tossicologicamente non trascurabili di PCDF [De Felip *et al.*, 1994].

Tra i 209 congeneri del gruppo dei PCB un interesse particolare da un punto di vista tossicologico è legato ai 12 congeneri, approssimativamente stereoisomeri della 2,3,7,8-TCDD, che costituiscono la classe dei PCB *diossina-simili* (DL-PCB) e sono caratterizzati dalle quattro posizioni *orto* (2, 2', 6, 6') libere (DL-PCB non-*orto*-sostituiti) o al massimo monoclorosostituite (DL-PCB mono-*orto*-sostituiti). A causa della loro struttura, l'azione tossica di questi congeneri è simile a quella della 2,3,7,8-TCDD, sebbene di minore intensità; per questo motivo, in alcune norme, per valutare la tossicità complessiva di un campione, essi vengono "sommati" insieme alle diossine.

Le tabelle seguenti comprendono i congeneri delle diossine, furani e DL-PCB, nonché dei PCB non diossina simili (NDL-PCB) di cui verrà trattato nel presente Rapporto.

2.1.1 PCDD, PCDF, E DL-PCB: CONVERSIONE DEI DATI ANALITICI IN EQUIVALENTI DI TOSSICITÀ

PCDD, PCDF e PCB sono presenti nell'ambiente come miscele complesse di vari congeneri. Come detto, tra i 210 congeneri che compongono il gruppo delle PCDD e dei PCDF, solo 17 — quelli con sostituenti almeno nelle posizioni 2, 3, 7, e 8 — hanno interesse tossicologico a causa dei vari effetti tossici (effetti sulla riproduzione e sul

Tabella 2.1: Elenco dei congeneri PCDD/PCDF, DL-PCB con relativi coefficienti di tossicità equivalente (TEF) [cfr. § 2.1.1]

Numero CAS	congenere	I-TEF	WHO98-TEF	WHO05-TEF
1746-01-6	2,3,7,8-TCDD	1	1	1
40321-76-4	1,2,3,7,8-PeCDD	0,5	1	1
39227-28-6	1,2,3,4,7,8-HxCDD	0,1	0,1	0,1
57653-85-7	1,2,3,6,7,8-HxCDD	0,1	0,1	0,1
19408-74-3	1,2,3,7,8,9-HxCDD	0,1	0,1	0,1
35822-46-9	1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	0,01	0,01	0,01
3268-87-9	1,2,3,4,6,7,8,9-O ₈ CDD	0,001	0,0001	0,0003
51207-31-9	2,3,7,8-TCDF	0,1	0,1	0,1
57117-41-6	1,2,3,7,8-PeCDF	0,05	0,05	0,03
57117-31-4	2,3,4,7,8-PeCDF	0,5	0,5	0,3
70648-26-9	1,2,3,4,7,8-HxCDF	0,1	0,1	0,1
57117-44-9	1,2,3,6,7,8-HxCDF	0,1	0,1	0,1
72918-21-9	1,2,3,7,8,9-HxCDF	0,1	0,1	0,1
60851-34-5	2,3,4,6,7,8-HxCDF	0,1	0,1	0,1
67562-39-4	1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	0,01	0,01	0,01
55673-89-7	1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	0,01	0,01	0,01
39001-02-0	1,2,3,4,6,7,8,9-O ₈ CDF	0,001	0,0001	0,0003
32598-13-3	3,3',4,4'-Tetrachlorobiphenyl (PCB 77)		0,0001	0,0001
70362-50-4	3,4,4',5'-Tetrachlorobiphenyl (PCB 81)		0,0001	0,0003
31508-00-6	2,3',4,4',5'-Pentachlorobiphenyl (PCB 118)		0,0001	0,00003
65510-44-3	2',3,4,4',5'-Pentachlorobiphenyl (PCB 123)		0,0001	0,00003
74472-37-0	2,3,4,4',5'-Pentachlorobiphenyl (PCB 114)		0,0005	0,00003
32598-14-4	2,3,3',4,4'-Pentachlorobiphenyl (PCB 105)		0,0001	0,00003
57465-28-8	3,3',4,4',5'-Pentachlorobiphenyl (PCB 126)		0,1	0,1
52663-72-6	2,3',4,4',5,5'-Hexachlorobiphenyl (PCB 167)		0,00001	0,00003
38380-08-4	2,3,3',4,4',5'-Hexachlorobiphenyl (PCB 156)		0,0005	0,00003
69782-90-7	2,3,3',4,4',5'-Hexachlorobiphenyl (PCB 157)		0,0005	0,00003
32774-16-6	3,3',4,4',5,5'-Hexachlorobiphenyl (PCB 169)		0,01	0,03
39635-31-9	2,3,3',4,4',5,5'-Heptachlorobiphenyl (PCB 189)		0,0001	0,00003
(T=tetra, Pe=penta, Hx=hexa, Hp=hepta, O=octa)				

Tabella 2.2: Elenco dei congeneri NDL-PCB

Numero CAS	congenere
7012-37-5	2,4,4'-Triclorobifenile (PCB 28)
35693-99-3	2,2',5,5'-Tetraclorobifenile (PCB 52)
38379-99-6	2,2',3,5',6-Pentaclorobifenile (PCB 95)
37680-73-2	2,2',4,5,5'-Pentaclorobifenile (PCB 101)
38380-01-7	2,2',4,4',5-Pentaclorobifenile (PCB 99)
38380-03-9	2,3,3',4,6-Pentaclorobifenile (PCB 110)
52663-63-5	2,2',3,5,5',6-Esaclorobifenile (PCB 151)
38380-04-0	2,2',3,4',5',6'-Esaclorobifenile (PCB 149)
51908-16-8	2,2',3,4',5,5'-Esaclorobifenile (PCB 146)
35065-27-1	2,2',4,4',5,5'-Esaclorobifenile (PCB 153)
35065-28-2	2,2',3,4,4',5'-Esaclorobifenile (PCB 138)
52663-68-0	2,2',3,4',5,5',6-Eptaclorobifenile (PCB 187)
52663-69-1	2,2',3,4,4',5',6-Eptaclorobifenile (PCB 183)
52663-70-4	2,2',3,3',4',5,6-Eptaclorobifenile (PCB 177)
35065-29-3	2,2',3,4,4',5,5'-Eptaclorobifenile (PCB 180)
35065-30-6	2,2',3,3',4,4',5-Eptaclorobifenile (PCB 170)

sistema immunitario, cancerogenesi per TCDD) [IARC, 1997]. Il più attivo tra tutti i congeneri è la 2,3,7,8-tetraclorodibenzo-*p*-diossina (2,3,7,8-TCDD) i cui effetti tossici, su animali da laboratorio, si verificano anche a esposizioni molto basse; gli altri congeneri esercitano un'azione simile, ma di minore intensità a parità d'esposizione.

Il rischio per l'essere umano derivante dall'esposizione a PCDD, PCDF, e 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 (TEF), così ottenendo la conversione del risultato analitico congenere-specifico in unità tossicologiche, che fornisce la concentrazione totale dei composti diossina-simili espressi in equivalenti tossicologici di 2,3,7,8-TCDD (TEQ). Per tale conversione sono state utilizzate diverse scale di tossicità relativa [Tabella 2.1]: la scala sviluppata in sede NATO/CCMS ([1988]) nel periodo 1986–1988 e definita per tale motivo "internazionale" (I-TEF) — tale scala include esclusivamente i TEF per le PCDD e i PCDF — 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 i TEF per i DL-PCB. Quando non diversamente precisato, i TEQ-WHO riportati in questo Rapporto sono quelli ottenuti con l'applicazione dei TEF-WHO del 1998.

2.2 TRACCIABILITÀ DELLE FONTI DI CONTAMINAZIONE

2.2.1 DIOSSINE (PCDD E PCDF)

È importante sottolineare che le PCDD ed i PCDF, essendo composti chimici formati da carbonio, idrogeno, ossigeno e cloro [cfr. § 2.1], non possono essere in alcun modo generate in assenza di cloro, qualunque sia il processo e la temperatura di formazione. Le diossine non vengono prodotte intenzionalmente, non avendo alcun utilizzo pratico, ma sono sottoprodotti indesiderati di una serie di processi chimici e/o di combustione non controllata o mal controllata che coinvolgono composti clorurati quali materie plastiche, termoplastiche, termoidurenti, nonché reflui e rifiuti contenenti cloro; questi processi, nel loro insieme, vengono indicati come "*sorgenti primarie*".

Una volta immesse nell'ambiente, le diossine danno origine a processi di accumulo in determinati comparti/matrici ambientali e di bioaccumulo in specifici prodotti ed organismi (ad esempio vegetazione, fauna ittica, erbivori, latte e prodotti caseari) che rappresentano a loro volta "*sorgenti secondarie*", ossia successive ed aggiuntive a quelle primarie.

Le sostanze che possono generare diossine a seguito della loro combustione (nelle sorgenti primarie) sono denominate "*precursori*", mentre quelle che contengono tracce/residui di diossine in conseguenza del loro processo di produzione costituiscono delle "*riserve*" in grado di rilasciare diossine nell'ambiente con modalità dipendenti dal tipo di utilizzazione e gestione (pratiche e comportamenti antropici).

Processi chimici-industriali

Come discusso nel *Paragrafo 2.1*, le diossine (PCDD e PCDF) non vengono prodotte deliberatamente, ma possono essere formate nel processo di sintesi di diversi composti clorurati, nei quali sono presenti come impurezze.

Nei reattori chimici le reazioni avvengono generalmente allo stato liquido; nel loro interno sono sempre presenti sostanze di reazione intermedie derivanti da reazioni secondarie. I fattori che favoriscono la formazione di PCDD/PCDF sono la temperatura, un ambiente basico, la presenza di raggi UV (ultravioletti) e la presenza di composti clorati.

Nei processi chimici la propensione a generare PCDD/PCDF, in quantità che sono estremamente variabili, decresce di massima nel seguente ordine: produzione di clorofenoli > clorobenzeni > composti clorurati alifatici > composti clorurati inorganici. Tali composti costituiscono pertanto riserve di diossine, che potranno potenzialmente essere emesse durante il ciclo di vita o a fine vita del prodotto, in funzione dell'impiego e delle modalità di smaltimento.

In passato, la principale sorgente di PCDD/PCDF era costituita da produzione ed uso di prodotti cloroorganici quali quelli utilizzati nell'industria della carta, in quanto i prodotti finali (pasta di carta e carta) ed i fanghi derivanti dal processo li contenevano in una concentrazione rilevante.

L'utilizzo di nuove e migliori tecnologie accompagnato da una diversa scelta e trattamento dei reagenti ha portato ad una progressiva riduzione delle concentrazioni di PCDD/PCDF presenti nei prodotti finali e nei fanghi delle cartiere.

Tra gli altri prodotti contaminati dall'utilizzo di queste sostanze-riserva si segnalano:

- il legno,
- i prodotti tessili,
- i prodotti in pelle e i prodotti di sughero trattati con pentaclorofenolo (PCP),
- i fluidi dielettrici che contengono policlorobifenili (PCB),
- altri additivi clorurati.

Bisogna, infine, considerare che l'industria chimica contribuisce alla produzione di diossine anche attraverso la produzione di precursori: prodotti, reflui e rifiuti contenenti composti clorurati.

Tra questi, maggiore rilevanza assumono le materie plastiche, termoplastiche, e termoindurenti. Le plastiche termoindurenti, in particolare, per la loro caratteristica di essere lavorate ad alte temperature e successivamente solidificate tramite raffreddamento, tendono ad inglobare le diossine nel corso del processo di produzione e a liberarle nell'ambito di una successiva eventuale combustione del materiale.

Processi di combustione

Nei processi di combustione è possibile avere emissioni di diossine qualora nel processo sia presente un potenziale precursore di tale sostanza. Condizione necessaria affinché ciò avvenga è che i processi di combustione avvengano a $T > 250^{\circ}\text{C}$, mentre al di sopra degli 850°C le diossine eventualmente prodotte vengono sostanzialmente distrutte; le diossine formatesi vengono rilasciate allo stato gassoso.

La *Tabella 2.3* propone un quadro delle principali sorgenti primarie suddivise in puntuali, più facilmente misurabili e controllabili, e diffuse, difficilmente misurabili e controllabili.

Incenerimento di Rifiuti Solidi Urbani (RSU)

In passato, l'individuazione di elevate concentrazioni di PCDD/PCDF nei gas combusti originati dai processi di incenerimento dei rifiuti, ha indotto le diverse autorità ad una maggiore cautela nei riguardi delle tecnologie adottate.

Tabella 2.3: Sorgenti di PCDD/PCDF da combustione

Sorgenti puntuali:
<p>Incenerimento rifiuti: Rifiuti solidi urbani, opedaliari, combustione di residui plastici generati da pratiche agricole, combustione di gomme o pneumatici, rifiuti incontrollati, ganghi da acque reflue.</p> <p>Industria dell'acciaio: Acciaierie, impianti di sintesi, produzione lastre d'acciaio.</p> <p>Impianti di riciclaggio: Metalli non ferrosi (fusione; Al, Cu, Pb, Zn, Sn).</p> <p>Produzione di energia: Impianti alimentati con combustibile fossili, legno, biogas da discarica.</p>
Sorgenti diffuse:
<p>Traffico: Automobili e mezzi pesanti.</p> <p>Riscaldamento domestico: Carbone, olio, gas, legno.</p> <p>Casuali: Combustione PCB, incendi negli edifici, incendi boschivi, incendi di materiali vari all'aperto, eruzioni vulcaniche.</p>

L'adozione di avanzate soluzioni tecnologiche ha quindi progressivamente ridotto l'impatto prodotto da questa sorgente. Questo risulta anche dai dati UNEP [2003] che indicano un trend positivo di abbattimento delle diossine pari al 99,8%.

Incenerimento di fanghi di depurazione

Per quanto riguarda il contenuto di microinquinanti organoclorurati nei fanghi di depurazione, si ritiene che esso sia generalmente minore di quanto rilevato nei RSU, essendo presumibilmente presenti nei fanghi minori quantità di precursori come i policlorobifenili (PCB), polivinilcloruro (PVC), policloronafталeni (PCN) ecc.

Con l'utilizzo di forni cosiddetti a piani, la camera di post-combustione ha il compito di riportare i fumi ad alta temperatura e di giungere alla completa combustione delle sostanze organiche presenti.

Combustione nei motori (trasporti)

La presenza di cloro nel carburante degli autoveicoli è *conditio sine qua non* della formazione di diossine nel processo di combustione. Secondo risultati comparativi fra diversi lavori mostrati in una *review* della UE riguardo alle valutazioni delle emissioni di diossine relative ai trasporti su strada, si conclude che il contributo è più alto per le automobili alimentate a benzina con piombo. Per le auto alimentate a gasolio e benzina senza piombo le emissioni sono molto più basse.

Nella *Tabella 2.4* sono evidenziati i risultati relativi alle emissioni per quanto riguarda la categoria trasporti.

Combustione di legno

La combustione del legno, quando non partecipano nella combustione "precursori" non produce diossine in quanto non è presente il cloro. Considerando però che esso è frequentemente trattato con sostanze conservanti (quali il pentaclorofenolo o PCP), può succedere che in processi di combustione ove non sia presente un controllo a monte del combustibile, queste sostanze possano essere prodotte e liberate nell'ambiente.

Tabella 2.4: Emissioni in aria di PCDD/PCDF – Categoria trasporti stradali.

Sorgente di emissione	Emissioni (g I-TEQ/anno)
Veicoli alimentati con benzina con piombo	97,8
Veicoli alimentati con benzina senza piombo	7,8
Veicolo alimentati con gasoli	5,5

Incendi accidentali ed all'aperto

A causa della molteplicità e varietà dei materiali che possono bruciare (carta, plastica, cibo, vestiti, copertoni, metalli rivestiti e/o verniciati, ecc.) e della diversa tipologia degli incendi possibili (edifici, automobili, rifiuti, boschi ecc.) risulta molto difficile effettuare una stima precisa dei fattori di emissione specifici per questa categoria di sorgente.

Comunque si è rilevato [cfr. *Capitolo 7*] che le ceneri di incendi casuali di rifiuti contengono diossine a livelli elevati: ciò può essere attribuito, almeno in parte, alla presenza di plastiche clorurate di varia provenienza.

Processi di raffinazione e fusione dei metalli

Le diossine prodotte da questo tipo di sorgenti sono dovute sia alla tipologia di combustibili bruciati nei forni per ottenere temperature sufficientemente alte da fondere i metalli che alle materie immesse nel forno metallurgico: il combustibile e la carica.

Quanto al combustibile, le responsabilità di possibili formazioni di diossine possono essere circoscritte in modo relativamente semplice individuando la presenza di frazioni aromatiche, residui pesanti suscettibili di cracking, ecc.

Per ciò che riguarda la carica, tutti i processi di rifusione di rottami non ferrosi e ferrosi possono potenzialmente dar luogo ad emissioni di diossine per la presenza di plastiche, oli, varie sostanze chimiche e PCB presenti nei componenti elettrici.

Processi per la produzione di cemento

La fase di cottura è il cuore della produzione cementiera. Nonostante i forni possano raggiungere temperature di 1.450 °C, è difficile ottenere una distribuzione uniforme della temperatura in ogni parte del forno, che può subire brusche variazioni a causa sia della grande quantità di materiali solidi presenti, sia a causa di un disomogeneo apporto di ossigeno in tutta la camera di combustione. Questi due fattori, tenuto anche conto del fatto che come combustibili alternativi possono essere utilizzati diverse tipologie di rifiuti, possono portare alla formazione di diossine.

2.2.2 POLICLOROBIFENILI

I policlorobifenili (PCB) sono molecole sintetizzate all'inizio del secolo scorso e prodotte commercialmente fin dal 1930, sebbene attualmente siano in buona parte banditi a causa della loro tossicità, persistenza e tendenza a bioaccumularsi. A differenza delle diossine, quindi, i PCB sono sostanze chimiche prodotte deliberatamente tramite processi industriali. Le principali sorgenti di PCB nell'ambiente

possono essere suddivise nelle seguenti quattro categorie [EMEP/Corinair, 2005]:

- 1) produzione di PCB e di prodotti (o apparecchiature) contenenti PCB;
- 2) uso di prodotti contenenti PCB;
- 3) emissioni da siti di stoccaggio/smaltimento inquinati da PCB;
- 4) processi termici

Va ribadito che i PCB ed i materiali che li contengono non sono prodotti più da diversi anni nei paesi industrializzati.

Questa categoria rimane comunque importante in una visione retrospettiva della presenza di PCB nell'ambiente: va ad esempio considerato che le perdite di PCB dai condensatori elettrici durante la produzione poteva raggiungere anche il 20% della quantità di fluido dielettrico utilizzato.

La seconda categoria (uso di PCB) è vasta ed eterogenea: i PCB erano usati, ed in parte lo sono ancora, in diverse applicazioni in sistemi chiusi (fluidi dielettrici in condensatori e trasformatori, sistemi idraulici e di raffreddamento, cavi) nonché come impregnanti della carta e nella produzione di vernici. [Tabella 2.5].

La terza categoria di sorgenti include diversi rifiuti contenenti PCB, come ad esempio apparecchiature e materiali fuori uso che sono tipicamente riciclati o più spesso smaltiti in discarica. Tale categoria di sorgenti include anche suoli, sedimenti ed acque che possono quindi agire come sorgenti secondarie.

Infine, si possono avere emissioni di PCB anche da processi termici nel corso dei quali possono essere prodotti, al pari di PCDD e PCDF: infatti la formazione di PCB come sottoprodotto è possibile in ogni processo chimico che coinvolga cloro e carbonio organico, oppure in caso di combustione incompleta di sostanze contenenti i PCB stessi. L'inventario europeo delle emissioni di PCB [Berdowski *et al.*, 1997] fornisce il seguente elenco di sorgenti di PCB: combustione di carbone, produzione di acciaio, incenerimento di rifiuti, apparecchiature elettriche.

È stato stimato che dall'inizio del XX secolo sono state prodotte e commercializzate più di un milione di tonnellate di PCB [dati European Commission, 2000];

Tabella 2.5: Utilizzo dei PCB

Sistemi chiusi	Olio	Per trasformatori: centrali termoelettriche, navi, industrie, edifici, treni, metropolitane, trams, generatori, televisori, ecc Per condensatori: centrali, industrie, forni elettrici, navi, motori, lampade a mercurio, fluorescenti, apparecchi telegrafici, lavatrici, frigoriferi, condizionatori d'aria, televisori, elaboratori elettronici ecc.
	Altri usi	Cavi elettrici, trivelle, ecc
Sistemi aperti	Conduttori di calore	Apparecchi per riscaldamento e raffreddamento
	Olio lubrificante	Apparecchiature operanti ad alta temperatura, alta pressione, sott'acqua, pompe ad olio, compressori
	Elasticizzante	Colle, vernici, grassi sintetici, asfalto, inchiostri per stampe
	Elasticizzante ed antinfiammante	Guaine per conduttori di elettricità, nastri isolanti, altri usi in campo elettronico
	Carta	Carte autocopianti, carte carbone, carte per fotocopie
	Altri	Tinture per carte, tessuti, vernici per metalli, additivi per anticrittogamici, coloranti per vetro e ceramiche antipolvere, antiossidanti per fusibili, additivi per petrolio, additivi per fertilizzanti

anche se tali sostanze non vengono più prodotte in molti paesi industrializzati, tuttavia ne restano grossi quantitativi in apparecchiature elettriche, plastiche, edifici e nell'ambiente.

Le apparecchiature elettriche costituiscono la principale categoria di applicazioni di PCB e pertanto costituiscono la loro principale sorgente potenziale di emissione a causa di perdite da installazioni operative o dismesse e da siti di stoccaggio o smaltimento di apparecchiature non più operative. Per questo motivo sono considerate sorgenti prioritarie in molti inventari di emissioni di diverse agenzie ambientali. Ad esempio, nel Regno Unito si stimava negli anni '90 che circa il 90% delle emissioni di PCB originasse da perdite di trasformatori e condensatori, mentre l'Unione Europea stimava che circa il 94% delle emissioni avesse origine da questa classe di sorgenti. Va tenuto in conto che le stime di emissione di PCB da apparecchiature elettriche e da altri sistemi chiusi sono molto incerte, a tal punto che molti inventari delle emissioni non li includono. Tra questi, anche l'importante inventario delle emissioni di PCB sviluppato da Corinair nel 2005 e riportato in *Tabella 2.6*, che include i fattori di emissione relativi alla combustione controllata di rifiuti, alla combustione non industriale di alcuni combustibili fossili e di alcuni settori produttivi.

I fattori di emissione relativi alla combustione incontrollata di rifiuti municipali non vengono forniti, ma si fa riferimento a dati EPA, che suggeriscono una stima di 2,86 g/t di rifiuto combusto.

Tabella 2.6: Fattori di emissione di PCB da alcune sorgenti [EMEP/Corinair, 2005].

Categoria sorgente	Fattore di emissione	Unità di misura
Combustione da sorgente stazionaria		
Impianti di combustione non industriali		
Olio combustibile	3.600	µg/t combustibile
Carbone	4.500	µg/t combustibile
Legna	600	µg/t combustibile
Processi produttivi		
Acciaierie- Forni ad arco elettrico	3.600	µg/t steel
Produzione di vernici contenenti PCB	5	Kg/t PCB usato
Uso di vernici contenenti PCB (applicazione all'aperto)	80	Kg/t PCB usato
Trattamento e smaltimento di rifiuti		
Incenerimento di rifiuti domestici o municipali ⁽¹⁾	5.300	µg/t rifiuto
Incenerimento di rifiuti industriali	5.000	µg/t rifiuto
Incenerimento di rifiuti ospedalieri [senza APC] ⁽²⁾	20.000	µg/t rifiuto
Incenerimento di fanghi da trattamento acque reflue	5.000	µg/t fanghi
<small>(1) Con DeNOx catalitico, scrubber a umido con alcali, filtro a manica [EMEP/Corinair 2009]</small>		
<small>(2) APC: Air Pollution Control - Controllo dell'inquinamento atmosferico.</small>		

2.2.3 ORIGINE DELLA CONTAMINAZIONE DA PCDD, PCDF, E PCB NEL SUOLO AGRICOLO

La scarsa biodegradazione e la conseguente lunga persistenza ambientale di PCDD e PCDF fanno sì che la loro presenza nell'ambiente sia ubiquitaria. La verifica dei livelli di contaminazione delle superfici coltivabili e/o destinate al pascolo, su cui possono insistere differenti attività agricole, costituisce un primo elemento

critico che, in un intervallo temporale legato alla vita zootecnica degli animali, potrebbe provocare un sistematico bioaccumulo di tali contaminanti [Miniero *et al.*, 2001].

È risaputo che la contaminazione da PCDD e PCDF dei suoli, dovuta a ricadute aeree conseguenti ai processi di combustione, è condizionata da fattori legati al trasporto atmosferico unitamente alla dinamica di deposizione del particolato. Solitamente, risulta confinata alla superficie del terreno [Stephens *et al.*, 1995], salvo una migrazione in profondità generalmente lenta accompagnata da processi di diluizione [di Domenico *et al.*, 1980a,b]: gli animali che vengono allevati "a terra" in genere assumono insieme al foraggio quantità non trascurabili di suolo potenzialmente contaminato, come descritto in bovini al pascolo [Healy, 1968]. È stato per esempio riportato [Air *et al.*, 2003] che galline allevate all'aperto (*free ranging*) possono produrre uova con un livello medio di contaminazione da PCDD e PCDF pari a 9 pgl-TEQ/g grasso, un valore circa tre volte più alto del livello massimo di 3 pgWHO-TEQ/g grasso stabilito a livello legislativo [Regolamento 1881/2006/CE del 19 Dicembre 2006] e di circa sette volte più alto della contaminazione media rilevata nelle uova di animali allevati in gabbia secondo i canoni dell'allevamento intensivo [Air *et al.*, 2002].

Ancora oggi sono diffusi nell'ambiente materiali che contengono PCB. Piccoli condensatori, contenenti solo pochi grammi di PCB, si possono ancora trovare in vecchi dispositivi elettrici utilizzati nelle aziende agricole, così come in frigoriferi e dispositivi d'illuminazione al neon [Dyke e Stratford, 1998]. Tali dispositivi, per le loro caratteristiche di piccolo ingombro, possono sfuggire ai censimenti effettuati dalle autorità preposte alla protezione ambientale, che hanno attivato campagne per il corretto ritiro e messa in fuori-uso di tali componenti elettrici. E' presumibile, pertanto, che vi sia una disseminazione nell'ambiente di potenziali sorgenti di PCB e dei prodotti che si originano dalla loro degradazione termica, quali soprattutto i PCDF [DEFRA, 2002].

In tale contesto, si deve considerare quindi il rischio causato dalla contaminazione del suolo da PCDD, PCDF, e PCB in seguito a dispersioni accidentali di fluidi dielettrici da apparecchiature in disuso, o per loro malfunzionamento, o dalla combustione di fluidi dielettrici e/o di materiali isolanti di plastica. Anche se di recente fabbricazione, i PCB sono generalmente contaminati da PCDD e PCDF approssimativamente tra 0,1 e 0,7 mgI-TEQ/kg prodotto, concentrazione che può rapidamente aumentare di tre o quattro ordini di grandezza nei vecchi fluidi o nei fluidi incidentati termicamente [De Felip *et al.*, 1994].

Un ulteriore contributo alla contaminazione del suolo da PCDD e PCDF potrebbe derivare dalle pratiche di fertilizzazione, attraverso l'utilizzo di fanghi di depuratori non certificati, per esempio fanghi che provengano da attività industriali specifiche [Rogers, 1996]. I fanghi dei depuratori sono un sottoprodotto dei trattamenti delle acque di scarico, caratterizzati da un elevato contenuto in nutrienti e materiale organico, che risulta utile per migliorare la fertilità del terreno. Tale caratteristica può rendere attraente il loro utilizzo in quelle aziende agricole che per scelta non desiderino ricorrere a trattamenti del terreno con fertilizzanti chimici.

La dinamica di contaminazione nei fanghi verte sulla capacità di molte sostanze chimiche lipofile di concentrarsi sui componenti solidi che si generano nei trattamenti delle acque di scarico. I dati sulla presenza di tali residui lipofili, tra cui PCDD e PCDF, hanno recentemente generato un certo interesse nel quadro di una regio-

lamentazione nell'uso di fanghi di depurazione in agricoltura: per esempio, in Germania l'applicazione di fanghi sui pascoli o sui terreni coltivati a foraggi è stata vietata come misura precauzionale [Butzkamm-Erker e Mach, 1990; Schulz, 1993]. Pertanto, evitare che rifiuti di cicli industriali — quali i fanghi di depurazione contaminati — possano essere smaltiti sui suoli agricoli, per il loro utilizzo quali fertilizzanti organici, costituisce un'importante misura preventiva.

In un recente lavoro pubblicato dal US Department of Agriculture (USDA) [Huwe *et al.*, 2004] sono stati evidenziati carichi corporei elevati di PCDD e PCDF, nell'intervallo 8–54 pgWHO-TEQ/g grasso, in bovini allevati in aziende agricole situate lontano da fonti di emissioni antropiche. L'indagine epidemiologica ha identificato nella presenza di legni trattati con pentaclorofenolo — e utilizzati nella costruzione di staccionate, abbeveratoi, e *box* — la principale sorgente di contaminazione. In Italia, recentemente, nell'ambito dei piani di monitoraggio alimentari, sono stati riscontrati livelli di PCDD e PCDF nel *range* 33–88 pgWHO-TEQ/g grasso nelle uova di galline allevate su lettiera di trucioli provenienti da legno non vergine, a loro volta contaminati (40–50 pgWHO-TEQ/g prodotto) [Diletti *et al.*, 2005]. L'indagine epidemiologica ha permesso di risalire alla fonte di contaminazione, dovuta alla lavorazione di legname proveniente dal Camerun trattato con pentaclorofenolo. Diversi tipi di rifiuti derivanti dalle pratiche agricole possono costituire potenziali sorgenti di emissione di PCDD e PCDF, soprattutto in seguito alla loro combustione in condizioni di carenza di ossigeno, e in particolare in presenza di composti clorurati [EEA, 2001]. La produzione di questi rifiuti può essere diversificata in quantità e tipologia da azienda ad azienda, in base alle dimensioni, alla posizione geografica, e alla conduzione (es. biologica *vs.* convenzionale). La composizione dei rifiuti può essere varia e comprendere teli per insilati e serre, fascette, e reti avvolgenti, tubazioni in polivinilcloruro (PVC) per irrigazione, cartoni e loro anime, protezioni per alberi, e paletti di legno trattati con pentaclorofenolo quale preservante.

La presenza di materie plastiche in PVC e i residui di fitofarmaci e disinfettanti clorurati nei loro cartoni, che risultano tra l'altro rivestiti internamente in plastica, rappresentano una sorgente consolidata di PCDD e PCDF. È stato stimato che la combustione di residui a base di cloro presenti nei materiali di imballaggio potrebbe determinare formazione di quantità di tali composti comprese tra 0,3 e 2,5 $\mu\text{gI-TEQ/t}$ [Berry *et al.*, 1993]. Carroll [2001] ha recentemente valutato la quantità di PCDD e PCDF che si sviluppa a partire da caminetti domestici alimentati con legna e dalla combustione di PVC: i valori si aggirano tra 1,5-10 e 0,5-3,4 gI-TEQ/anno in seguito alla combustione rispettivamente di 59.000 kt di legna e 520 kt di PVC.

I fitofarmaci clorurati utilizzati in ambito agricolo — quali erbicidi, fungicidi, acaricidi, e insetticidi — costituiscono una lista importante [Mörner *et al.*, 2002]. In alcuni casi, la sintesi di tali fitofarmaci è accompagnata dalla formazione di PCDD e PCDF, che possono risultare presenti nel prodotto non purificato quali contaminanti tecnologici. Alcune pratiche agricole non codificate, quali il bruciare durante la stagione invernale le potature e le stoppie di piante e alberi trattati con fitofarmaci clorurati, al fine di bonificare le coltivazioni, possono portare alla generazione di fumi e ricadute aeree contaminati in modo abnorme da PCDD e PCDF.

Se si aggregano i dati per anno, risulta che a livello di azienda agricola si possono produrre tonnellate di rifiuti quali oli lubrificanti e idraulici, pneumatici, batterie, parti di macchinari non più funzionanti e di prodotti di rottamazione derivati, e fluidi dielettrici e scambiatori di calore (es., PCB, idrocarburi clorofluorurati). Gli

pneumatici fuori uso sono comunemente utilizzati per bloccare i teli di plastica nell'immagazzinamento e conservazione del foraggio in cumuli. In tale modo si favorisce l'instaurarsi di condizioni di costipazione della massa foraggiera e di anaerobiosi, atte a garantire una fermentazione lattica e la buona conservazione dell'alimento zootecnico. In alcuni casi i copertoni sono utilizzati come combustibile per bruciare le carcasse di animali [Geering *et al.*, 2001], quando non è possibile smaltirle in altro modo (es., consegna a un impianto di *rendering*, o mediante interrimento). Quando gli pneumatici sono bruciati all'aperto a temperature sostanzialmente basse (200-500 °C) e in presenza di materiali metallici [Cook e Kemm, 2002], nei fumi si possono generare PCDD e PCDF a concentrazioni superiori a 4,6 ngI-TEQ/m³.

2.3 LA NORMATIVA NAZIONALE

F. PASCARELLA, M. FRATINI

ISPRA - Dipartimento Difesa del Suolo

In questo capitolo sono sinteticamente riportate le principali norme nazionali inerenti ai limiti delle diossine, furani e DL-PCB nel suolo, nelle acque, nei sedimenti e nell'aria. Per quanto riguarda, invece, i vegetali e l'ittiofauna si rimanda ai relativi capitoli.

Il principale riferimento normativo, per le matrici appena citate, è rappresentato dal D.Lgs. 152/06 "Norme in materia ambientale", (nel testo D.Lgs.152/06).

2.3.1 SUOLI E ACQUE SOTTERRANEE

Il riferimento normativo è 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. Nell'allegato 5 alla parte quarta, la Tabella 1 [qui *Tabella 2.7*] riporta le concentrazioni soglia di contaminazione (CSC) per i suoli, riferite alla specifica destinazione d'uso dei siti, la Tabella 2 [qui *Tabella 2.8*], le CSC per le acque sotterranee.

I valori di CSC per PCDD/PCDF, indicati nella *Tabella 2.7*, sono espressi come "Sommatoria PCDD, PCDF (conversione TEQ)" e sono pari a 1×10^{-5} mg/kg espressi come sostanza secca (nel seguito s.s.) nei siti ad uso verde pubblico, privato e residenziale (colonna A) e a 1×10^{-4} mg/kg s.s. nei siti ad uso commerciale e industriale (colonna B). È da notare che la tabella non riporta CSC riferite ai soli DL-PCB, ma ai PCB totali.

Tabella 2.7: Concentrazione soglia di contaminazione (CSC) per i suoli

Analita	A	B
Diossine e Furani Sommatoria PCDD, PCDF (mg/kg s.s. conversione TEQ)	1×10^{-5}	1×10^{-4}
PCB (mg/kg s.s.)	0,06	5

Tabella 2.8: Concentrazione soglia di contaminazione (CSC) per le acque sotterranee

Analita	CSC
Diossine e Furani Sommatória PCDD, PCDF ($\mu\text{g}/\text{l}$ conversione TEQ)	4×10^{-6}
PCB ($\mu\text{g}/\text{l}$)	0,01

In caso di superamento delle CSC, al sito è applicata la procedura di analisi del rischio sito specifica per la determinazione delle concentrazioni soglia di rischio (CSR). Qualora gli esiti di questa procedura dimostrino che la concentrazione dei contaminanti presenti nel sito è superiore ai valori di concentrazione soglia di rischio (CSR), il soggetto responsabile sottopone alla Regione, nei successivi sei mesi dall'approvazione del documento d'analisi di rischio, il progetto operativo degli interventi di bonifica o di messa in sicurezza, operativa o permanente, e, ove necessario, le ulteriori misure di riparazione e di ripristino ambientale, al fine di minimizzare e ricondurre ad accettabilità il rischio derivante dallo stato di contaminazione presente nel sito.

Da evidenziare che la normativa lascia alcuni spazi d'interpretazione che si accennano brevemente:

per quanto riguarda il parametro PCDD/PCDF, la norma non specifica che tipo di fattori di tossicità equivalente (TEF) utilizzare;

la norma indica il limite per i PCB totali; la concentrazione limite (CSC) si riferisce quindi alla sommatória dei 209 congeneri dei PCB, indipendentemente dal fatto che possano ascrivere o meno a quelli diossina simili e quindi alla loro tossicità;

la norma non specifica i valori da considerare nella sommatória dei differenti congeneri, nel caso in cui un congenere sia presente nel campione a concentrazioni inferiori al limite di rilevabilità.

2.3.2 ACQUE SUPERFICIALI

Il tema è trattato nella parte terza del D.Lgs. 152/06, sezione II *"Tutela delle acque dall'inquinamento"*, Titolo II *"Obiettivi di qualità"*. Il decreto definisce la disciplina generale per la tutela delle acque superficiali, marine e sotterranee con l'obiettivo, tra gli altri, di prevenire e ridurre l'inquinamento e attuare il risanamento dei corpi idrici inquinati e di conseguire il miglioramento dello stato delle acque. Tra gli strumenti previsti ci sono l'individuazione dell'obiettivo di qualità ambientale e l'obiettivo di qualità per specifica destinazione dei corpi idrici.

L'articolo 78 *"Standard di qualità per l'ambiente acquatico"* prescrive che *"Ai fini della tutela delle acque superficiali dall'inquinamento provocato dalle sostanze pericolose, i corpi idrici significativi di cui all'articolo 76 devono essere conformi entro il 31 dicembre 2008 agli standard di qualità riportati alla Tabella 1/A dell'allegato 1 alla parte terza del presente decreto, la cui disciplina sostituisce ad ogni effetto quella di cui al decreto ministeriale 6 novembre 2003, n. 367."*

A tale proposito va osservato che l'allegato 1 della parte terza del D.Lgs. 152/06, è stato sostituito dall'allegato 1 del Decreto 14 aprile 2009, n. 56 del Ministero dell'ambiente e della tutela Tutela del Territorio [So n. 83 alla G.u. 30 maggio 2009 n. 124] *"Regolamento recante "Criteri tecnici per il monitoraggio"*

dei corpi idrici e l'identificazione delle condizioni di riferimento per la modifica delle norme tecniche del decreto legislativo 3 aprile 2006, n. 152, recante Norme in materia ambientale, predisposto ai sensi dell'articolo 75, comma 3, del decreto legislativo medesimo".

La tabella 1/A "Standard di qualità nella colonna d'acqua per le sostanze dell'elenco di priorità" riporta, appunto, gli standard di qualità che le regioni devono applicare al fine di raggiungere o mantenere il buono stato chimico. Nella tabella non figurano né le diossine e i furani, né i policlorobifenili.

2.3.3 SEDIMENTI CORPI IDRICI MARINO-COSTIERI E DI TRANSIZIONE

Il riferimento normativo che contiene indicazioni inerenti ai sedimenti, è il già citato Decreto 14 aprile 2009, n. 56. In particolare, il punto "A.2.7.1 Standard di qualità ambientale per altre sostanze, non appartenenti all'elenco di priorità, nei sedimenti per i corpi idrici marino-costieri e di transizione" fornisce, nella tabella 3/B, anche le concentrazioni standard per la sommatoria PCDD+PCDF+DL-PCB e per i PCB totali.

Tabella 2.9: Standard di qualità dei sedimenti nei corpi idrici marino-costieri e di transizione

Analita	SQA-MA
Sommatoria TEQ PCDD,PCDF (Diossine e Furani) e PCB diossina simili (µg/kg s.s.)	2x10 ⁻³
PCB (µg/kg s.s.)	8

Per SQA-MA (standard di qualità ambientale-media annua) s'intende lo Standard di qualità ambientale espresso come valore medio annuo, che rappresenta, ai fini della classificazione del buono stato chimico ed ecologico, la concentrazione da rispettare. Il valore è calcolato sulla base della media aritmetica delle concentrazioni rilevate nei diversi mesi dell'anno.

In considerazione della complessità della matrice sedimento è ammesso, ai fini della classificazione del buono stato ecologico uno scostamento pari al 20% del valore riportato in tabella.

Nelle note della tabella 3/b del decreto si specifica che i congeneri di PCB diossina simili da prendere in considerazione sono: PCB 77, PCB 81, PCB 118, PCB 126, PCB 156, PCB 169, PCB 189, PCB 105, PCB 114, PCB 123, PCB 157, PCB 167, mentre per i PCB totali, lo standard è riferito alla sommatoria dei congeneri: PCB 28, PCB 52, PCB 77, PCB 81, PCB 101, PCB 118, PCB 126, PCB 128, PCB 138, PCB 153, PCB 156, PCB 169, PCB 180.

Per le aree costiere prospicienti i siti di bonifica di interesse nazionale ricadenti nella Regione Campania, l'Istituto Centrale per la Ricerca Scientifica e Tecnologica Applicata al Mare ICRAM ha proposto valori chimici di intervento per i sedimenti marini, contraddistinti da forti alterazioni dovute ad attività antropiche. Tali valori sono stati approvati dalla Conferenza di Servizi decisoria per il sito di Napoli Orientale del 10 marzo 2005. Per valori chimici d'intervento s'intendono le concentrazioni nei sedimenti delle sostanze chimiche di cui nella Tabella predisposta da ICRAM, il cui superamento, veri-

ficato a seguito di una caratterizzazione, innesca una procedura d'intervento con le modalità descritte nelle note della Tabella stessa. A seguito dell'acquisizione dei risultati d'indagini di caratterizzazione svolte in prossimità del sito d'interesse nazionale di Napoli Orientale, con nota CII-Pr-CA-NO-02.02 del 14/02/2006, ICRAM ha presentato una nuova Tabella (riportata nel seguito), che prevede la modifica dei valori di concentrazione limite dei parametri Arsenico, Mercurio, Nichel, Rame e Zinco.

Tabella 2.10: Valori di concentrazione limite per PCDD/PCDF e PCB

Parametro	Valori intervento
Sommatoria PCDD, PCDF, DL-PCB ($\mu\text{g} / \text{kg}$ conversione. TEQ)	30×10^{-3}
PCB ($\mu\text{g} / \text{kg}$ s.s.)	190

Ai fini della sommatoria "PCDD, PCDF e PCB diossina simili [TEQ]" le note alla tabella riportano i PCB diossina simili ed i rispettivi fattori di tossicità equivalente illustrati nella *Tabella 2.1*.

La verifica e l'osservanza dei seguenti criteri deve essere riferita e ripetuta per ogni livello di sedimento caratterizzato. La procedura di intervento sarà attivata nei seguenti casi:

1. una percentuale di campioni superiore al 10% non è conforme ai valori tabellari;
2. almeno un parametro eccede gli scostamenti di seguito ammessi:
 - è ammesso uno scostamento del 10% per Cadmio, Mercurio, composti organostannici, diossine, e furani, PCB;
 - è ammesso uno scostamento del 50% per Rame, Zinco;
 - non sono ammessi scostamenti per la sommatoria degli IPA;
 - è ammesso uno scostamento del 20% su tutti i restanti parametri.

L'eventuale attivazione della procedura di intervento e la tipologia dello stesso dovranno comunque essere valutate caso per caso, in funzione della qualità e quantità dei sedimenti non conformi e dell'uso legittimo dell'area specifica.

2.3.4 SEDIMENTI ACQUE INTERNE

Al momento attuale non esistono norme che forniscono valori limite o d'intervento per i sedimenti d'acque interne. ISPRA ha elaborato nel giugno 2009 un primo documento "Proposta per la valutazione dello stato qualitativo dei sedimenti fluviali nel sito di interesse nazionale Fiumi Saline ed Alento" cui ha fatto seguito una sua prima applicazione nella "Caratterizzazione ambientale della laguna di Boi Cerbus, Comune di Portoscufo (CI)" del febbraio 2010. Per quanto riguarda l'area campana, l'ICRAM ha presentato, nel 2004, una "proposta di valori chimici di intervento per sedimenti di aree fortemente antropizzate con particolare riferimento al canale Regi Lagni ricadente nel sito di bonifica di Interesse Nazionale del Litorale Domizio Flegreo e Agro Aversano".

Le sostanze considerate sono le stesse previste dal D.Lgs. 152/06 per i sedimenti dei corpi idrici marino-costieri e di transizione, con diversi valori d'intervento, riportati nella tabella che segue.

Tabella 2.11: Valori di concentrazione limite per PCDD/PCDF e PCB

Parametro	Valori intervento
Sommatoria PCDD, PCDF, DL-PCB (μg /kg conversione. TEQ)	15×10^{-3}
PCB (μg /kg s.s.)	100

Nelle note alla tabella si specifica che per il PCB il valore è riferito alla sommatoria di una selezione d'alcuni congeneri ritenuti significativi sotto il profilo sanitario e ambientale (28, 52, 77, 81, 95, 99, 101, 105, 110, 118, 126, 128, 138, 146, 149, 151, 153, 156, 169, 170, 177, 180, 183, 187). Ai fini della sommatoria "PCDD, PCDF e PCB diossina simili (T.E.)" la nota riporta i congeneri da considerare per i PCB diossina simili ed i rispettivi fattori di tossicità equivalente (WHO 98). La procedura d'intervento è attivata nei seguenti casi in ottemperanza alle esigenze di tale progetto:

- una percentuale dei campioni superiore al 10% non è conforme ai valori tabellari;
 - almeno un parametro (PCDD/PCDF, PCB) eccede uno scostamento del 10%.
- Al solo scopo riepilogativo, nella *Tabella 2.12* sono riportati i diversi "valori limite" previsti dal D.Lgs. 152/06 per i suoli ad uso residenziale, industriale, per i sedimenti nei corpi idrici marino-costieri e di transizione. Accanto a questi si presentano anche quelli per i sedimenti dei Regi Lagni elaborati da ICRAM nel 2004.

Tabella 2.12: Confronto tra valori limite previsti da norme differenti.

	D.Lgs. 152/06 suolo residenziale	D.Lgs. 152/06 suolo industriale	D.M.56/09 sedimenti corpi idrici marino-costieri	Sedimenti marini SIN Campania [ICRAM 2006]	Regi Lagni [ICRAM 2004]
Sommatoria PCDD, PCDF (mg/kg s.s. conversione TEQ)	1×10^{-5} (10 ng/ kg s.s.)	1×10^{-4} (100 ng/ kg s.s.)	n.d.		n.d.
PCB (μg /kg s.s.)	0,06 (60 ng/ kg s.s.)	5 (5.000 ng/ kg s.s.)	8 (8.000 ng/ kg s.s.)	190 (190.000 ng/kg s.s.)	100 (100.000 ng/kg)
Sommatoria PCDD, PCDF, DL-PCB (μg /kg s.s. conversione TEQ)	n.d.	n.d.	2×10^{-3} (2 ng/ kg s.s.)	30×10^{-3} (30 ng/kg)	15×10^{-3} (15 g/kg)

2.3.5 ARIA

Non esiste uno standard di riferimento ambientale inerente al tenore di PCDD/PCDF e PCB nell'aria ambiente.

Per le emissioni industriali si deve fare riferimento al D.Lgs 152/06 "norme in materia ambientale", in particolare alla "Parte quinta - Norme in materia di tutela dell'aria e di riduzione delle emissioni in atmosfera". Nell'allegato 1 (valori di emissione e prescrizioni) alla parte quinta del decreto legislativo si

fissano i valori di emissione minimi e massimi per le sostanze inquinanti. Nel capitolo 1.2. di tale allegato “*sostanze di tossicità e cumulabilità particolarmente elevate (Tabella A2)*”, si afferma che le emissioni devono essere limitate nella maggiore misura possibile dal punto di vista tecnico e dell’esercizio. I valori d’emissione, che rappresentano valori minimi e massimi coincidenti, sono riportati nella tabella che segue.

Tabella 2.13: Valori di emissione

	Soglia di rilevanza (espressa come flusso di massa)	Valore di emissione (espresso come concentrazione)
Classe I (PCDD/PCDF)	0,02 g/h	0,01 mg/Nm ³
Classe II (PCB, PCT e policloronaftaleni)	0,5 g/h	0,5 mg/Nm ³

Nel piano regionale di risanamento e mantenimento della qualità dell’aria, approvato, con emendamenti, dal Consiglio Regionale della Campania nella seduta del 27 giugno 2007, non sono previste misure per PCDD, PCDF e PCB.

2.4 I PIANI DI MONITORAGGIO DIOSSINE ARPAC NEGLI ANNI 2008-2010 (IL PIANO DI SORVEGLIANZA E IL PIANO U.E.)

F. SCALA, M. T. FILAZZOLA, G. AVALLONE, G. PEDICINI
ARPA Campania

Le attività di controllo delle diossine (PCDD/PCDF) e dei policloribifenili-dioxine like (DL-PCB) sul territorio della regione Campania hanno subito una intensificazione per le matrici ambientali e quelle biologiche a partire dal 2008, attraverso l’attuazione di tre Piani di controllo per i quali ARPAC è risultata impegnata in un insieme complesso di attività.

I Piani di monitoraggio sono distinti sia per quanto riguarda il soggetto promotore che la fonte di finanziamento.

In particolare, ARPAC è stata direttamente impegnata per quanto riguarda:

- Piano di sorveglianza sulla contaminazione di PCDD/PCDF e DL-PCB in regione Campania - in assieme all’Istituto Zooprofilattico Sperimentale del Mezzogiorno (IZSM) per il monitoraggio delle matrici biologiche - approvato con D.G.R n. 2235 del 21 dicembre 2007 e finanziato dall’Assessorato alla Sanità regionale;
- Piano di controllo per la definizione dei livelli di contaminazione da PCDD/PCDF e DL-PCB nella filiera bufalina su indicazioni tecniche dell’Unione europea anche esso a finanziamento regionale ex L.R. 3/2005.

Oltre ai due piani sopra indicati, ARPAC ha fornito supporto tecnico-organizzativo per il “Piano di monitoraggio per il rilevamento della diossina in regione Campania” realizzato a cura di ISPRA con il supporto analitico del Sistema delle ARPA/APPA

con fondi residui della L. 268/2003, i cui risultati costituiscono l'oggetto principale del presente report.

Sono di seguito riassunti i due Piani di monitoraggio eseguiti direttamente da ARPAC a partire dal 2008.

2.4.1 PIANO DI SORVEGLIANZA SULLA CONTAMINAZIONE DI DIOS- SINE IN REGIONE CAMPANIA

La Regione Campania nel dicembre 2007 ha adottato un Piano di sorveglianza per assicurare il monitoraggio delle diossine e dei *poli-clorobifenili-dioxine like* sull'intero territorio regionale.

Il Piano era basato sui risultati delle diverse campagne di monitoraggio ambientale condotte negli anni 2003-2007 che avevano evidenziato la presenza di una contaminazione diffusa da PCDD/PCDF e DL-PCB analoga a quella che caratterizza il territorio nazionale e il contesto territoriale europeo e tale da escludere una condizione di emergenza ambientale se non in aree puntuali (*hot spot*).

Tali erano anche i risultati dello studio APAT condotto negli anni 2004-2005.

Al contrario, le indagini sulle matrici biologiche (latte e derivati) condotte dai Servizi sanitari mostravano, alla fine del 2007, un diffuso grado di contaminazione da PCDD/PCDF e DL-PCB nei prodotti delle aziende zootecniche, in particolare in quelle localizzate nelle aree della provincia di Caserta comprese tra la riva sinistra del Volturno e la riva destra dei Regi Lagni.

Scopo del Piano di sorveglianza regionale è quello di verificare la eventuale correlazione tra i controlli ambientali e quelli sulle matrici biologiche, per la adozione di idonei provvedimenti a tutela della salute del consumatore e per l'identificazione delle fonti di inquinamento.

Il Piano operativo, redatto nel marzo 2008 da ARPAC e Istituto Zooprofilattico Sperimentale del Mezzogiorno (IZSM) per le rispettive attività di competenza, è suddiviso nelle tre annualità 2008-2010 ed ha avuto inizio nel maggio 2008.

Per quanto riguarda i controlli ambientali, tuttora in corso, il Piano ha previsto il prelievo e l'analisi di campioni di suolo ed acqua attraverso:

- a) una campagna standard di monitoraggio per PCDD/PCDF e DL-PCB eseguite sulla base di uso di destinazione dei suoli [Corine Land Cover 2000 e Carta dell'Utilizzazione Agricola dei Suoli della Campania - CUAS, 2004] prevedendo, per i campionamenti del primo anno, una griglia a maglia quadrata di 5 km di lato nei territori a maggior grado di contaminazione identificati dallo studio APAT 2004-2005 e maglie di 10 e 15 km di lato nelle zone a contaminazione medio bassa e bassa;
- b) campagne straordinarie di monitoraggio nelle aree su cui sono state riscontrate eventuali positività nelle matrici biologiche usate per gli animali da allevamento (ricontrolli da incrocio dati tra ARPAC e IZSM), in risposta al sistema reciproco di allerta sanitario/ambientale.

In particolare, è data priorità ai campionamenti nei siti dai quali provenivano foraggi o insilati di produzione regionale, utilizzati negli allevamenti presso i quali vengono segnalate positività.

- c) campagne straordinarie in presenza di eventi quali:
 - incendi boschivi
 - incendi di rifiuti o materiali tossici

La numerosità dei campioni previsti per i tre anni di attività programmata e la loro distribuzione sul territorio regionale sono espone in *Figura 2.3* e nelle *Tabelle 2.14* e *2.15*.

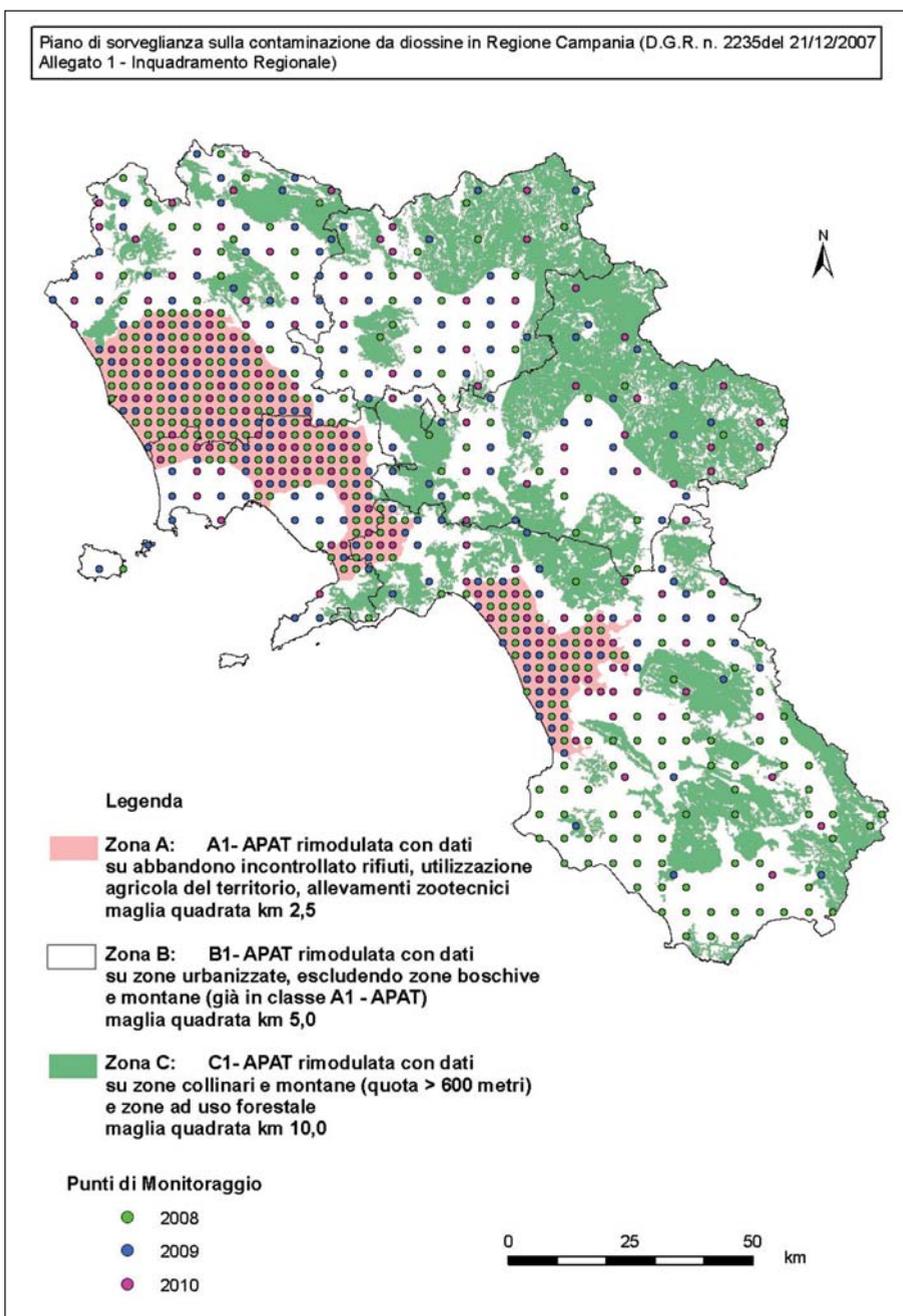


Figura 2.3: Piano di sorveglianza sulla contaminazione da diossine in regione Campania [DGR Campania n. 2235 del 21/12/2007]. Distribuzione territoriale dei campioni di suolo.

Tabella 2.14: Piano sorveglianza PCDD/PCDF e DL-PCB – matrice suolo: numero campioni previsti nel triennio 2008-2010

	Zona A Contami- nazione medio-alta*	Zona B Contami- nazione medio-bassa**	Zona C Contami- nazione bassa***	Ricontrolli da incrocio dati ARPAC/IZSM	Totale anno
Campioni suolo I anno	160	120	10	50	340
Campioni suolo II anno	90	90	20	40	240
Campioni suolo III anno	70	60	20	10	160
TOTALI	320	270	50	100	740

Legenda: Le zone A-B-C sono quelle dello studio APAT del 2004-2005 che, per una maggiore aderenza alla situazione di uso dei suoli, sono state ridefinite con informazioni legate al territorio come di seguito specificato:

*Zona A: Zona A1-APAT rimodulata con informazioni relative agli allevamenti zootecnici, all'abbandono incontrollato di rifiuti ed all'utilizzazione agricola del territorio, comprendendo aree di pianura e colture foraggere [Carta dell'Utilizzazione Agricola dei Suoli della Campania - CUAS, 2004] ed escludendo le zone boschive e montane [Corine Land Cover 2000].

**Zona B: Zona B1-APAT rimodulata con zone urbanizzate, escludendo zone boschive e montane (ex Classe A1 APAT).

***Zona C: Zona C1-APAT rimodulata con zone collinari e montane (quota>600 mt) e zone ad uso forestale.

Tabella 2.15: Piano sorveglianza diossine – matrice acqua numero campioni previsti nel triennio 2008-2010

	Zona A Contami- nazione medio-alta	Zona B Contami- nazione medio-bassa	Zona C Contami- nazione bassa	Ricontrolli da ARPAC/IZSM (stima iniziale)	Totale anno
Campioni acqua I anno	15	10	5	10	40
Campioni acqua II anno	15	10	5	10	40
Campioni acqua III anno	15	10	5	10	40
TOTALI	45	30	15	30	120

Per la gestione condivisa dei dati e delle informazioni del Piano di Sorveglianza, è stato utilizzato il Sistema informatico O.R.S.A. (Osservatorio Regionale Sicurezza Alimentare), che gestisce la banca dati regionale sulla intera problematica salute/ambiente.

I prelievi dei campioni sono stati eseguiti dalle strutture territoriali provinciali di ARPAC e le analisi delle matrici ambientali, con l'uso di GC-MS in alta risoluzione, sono state eseguite per 242 campioni da ARPA Lombardia e per i restanti 392 dal Laboratorio diossine di ARPA Campania, operativo da fine 2008.

I risultati dei controlli relativi alla campagna di monitoraggio standard condotti dal marzo 2008 al giugno 2010 sono riepilogati in *Tabella 2.16*.

Tabella 2.16: Piano sorveglianza diossine: sintesi attività di campionamento ARPAC su matrici suolo e acqua (aggiornamento: giugno 2010) – Attività di campionamento standard.

PROVINCIA suolo	Campioni acqua	Campioni finora pervenuti (suolo + acqua)	Numero risultati PCDD/PCDF e DL-PCB	Risultati per
Avellino	58	4	54	Due superamenti del limite normativo, <u>non</u> confermati dal ricontrollo
Benevento	55	20	68	Un superamento del limite normativo, <u>non</u> confermato dal ricontrollo
Caserta	182	7	189	Un superamento del limite normativo, <u>non</u> confermato dal ricontrollo
Napoli	94	4	93	Un superamento del limite normativo, confermato dal ricontrollo
Salerno	216	14	230	Nessun superamento dei limiti normativi
TOTALE	605	49	634	quattro superamenti del limite normativo <u>non</u> confermati dal ricontrollo + un caso di superamento confermato dal ricontrollo

L'attività di monitoraggio ambientale eseguita da ARPAC in attuazione dei campionamenti di suolo ed acqua standard previsti dal Piano, ha portato nel periodo aprile 2008 - giugno 2010 all'esecuzione di un totale di 654 campionamenti per suolo e acque, con un riscontro analitico pari al 97% dei campioni prelevati.

Oltre ai campioni della *Tabella 2.16* sono stati prelevati anche 24 campioni di suolo per le attività straordinarie di monitoraggio da incrocio dati ARPAC-IZSM in aree utilizzate a coltivazione foraggi o aree pascolo ed in relazione al riscontro di positività alle PCDD/PCDF e DL-PCB in mangimi usati per gli animali da allevamento.

I campioni di acqua sono stati prelevati in punti significativi della rete di monitoraggio ARPAC delle acque superficiali o in siti di abbeverata del bestiame.

Commenti ai risultati del Piano di Sorveglianza

Quasi tutti i campioni di suolo analizzati (sia per la campagna standard che per i campionamenti straordinari eseguiti su segnalazione) presentano per la sommatoria di PCDD/PCDF (a cui per il principio di precauzione è stato aggiunto anche il valore dei DL-PCB) un valore di concentrazione inferiore al limite accettabile per i siti ad uso verde, pubblico, privato e residenziale [D.lgs. 152/06 Allegato 5 alla parte IV, Tabella 1 colonna A].

In soli 5 punti sono stati osservati superamenti per tale limite normativo e sono stati predisposti i campionamenti di ricontrollo per la verifica del risultato.

Si riporta di seguito il dettaglio dei superamenti osservati:

1) superamento del limite normativo previsto per PCDD/PCDF e PCB totali [D.lgs

- Lgs. 152/06 Tabella 1 Allegato 5 alla Parte IV – Colonna A] per un campione di suolo prelevato presso San Gennaro Vesuviano (NA) (Punto di campionamento del Piano: 326). Il campionamento di controllo per tale sito, ha confermato il superamento del limite normativo sia per PCDD/PCDF che per PCB totali e sono stati informati gli Enti competenti per l'intervento di bonifica
- 2) superamento del limite normativo previsto per le diossine per un campione di suolo prelevato presso Capua (CE) (Punto di campionamento del Piano: 173). Nel campionamento di ricontrollo per tale sito non è stato osservato superamento del limite.
 - 3) superamento del limite normativo previsto per le PCDD/PCDF per il campione prelevato presso Manocalzati (AV) (Punto di campionamento del Piano: 31). Nel campionamento di ricontrollo per tale sito non è stato osservato superamento del limite.
 - 4) superamento del limite normativo previsto per le diossine per un campione prelevato presso Arpaia (BN) (Punto di campionamento del Piano: 95). Nel campionamento di ricontrollo per tale sito non è stato osservato superamento del limite.
 - 5) superamento del limite normativo previsto per PCB totali per un campione prelevato presso Sturno (AV) (Punto di campionamento del Piano: 20). Nel campionamento di ricontrollo per tale sito non è stato osservato superamento del limite.

Per le PCDD/PCDF nelle acque superficiali non vengono fissati limiti dalla normativa ambientale. Sono fissate, invece, le CSC concentrazioni soglia di contaminazione per PCDD/PCDF nel caso delle acque sotterranee.

Le concentrazioni misurate per le acque sono state espresse come somma delle concentrazioni dei singoli congeneri rilevati e del *Limit of Detection/2* (LOD/2) nel caso in cui la concentrazione è risultata inferiore al limite di rilevabilità del metodo.

I risultati mostrano che in nessuno dei campioni di acque superficiali sono stati osservati superamenti neppure rispetto al limite previsto per le acque sotterranee che è ipotizzabile come molto più restrittivo.

Tutti i risultati del Piano con l'indicazione delle coordinate dei punti di prelievo e le concentrazioni di PCDD/PCDF e DL-PCB riscontrate, sono disponibili sul sito web di ARPA Campania (*click* pulsante Diossine).

2.4.2 PIANO DI CONTROLLO PER LA DEFINIZIONE DEI LIVELLI DI CONTAMINAZIONE DA DIOSSINE NELLA FILIERA BUFALINA SU INDICAZIONI TECNICHE DELLA UNIONE EUROPEA

Questo Piano di controllo, coordinato dall'Assessorato regionale alla Sanità, trae origine dalla legge regionale 3/2005 che prevede controlli di natura chimica, fisica e microbiologica sui prodotti alimentari provenienti dal latte di bufala ed è complementare al Piano di Sorveglianza sulla contaminazione da PCDD/PCDF e DL-PCB in Campania in precedenza descritto.

Il Piano si è reso necessario poiché dai controlli eseguiti sulla mozzarella di bufala dall'IZSM nel marzo 2008 era emerso un inquinamento da PCDD/PCDF e DL-PCB che aveva interessato circa il 20% dei prodotti analizzati.

L'Unione Europea e il Ministero della Salute, in conseguenza, richiesero alla Regione Campania l'attuazione di un Piano di controllo mirato (definito Piano UE) sulla intera filiera produttiva bufalina, per evitare provvedimenti restrittivi in ambito comunitario delle produzioni del settore.

Il Piano UE, terminato a marzo 2010, ha comportato controlli sulle matrici ambientali e sulle matrici biologiche (latte e derivati) di origine bufalina affidati rispettivamente ad ARPAC e all'IZSM.

Secondo le indicazioni tecniche iniziali della UE, il Piano prevedeva la esecuzione di "controlli ambientali" all'interno di un *buffer* (cerchio) di 3 km di raggio, con area pari quindi a circa 2.800 ettari, incentrato sugli allevamenti nei quali i controlli sul latte bufalino avevano evidenziato concentrazioni di PCDD/PCDF e DL-PCB superiori ai limiti di legge (3,0 pgWHO-TE Q/g di materia grassa: Reg.CE 1881/2006).

In una serie di incontri avuti con i responsabili del Settore Veterinario, sono stati valutati diversi modelli di campionamento per eseguire i controlli ambientali richiesti.

Il modello finale concordato ha previsto di tracciare, attorno ad ogni allevamento ricadente nel *buffer* e che presenta livelli di concentrazione di latte bufalino superiore ai valori di legge, un *sub-buffer* di raggio 0,3 km corrispondente a un'area di circa 28 ettari, all'interno della quale sono stati prelevati due campioni.

A partire dai risultati dei controlli iniziali sulle matrici biologiche, pervenuti dall'IZSM, è risultato necessario eseguire controlli su circa 45 *buffer* di 3 km di raggio, le cui superfici in parte si sovrappongono ma che, comunque, individuano una zona del casertano – compresa tra la riva sinistra del Volturno e la riva destra dei Regi Lagni – con un'estensione pari a circa 500 km² [Figura 2.4].

Nel Piano UE inizialmente erano previsti controlli ambientali su 98 aziende, pari a 196 campionamenti di suolo con analisi di PCDD/PCDF e DL-PCB da eseguirsi a cura dei Servizi Territoriali ARPAC di Caserta, Napoli e Salerno.

A conclusione delle attività di sopralluogo e ricontrollo è stato sufficiente prelevare campioni di suolo in 90 aziende, per un totale di 186 campioni di suolo che, per motivi di rapidità di risposta, sono stati analizzati presso un laboratorio in Germania che eseguiva già i controlli per IZSM sulle matrici biologiche.

Le analisi hanno evidenziato in soli tre casi il superamento del limite normativo di riferimento per i suoli residenziali o a verde pubblico per le PCDD/PCDF espressi in ng TEQ/kg sostanza secca (s.s.), [D.lgs152Lgs. 152/06 Allegato 5 alla parte IV, Tabella 1 colonna A].

Il superamento non è stato, però, confermato dai campionamenti di ricontrollo eseguiti.

Su tutti i campioni di suolo del Piano sono stati determinati anche i DL-PCB inclusi, per il principio di precauzione, all'interno dei limiti previsti dalla norma per i soli PCDD/PCDF.

I risultati dei controlli sono riepilogati in *Tabella 2.17*.

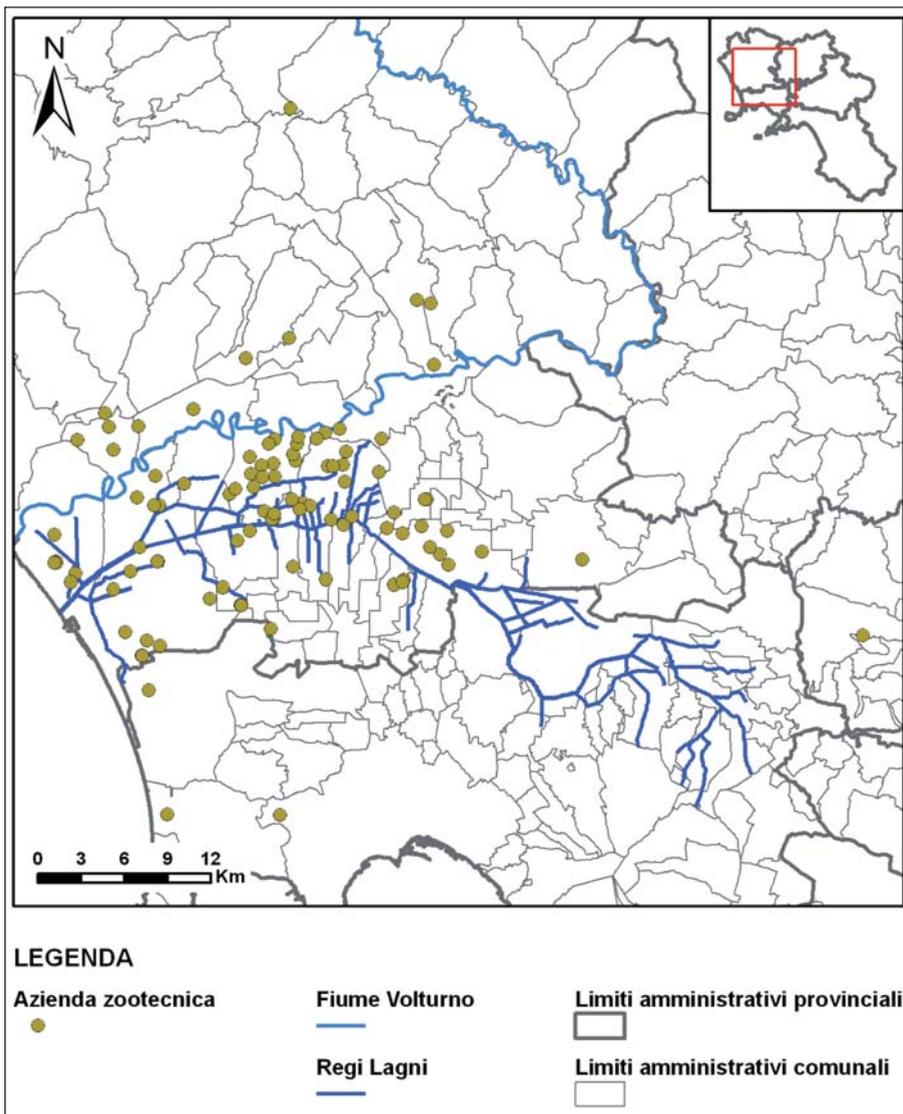


Figura 2.4: Piano di controllo per la definizione dei livelli di contaminazione da diossine nella filiera bufalina. Localizzazione delle aziende zootecniche indagate ([Estratto dalla Relazione ARPAC sullo Stato dell'Ambiente in Campania, 2009]).

Tabella 2.17: Piano di controllo UE sulla filiera bufalina: sintesi attività di campionamento ARPAC su matrici suolo e acqua.

PROVINCIA	Aziende da campionare	Aziende campionate	Campioni suolo	Campioni acqua	Risultati per PCDD + PCDF + DL-PCB
Caserta	41	36	72	7	Nessun superamento dei limiti normativi ([D.Lgs. 152/06])
Napoli	29	27	54	-	Nessun superamento dei limiti normativi ([D.Lgs. 152/06]).
Salerno	28	27	60	-	Tre superamenti del limite normativo per PCDD/PCDF * ([D.Lgs. 152/06]). I superamenti <u>non</u> sono stati confermati dal campionamento di ricontrollo.
TOTALE	98	90	186*	7	Tre superamenti del limite normativo per PCDD/PCDF * I superamenti <u>non</u> sono stati confermati dal campionamento di ricontrollo.

* Il totale campioni tiene conto anche dei prelievi di ricontrollo

Si riporta di seguito il dettaglio dei superamenti osservati:

- 1) superamento del limite normativo previsto per PCDD/PCDF [D.Lgs. 152/06 Tabella 1 Allegato 5 alla Parte IV – Colonna A] in uno dei due campioni prelevati per l'Azienda cod. 043CEO22 sita in Marcianise (CE). Concentrazione di PCDD/PCDF rilevata: 12,3 ng TEQ/kg sostanza secca (s.s.). Il campionamento di ricontrollo non ha confermato il superamento del limite normativo.
- 2) due superamenti del limite nei due campioni prelevati in un'area prossima all'Azienda cod. 084CEO59 sita in S. Maria la Fossa. Concentrazione di PCDD/PCDF rilevata: 12,4 e 42,1 ng TEQ/kg sostanza secca (s.s.). Il campionamento di ricontrollo non ha confermato il superamento del limite normativo. Il campionamento eseguito nei terreni di proprietà della stessa azienda e usati per la produzione di foraggio non ha evidenziato concentrazioni di PCDD/PCDF superiori al limite normativo.

Tutti i risultati del Piano UE, con l'indicazione delle coordinate dei punti di prelievo e le concentrazioni di PCDD/PCDF e DL-PCB riscontrate, sono disponibili sul sito web di ARPA Campania (*click* pulsante Diossine).

2.4.3 CONSIDERAZIONI FINALI

Le analisi eseguite da ARPAC dal 2008 all'aprile 2010, per il Piano di sorveglianza regionale ex DGR 2235/2007 ed il Piano UE di controllo UE della filiera bufalina, hanno riguardato oltre 800 campioni di suolo e hanno confermato, con gli otto superamenti osservati, di cui solo uno confermato da campionamenti di ricontrollo, la presenza di una contaminazione di tipo puntuale.

Va osservato che l'aumentato numero di controlli ARPAC e IZSM ha avuto come effetto diretto, al termine del Piano UE, una significativa riduzione (di oltre il 90%) del numero di allevamenti bufalini nei cui prodotti i controlli su latte e derivati avevano evidenziato concentrazioni di PCDD/PCDF e DL-PCB superiori ai limiti di legge [Cavallo e Lucibelli, 2009].

Una analisi dei controlli ambientali per i suoli riportata in *Tabella 2.18*, mostra che, escludendo i valori di PCDD/PCDF che superano il limite normativo di riferimento, la concentrazione media nei campioni esaminati per il Piano di sorveglianza ex DGR 2235/2007 è pari a 1,15 ng TEQ/kg sostanza secca (s.s.), paragonabile ai livelli di fondo per i suoli rurali riportati dall'Agenzia per la Protezione dell'Ambiente degli Stati Uniti (USEPA) per il Nord America [*Tabella 2.19*] e dalla European Commission on Environment per i Paesi membri della Comunità Europea [*Tabella 2.20*].

La media delle concentrazioni di diossine e furani rilevate nei suoli esaminati per il Piano UE, sempre con l'esclusione dei valori superiori ai limiti normativi di riferimento, corrisponde a 1,35 ng TEQ /kg sostanza secca (s.s.), comparabile con gli stessi valori di fondo.

Tabella 2.18: Valori di diossina/furani e rilevati nei campioni di suolo analizzati da ARPAC nel periodo 2008-2010 per il Piano di sorveglianza ed il Piano UE (esclusi i superamenti dei limiti normativi)

Piano regionale di Sorveglianza	PCDD/PCDF WHO98-TEQ ng / kg s.s.	Piano UE filiera bufalina	PCDD/PCDF WHO98-TEQ ng / kg s.s.
Min	0,02	Min	0,02
Max	8,40	Max	8,71
Media	1,15	Media	1,35
Dev St	1,20	Dev St	1,08

Tabella 2.19: Livelli di fondo secondo USEPA di PCDD/PCDF nelle matrici ambientali ([Fonte: Rappporto Diossine Furani e PCB, feb. 2006 - ISPRA (ex APAT)]).

Matrice ambientale PCDD/PCDF WHO98-TEQ	
Suolo urbano (ng/Kg)	9,3 ± 10,2 range = 2-21
Suolo rurale (ng/Kg)	2,7 range = 0,1-6
Sedimenti (ng/Kg)	5,3 ± 5,8 range = < 1 - 20
Aria urbana (pg/m3)	0,12 ± 0,094 range = 0,03 - 0,2
Aria rurale (pg/m3)	0,013 range = 0,004 - 0,02
Acqua (pg/L)	0,00056 ± 0,00079

Tabella 2.20: Concentrazione di diossine nei suoli degli Stati della Comunità Europea (ng TEQ/kg s.s.) [estratto da Fiedler H. 1999]

	Altro	Foresta	Pascolo	Seminativi	Rurale
Austria		<1-64	1,6-14		
Belgio	2,7-8,9				2,1-2,3
Finlandia					
Germania		10-30	<1-30	<1-25	1-5
Grecia	2-45				
Irlanda	<1-8,6	4,8	<1-13		
Italia	<1		<1-43	1,9-3,1	
Lussemburgo	1,8-20	6,0			1,4
Paesi Bassi					2,2-16
Spagna	<1-24,2				<1-8,4
Svezia			<1		
Regno Unito	<1-887				<1-20

In definitiva, tutti i dati ambientali del suolo, concordano, a meno degli *hot spot*, per una situazione PCDD/PCDF in Campania analoga a quella di paesi della UE con pari grado di impatto antropico e destinazione di uso prevalente.

Per quanto riguarda la scarsa correlazione tra i dati ambientali e i dati sulle matrici biologiche es. alimenti prodotti sul territorio, va osservato che - sia nel 2003 che nel 2008 - ogni volta che i controlli sanitari su alimenti e mangimi si sono fatti più stringenti, si è osservata una significativa diminuzione del fenomeno di contaminazione di latte e derivati anche se, tenuto conto della biomagnificazione, forse sarebbe opportuno fissare, per le zone adibite a pascolo o a produzione di insilati per mangimi, limiti ambientali più restrittivi per i POP's.

2.5 ATTIVITÀ IN CAMPO: MODALITÀ DI CAMPIONAMENTO

P. BIANCO, D. ROSCETTI

ISPRA - Dipartimento Tutela delle Acque Interne e Marine

2.5.1 PREMESSA

Per lo svolgimento delle attività di campo previste dal progetto "Emergenza Diossina nella Regione Campania", l'ISPRA ha predisposto una propria *Struttura Tecnico Operativa per la Regione Campania*, con Ufficio in Caserta.

L'attività di campionamento ha comportato il prelievo di **n. 1996** campioni di matrici ambientali ed alimentari dislocati sull'intero territorio regionale.

In particolare, sono stati effettuati:

- n.1112 campioni di suolo
- n. 222 campioni di acque interne superficiali
- n. 279 campioni di sedimenti fluviali e lacustri
- n. 68 campioni di sedimenti marino costieri

- n. 50 campioni di aria (n.25 fase gassosa e n.25 particolato solido)
- n. 99 campioni di prodotti agricoli
- n. 40 campioni di prodotti caseari
- n. 40 campioni di ittiofauna
- n. 10 campioni di materiali combustibili
- n. 76 campioni per valutazione rischio ecologico:
 - n. 48 suoli
 - n. 6 acque interne superficiali
 - n. 3 acque interne sotterranee [pozzi]
 - n. 6 sedimenti fluviali e lacustri
 - n. 13 *bait-lamina test*

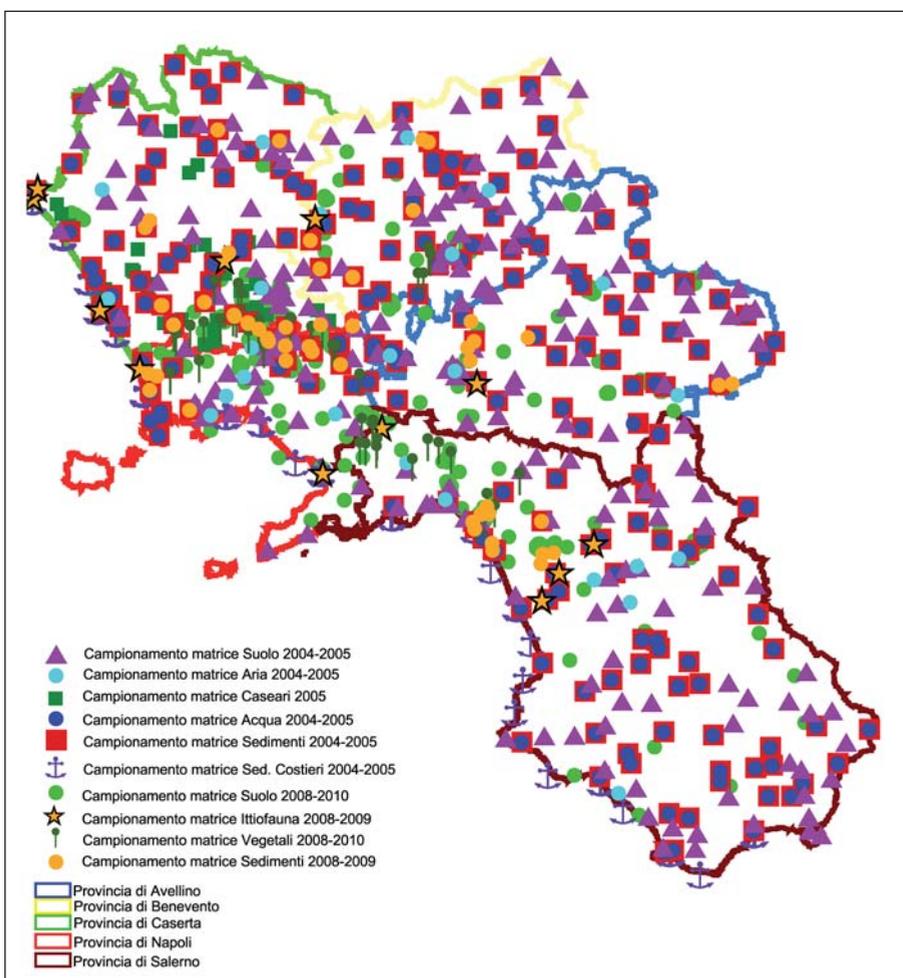


Figura 2.5: Quadro d'insieme dell'ubicazione dei campionamenti effettuati

2.5.2 MODALITÀ DI CAMPIONAMENTO

Matrice: suolo

L'attività di campionamento della matrice suolo si è basata su due strategie finalizzate al conseguimento dell'obiettivo fissato:

- a) campionamento stratificato casuale, con suddivisione delle zone da indagare secondo una griglia a maglia quadrata di lato 1 km e selezione casuale dell'area di campionamento al suo interno (unità fondamentale di campionamento);
- b) campionamento ragionato, con posizionamento dei punti di indagine prossimi a sorgenti puntuali di contaminazione.

La strategia a), utilizzata nella I fase di attività, è stata finalizzata a quantificare la presenza di PCDD/PCDF e DL-PCB nelle aree dove non è individuabile una significativa sorgente puntuale di contaminazione e/o dove non sia nota la presenza di fonti di contaminazione potenziale, ponendo come obiettivo quello di effettuare un primo screening sull'eventuale presenza di diossine, furani e DL-PCB nelle diverse matrici ambientali della Regione Campania, fornendo delle informazioni generali riguardanti le Concentrazioni Areali Zonali dei Contaminanti (CAZC) di interesse nell'intero territorio regionale.

La strategia b), utilizzata nella II fase di attività, si è posta l'obiettivo di valutare i possibili effetti di contaminazione sui suoli a seguito della presenza di una o più sorgenti puntuali di contaminazione (aree industriali, incendi, impianti di trattamento rifiuti ed altro).

Gli specifici punti di campionamento della II fase di attività sono stati individuati dai tecnici del Dipartimento Tutela delle Acque Interne e Marine dell'ISPRA.

Per i campionamenti di tipo stratificato casuale il campionamento è stato concentrato all'interno di una singola unità fondamentale di 1.600 metri quadrati (40x40 m) [Figura 2.6]. Per ciascuna unità fondamentale sono stati prelevati

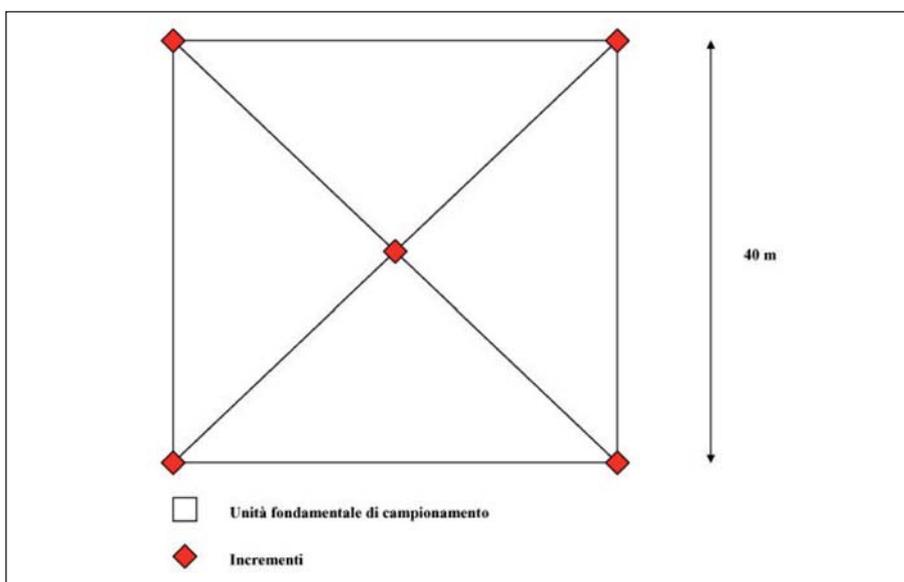


Figura 2.6: Unità fondamentale di campionamento per campionamenti di tipo stratificato casuale

cinque incrementi, in corrispondenza dei quattro vertici dell'unità fondamentale e del punto centrale della stessa; tali incrementi sono stati riuniti a formare un campione composito, rappresentativo dell'area di interesse.

Per i campionamenti di tipo ragionato il campionamento è stato concentrato all'interno di un'unità fondamentale di forma quadrata e lato 5 m. [Figura 2.7]. Per ciascuna unità fondamentale sono stati prelevati tre incrementi, che sono stati riuniti a formare un campione composito, rappresentativo dell'area di interesse.

In base alla tipologia del suolo, il campionamento è stato eseguito:

- sullo strato superficiale, 0-5 cm (*top soil*) per i terreni incolti
- sullo strato più profondo, 0-40 cm per i terreni coltivati

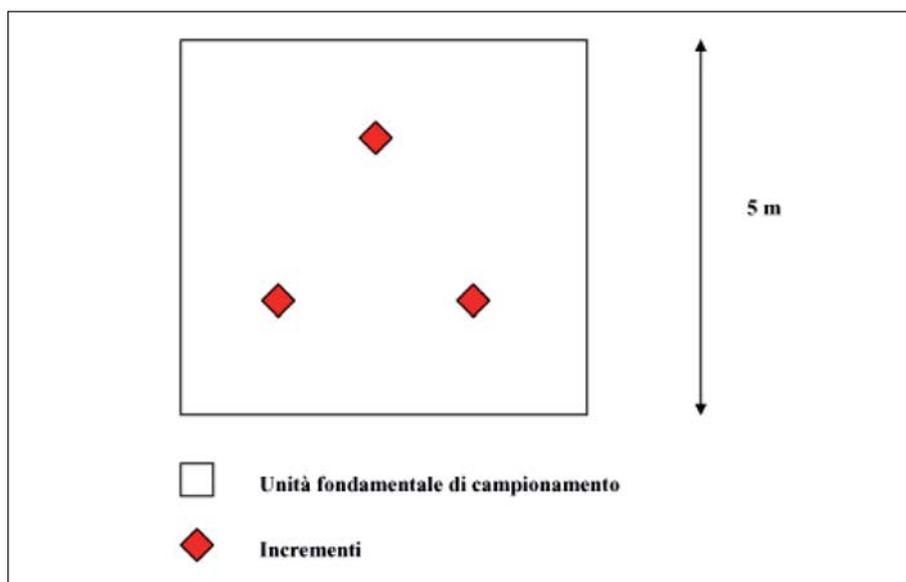


Figura 2.7: Unità fondamentale di campionamento per campionamenti di tipo ragionato

Matrici: acque, sedimenti, aria, prodotti agricoli, prodotti caseari, ittiofauna, materiali combustibili.

Il campionamento di tutte le matrici analizzate, diverse dal suolo, (ovvero acque, sedimenti, aria, prodotti agricoli, prodotti caseari, ittiofauna e materiali combustibili) è stato eseguito in un punto singolo individuato cartograficamente in fase progettuale, di cui si riporta a titolo esemplificativo uno stralcio planimetrico su aerofotogrammetria e su tavola IGM 1:25.000.



Figura 2.8: Stralcio aerofotogrammetrico con l'ubicazione del punto di campionamento

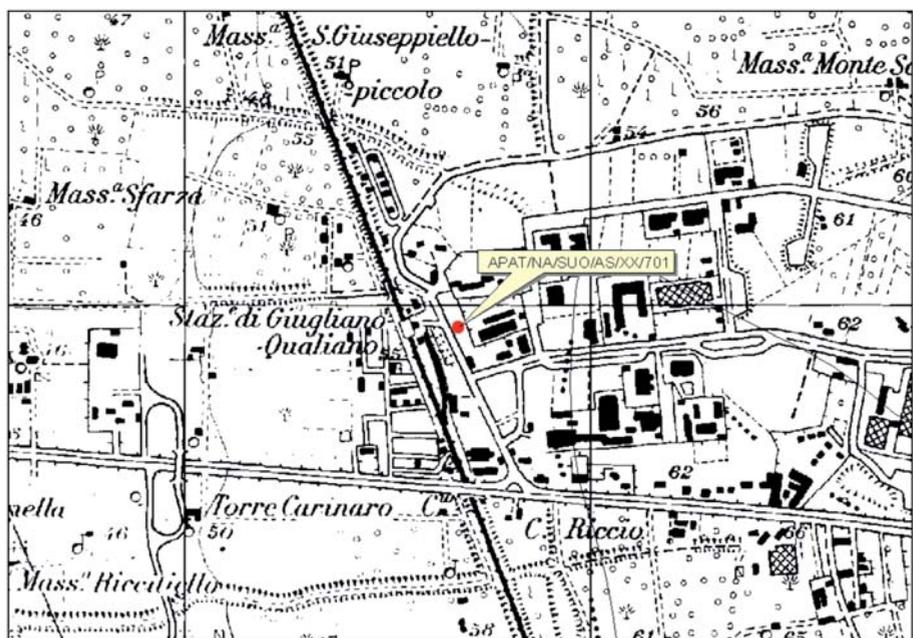


Figura 2.9: Stralcio IGM 1:25.000 con l'ubicazione del punto di campionamento

2.5.3 ATTIVITÀ DI CAMPIONAMENTO

Matrice: suolo

I campioni di suolo sono stati prelevati mediante l'utilizzo di attrezzature in acciaio inossidabile preventivamente lavate con acqua distillata, asciugate con panno carta monouso e decontaminate con solvente puro (acetone), operazione eseguita in loco prima e dopo ogni campionamento e manipolati utilizzando guanti monouso per evitare un'eventuale trasmissione di contaminazione. I campioni di suolo in aree non coltivate sono stati prelevati con una spatola, mentre nei terreni coltivati il campionamento è stato effettuato mediante carotiere a mano secondo modalità standardizzate riconosciute a livello internazionale.

Sono stati eliminati preventivamente vegetazione, radici e sassi (> 2 cm) di ostacolo alle operazioni di campionamento e ciascun incremento è stato raccolto all'interno di un contenitore in acciaio da 5 L circa da cui, previa omogeneizzazione del contenuto, sono estratti i campioni di laboratorio di massa pari a circa 1 kg. cadauno.

Per ogni prelievo di suolo sono state formate, mediante quartatura, 4 aliquote:

- una da destinare alle misure di PCDD/PCDF e DL-PCB
- due di riserva/controllo;
- una per le misure di granulometria.

Ad esclusione di quello destinato all'analisi granulometrica, che è stato riposto in un sacchetto di plastica, ogni campione è stato confezionato in barattoli di vetro chiusi della capacità di 1 Lt.L chiusi. Prima della chiusura del contenitore in vetro, è stato interposto tra vaso e coperchio un film di alluminio per evitare il contatto tra il campione e la guarnizione del coperchio.

Tutti i campioni raccolti sono stati ulteriormente imbustati in sacchetti di plastica di colore nero per garantirne la conservazione in caso di rottura accidentale dei contenitori e per proteggerli dai raggi solari e nuovamente etichettati. Inoltre, gli stessi sono stati conservati in contenitori refrigerati (+4 °C) fino al conferimento giornaliero in laboratorio.

I campioni sono stati contrassegnati ognuno con un proprio identificativo riportante, tra l'altro, la provincia di riferimento, la sigla della matrice campionata ed il numero progressivo di campionamento. Ogni singolo campionamento si è completato con la redazione di un'apposita scheda di campionamento, in cui sono state riportate tutte le caratteristiche del campione e ciascun punto di prelievo è stato georeferenziato mediante GPS e corredato da documentazione fotografica riguardante sia il particolare dei campioni prelevati che il punto di prelievo, messo in evidenza mediante un apposito indicatore (bandierina).

Le figure seguenti illustrano un esempio tipo di documentazione fotografica e le schede di campionamento per le due strategie di campionamento eseguite.



Figura 2.10: Panoramica tipo di un'area con campionamento stratificato casuale (5 punti)



Figura 2.11: Panoramica tipo di un'area con campionamento ragionato (3 punti)



Figura 2.12: Campioni prelevati ed etichettati



Figura 2.13: Campioni confezionati per l'invio al laboratorio



ISPRA
Istituto Superiore per la Protezione
e la Ricerca Ambientale

EMERGENZA DIOSSINA NELLA REGIONE CAMPANIA

Scheda di campionamento suolo

Strategia stratificato-casuale

		DATA						H					
ID CAMPIONE	APAT		-	-	SUO								
										Prelievo			
										SI	<input type="checkbox"/>	NO	<input type="checkbox"/>
USO DEL SUOLO				AGRICOLO	<input type="checkbox"/> AG	URBANO	<input type="checkbox"/> UR	BOSCHIVO	<input type="checkbox"/> BO				
				AREA LIBERA	<input type="checkbox"/> AL								
COORDINATE UTM 33N WGS84	Quota (m s.l.m.m.)		Coord. X (long)				Coord. Y (lat)						
PUNTO C													
VERTICE AS													
VERTICE AD													
VERTICE BS													
VERTICE DB													
Codice ISTAT:	Comune:												
Toponimo													
COLORE													
BEIGE	<input type="checkbox"/>	MARRONE CHIARO	<input type="checkbox"/>	MARRONE SCURO	<input type="checkbox"/>	BRUNO	<input type="checkbox"/>						
MARRONE-GRIGIO	<input type="checkbox"/>	BRUNO-GRIGIO	<input type="checkbox"/>	GRIGIO CHIARO	<input type="checkbox"/>	GRIGIO SCURO	<input type="checkbox"/>						
ROSSASTRO	<input type="checkbox"/>	ALTRO	<input type="text"/>										
DESCRIZIONE DELL'AREA DI CAMPIONAMENTO													
RIFIUTI ABBANDONATI	<input type="checkbox"/>	DISCARICHE	<input type="checkbox"/>	TRATTAMENTO RIFIUTI STRADE	<input type="checkbox"/>	AUTOSTRADE SITI INDUSTRIALI	<input type="checkbox"/>						
AREA INTERESSATA DA INCENDIO	<input type="text"/>												
NOTE	<input type="text"/>												
OPERATORE DI CAMPIONAMENTO													
ISPRA													
OPERATORE DI CAMPIONAMENTO													
ARPA													

Figura 2.14: Scheda di campionamento suolo - Strategia stratificato casuale (pag. 1)



ISPRA
Istituto Superiore per la Protezione
e la Ricerca Ambientale

EMERGENZA DIOSSINA NELLA REGIONE CAMPANIA

Scheda di campionamento suolo
Strategia stratificato-casuale

A) OPERAZIONI DI CAMPIONAMENTO

STRUMENTO DI CAMPIONAMENTO

- Trivella manuale
- Sessola
- Altro (*specificare* _____)

TIPO DI CAMPIONE

- Superficiale (0-5 cm)
- Profondo (0-40 cm)

B) SCHEMA DI IDENTIFICAZIONE CAMPIONE ED ETICHETTATURA

APAT/NA/AC/SUO/XX/AG/NNN

APAT : Committente;

NA : Sigla della Provincia (es. Napoli);

SUO : Suolo

AS : ASI – Area di sviluppo industriale;

XX : Tipologia di substrato (TS = suolo superficiale, SP = suolo profondo)

NNN : Numero progressivo del campione (predefinito in fase di programmazione lavori, a partire da n° 271);

Pagina 2 di 2

Figura 2.15: Scheda di campionamento suolo - Strategia stratificato casuale (pag. 2)



ISPRA
Istituto Superiore per la Protezione
e la Ricerca Ambientale

EMERGENZA DIOSSINA NELLA REGIONE CAMPANIA

Scheda di campionamento suolo
Strategia campionamento ragionato

DATA		ORA						
ID CAMPIONE	APAT	- -	SUO	Prelievo	SI <input type="checkbox"/>	NO <input type="checkbox"/>		
USO DEL SUOLO	INDUSTRIALE <input type="checkbox"/>	SI <input type="checkbox"/>	AGRICOLO <input type="checkbox"/>	AG <input type="checkbox"/>	URBANO <input type="checkbox"/>	UR <input type="checkbox"/>	BOSCHIVO <input type="checkbox"/>	BO <input type="checkbox"/>
Posizione senza vento dominante				10H	15H			
Posizione con vento dominante		Vento	5H	10H	15H	SOPRAVENTO		
Incrementi dell'unità elementare								
<div style="display: flex; justify-content: space-around; align-items: center;"> <div style="border: 1px solid black; padding: 2px;">BS</div> <div style="border: 1px solid black; padding: 2px;">A</div> <div style="border: 1px solid black; padding: 2px;">BD</div> </div>								
COORDINATE UTM 33N WGS84	Quota (m s.l.m.m.)	Coord. X (long)		Coord. Y (lat)				
VERTICE A								
VERTICE BS								
VERTICE BD								
Codice ISTAT:	Comune:							
Denominazione ed indirizzo								
COLORE								
BEIGE	<input type="checkbox"/>	MARRONE CHIARO	<input type="checkbox"/>	MARRONE SCURO	<input type="checkbox"/>	BRUNO	<input type="checkbox"/>	
MARRONE-GRIGIO	<input type="checkbox"/>	BRUNO-GRIGIO	<input type="checkbox"/>	GRIGIO CHIARO	<input type="checkbox"/>	GRIGIO SCURO	<input type="checkbox"/>	
ROSSASTRO	<input type="checkbox"/>	ALTRO	<input type="checkbox"/>					
DESCRIZIONE DELL'AREA DI CAMPIONAMENTO								
RIFIUTI ABBANDONATI	<input type="checkbox"/>	DISCARICHE	<input type="checkbox"/>	STRADE	<input type="checkbox"/>	SITI INDUSTRIALI	<input type="checkbox"/>	
TRATTAMENTO RIFIUTI	<input type="checkbox"/>	AUTOSTRADE		<input type="checkbox"/>				
AREA INTERESSATA DA INCENDIO <input type="checkbox"/>								
NOTE _____								
OPERATORE DI CAMPIONAMENTO								
ISPRA								
OPERATORE DI CAMPIONAMENTO								
ARPA								

Figura 2.16: Scheda di campionamento suolo - Strategia campionamento ragionato (pag. 1)



ISPRA
Istituto Superiore per la Protezione
e la Ricerca Ambientale

EMERGENZA DIOSSINA NELLA REGIONE CAMPANIA

Scheda di campionamento suolo
Strategia campionamento ragionato

A) OPERAZIONI DI CAMPIONAMENTO

STRUMENTO DI CAMPIONAMENTO

- Trivella manuale
- Sessola
- Altro (*specificare* _____)

TIPO DI CAMPIONE

- Superficiale (0-5 cm)
- Profondo (0-40 cm)

B) SCHEMA DI IDENTIFICAZIONE CAMPIONE ED ETICHETTATURA

APAT/NA/AC/SUO/XX/AG/NNN

APAT : Committente;

NA : Sigla della Provincia (es. Napoli);

SUO : Suolo;

AS : Area A.S.I. (Area di Sviluppo Industriale);

SI : Sito Industriale;

IN : Incendio;

CI : Campionamento Integrativo;

XX : XX

NNN : Numero progressivo del campione (predefinito in fase di programmazione lavori, a partire da n° 271);

Pagina 2 di 2

Figura 2.17: Scheda di campionamento suolo - Strategia campionamento ragionato (pag. 2)

Matrice: acque interne superficiali

I campioni di acque interne superficiali sono stati prelevati mediante l'utilizzo di vetreria (bottiglie) certificata e opportunamente trattata con un processo di silanizzazione, immergendo manualmente la stessa nel corso d'acqua con l'ausilio di guanti in lattice monouso.

La profondità di immersione del sistema è stata scelta in base alle caratteristiche del corso d'acqua indagato (profondità, corrente, caratteristiche del sedimento, ecc.), in modo da prelevare la minore quantità possibile di materiali estranei in sospensione o quantomeno un campione di acqua contenente una percentuale di sedimento in sospensione possibilmente inferiore al 5% del totale.

Per ogni prelievo di acqua sono state formate 2 aliquote:

- una da destinare alle misure di PCDD/PCDF e di DL-PCB;
- una di riserva/controllo.

In occasione del prelievo del campione di acqua, sono stati misurati in situ i parametri chimico-fisici principali (pH, temperatura, potenziale redox) utilizzando una sonda multiparametrica.

Per la decontaminazione dei campionatori, avvenuta prima e dopo ogni fase di campionamento, per la rimozione dei materiali estranei, per il confezionamento dei campioni, per l'etichettatura e la compilazione della scheda di campionamento degli stessi con annessa documentazione fotografica e di quant'altro occorrente al fine di far giungere il campione in laboratorio secondo gli standard normativi, si fa riferimento a quanto detto per la *matrice suolo*.



Figura 2.18: Prelievo del campione

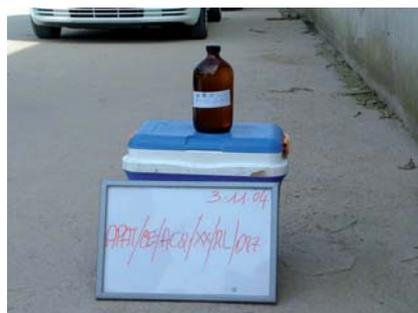


Figura 2.19: Campione prelevato

Matrice: sedimenti fluviali e lacustri

I campioni di sedimenti fluviali e lacustri sono stati prelevati mediante l'utilizzo di un contenitore (bicchiere) metallico ancorato ad un'asta in acciaio che ha consentito il campionamento anche nei casi di maggior battente idraulico.

È stata posta particolare attenzione nella fase di risalita dell'attrezzatura utilizzata al fine di minimizzare la perdita della frazione fine proveniente dalla parte più superficiale del sedimento, che rappresenta sicuramente quella più indicativa dei fenomeni di inquinamento in atto o recenti.

Sono stati eliminati preventivamente vegetazione, radici e quant'altro di ostacolo alle operazioni di campionamento e ciascun incremento è stato raccolto all'interno di un contenitore in acciaio da 5 L circa da cui, previa omogeneizzazione del conte-

nuto, sono stati estratti i campioni di laboratorio di massa pari a circa 1 kg. cadauno.

Prima di trasferire il campione di sedimento all'interno di barattoli in vetro è stata eliminata più acqua possibile evitando il dilavamento della parte più fine del sedimento.

Per ogni prelievo di sedimento fluviale e lacustre sono state formate due aliquote:

- una da destinare alle misure di PCDD/PCDF e di DL-PCB;
- una di riserva/controllo.

Le due aliquote sono state conservate in contenitori chiusi ermeticamente mediante un setto in teflon, oscurati mediante rivestimento esterno e conservati a una temperatura compresa tra +4 e +6 °C; una volta in laboratorio sono stati conservati in congelatori a temperature comprese tra -18 e -25 °C.

Per la decontaminazione dei campionatori, avvenuta prima e dopo ogni fase di campionamento, per la rimozione dei materiali estranei, per il confezionamento dei campioni, per l'etichettatura e la compilazione della scheda di campionamento degli stessi con annessa documentazione fotografica e di quant'altro occorrente al fine di far giungere il campione in laboratorio secondo gli standard normativi, si fa riferimento al paragrafo della matrice suolo.



Figura 2.20: Panoramica tipo del punto di campionamento



Figura 2.21: Campioni confezionati per l'invio al laboratorio

Matrice: sedimenti marino costieri

Per il monitoraggio dei sedimenti marino costieri è stata indagata l'intera costa campana ed ogni punto di campionamento è stato ubicato a circa 150 m dalla costa. I punti di prelievo sono stati raggiunti tramite imbarcazione a motore ed i campioni di sedimenti marino costieri sono stati prelevati mediante l'utilizzo di un carotiere a mano, adoperato da un operatore subacqueo abilitato, opportunamente chiuso da entrambe le estremità per evitare la perdita della frazione fine del sedimento. Sono stati eliminati preventivamente vegetazione, radici e quant'altro di ostacolo alle operazioni di campionamento e ciascun incremento è stato raccolto all'interno di un contenitore in acciaio da 5 L circa da cui, previa omogeneizzazione del contenuto, sono estratti i campioni di laboratorio di massa pari a circa 1 kg cadauno. Prima di mettere il campione di sedimento all'interno di barattoli in vetro è stata eliminata la maggiore quantità possibile di acqua, evitando il dilavamento della parte più fine del sedimento.

Per ogni prelievo di sedimento marino costiero sono state formate 2 aliquote:

- una da destinare alle misure di PCDD/PCDF e di DL-PCB;
- una di riserva/controllo.

Per la decontaminazione dei campionatori, avvenuta prima e dopo ogni fase di campionamento, per la rimozione dei materiali estranei, per il confezionamento dei campioni, per l'etichettatura e la compilazione della scheda di campionamento degli stessi con annessa documentazione fotografica e di quant'altro occorrente al fine di far giungere il campione in laboratorio secondo gli standard normativi, si fa riferimento a quanto detto per la *matrice suolo*.



Figura 2.22: Panoramica tipo del punto di campionamento



Figura 2.23: Campioni prelevati ed etichettati

Matrice: aria (fase gassosa e particolato solido)

Il campionamento dell'aria è stato effettuato al fine di determinare il contenuto di PCDD/PCDF e DL-PCB presenti nel particolato e nella fase gassosa.

Il dispositivo di campionamento ad alto volume è composto da un filtro con ritenzione certificata in fibra di vetro per la raccolta del particolato e da un supporto di adsorbimento dei PCDD/PCDF e DL-PCB costituito da schiuma di poliuretano per la fase gassosa.

Il campionamento dell'aria è stato protratto per 48 ore e per evitare di inficiare il campionamento del particolato, il campionamento è stato effettuato non prima di 24 ore dall'ultima pioggia.

Particolare cura è stata posta nell'evitare la vicinanza da fonti inquinanti rispetto al punto di campionamento, onde evitare l'aspirazione diretta di emissioni non miscelate con l'aria ambiente e lo scarico del sistema pompa-campionatore è stato collocato in modo tale da evitare il ricircolo dell'aria scaricata verso l'ingresso del campionatore stesso.

Nell'occasione, sono state rilevate anche le condizioni e i dati meteo iniziali e finali del punto di campionamento.

Per il confezionamento dei campioni, per l'etichettatura e la compilazione della scheda di campionamento degli stessi con annessa documentazione fotografica e di quant'altro occorrente al fine di far giungere il campione in laboratorio secondo gli standard normativi, si fa riferimento a quanto detto per la *matrice suolo*.



Figura 2.24: Panoramica tipo del punto di campionamento



Figura 2.25: Campioni prelevati ed etichettati

Matrice: prodotti agricoli

I campioni di prodotti agricoli sono stati asportati mediante attrezzi in acciaio inossidabile, quali coltello e forbici da giardino e per ogni campione sono state estratte due aliquote di almeno 1,5 kg cadauno.

In particolare i campioni sono stati ripuliti da eventuali corpi estranei presenti, quali radici, foglie, terreno, ecc. e ne è stata selezionata soltanto la parte edibile che, senza mai essere sciacquata, è stata riposta all'interno di sacchetti PE ad uso alimentare.

Per ogni prelievo di prodotto agricolo sono state formate 2 aliquote:

- una da destinare alle misure di PCDD/PCDF e di DL-PCB;
- una di riserva/controllo.

Si sottolinea che in corrispondenza dei campioni di prodotti agricoli prelevati è stato estratto anche un campione di suolo al fine di valutare una corrispondenza dei dati nei casi di superamento dei valori normativi.

Per la decontaminazione dei campionatori, avvenuta prima e dopo ogni fase di campionamento, per la fase di campionamento dei suoli, per la rimozione dei materiali estranei, per l'etichettatura e la compilazione della scheda di campionamento degli stessi con annessa documentazione fotografica e di quant'altro occorrente al fine di far giungere il campione in laboratorio secondo gli standard normativi, si fa riferimento a quanto detto per la *matrice suolo*.



Figura 2.26: Panoramica tipo del punto di campionamento



Figura 2.27: Prelievo cavolfiori

Matrice: ittiofauna

I campioni di ittiofauna sono stati prelevati mediante l'utilizzo di un elettrostorditore a corrente continua ed a medio-basso voltaggio.

Le specie ittiche prelevate sono state immediatamente sezionate in loco recuperando da esse il fegato ed il filetto, entrambi da sottoporre ad analisi chimiche, con l'ausilio di guanti in lattice monouso e di bisturi e forbici opportunamente sterilizzati. Ogni campione prelevato è stato pesato e successivamente imbustato in sacchetti PE ad uso alimentare e riposti in frigoriferi portatili.

Quelle prelevate nella II fase sono state sopresse per agonia immediatamente dopo la cattura e lasciate in un frigorifero portatile per essere trasportate al laboratorio. I relativi campioni da sottoporre ad analisi sono stati preparati in laboratorio.

Per ogni prelievo di ittiofauna sono state formate 2 aliquote:

- una da destinare alle misure di PCDD/PCDF e di DL-PCB;
- una di riserva/controllo.

Per la decontaminazione dei campionatori, avvenuta prima e dopo ogni fase di campionamento, per l'etichettatura e la compilazione della scheda di campionamento degli stessi con annessa documentazione fotografica e di quant'altro occorrente al fine di far giungere il campione in laboratorio secondo gli standard normativi, si fa riferimento a quanto detto per la *matrice suolo*.



Figura 2.28: Panoramica tipo del punto di campionamento



Figura 2.29: Tipo di specie ittica prelevata (anguilla)



Figura 2.30: Tipo di specie ittica prelevata (cefalo dorato)



Figura 2.31: Campioni prelevati ed etichettati

Matrice: materiali combust

I campioni dei residui di combustione dei rifiuti sono stati prelevati in almeno 5 punti della porzione superficiale del cumulo (entro i primi centimetri dalla superficie esposta). La metodologia e le attrezzature usate per il prelievo del campione sono state le stesse utilizzate per il campionamento del suolo con l'eccezione che è stata prelevata soltanto un'aliquota e che il campione composito prelevato è stato riposto tal quale in sacchetti PE ad uso alimentare senza alcun processo di quartatura. Per la decontaminazione dei campionatori, avvenuta prima e dopo ogni fase di campionamento, per la rimozione dei materiali estranei, per il confezionamento dei campioni, per l'etichettatura e la compilazione della scheda di campionamento degli stessi con annessa documentazione fotografica e di quant'altro occorrente al fine di far giungere il campione in laboratorio secondo gli standard normativi, si fa riferimento a quanto detto per la *matrice suolo*.



Figura 2.32: Prelievo del campione



Figura 2.33: Campione prelevato ed etichettato

Matrici ambientali di suolo, acque interne e sedimenti fluviali per la valutazione del rischio ecologico

I campioni di suolo, di acque interne superficiali, di acque interne sotterranee (pozzi) e di sedimenti fluviali sono stati eseguiti secondo le procedure già attuate per le stesse matrici campionate nel progetto "Emergenza Diossine nella Regione Campania" in accordo e condivisione con la Struttura tecnico scientifica del Dipartimento di Scienze e Tecnologie Avanzate dell'Università del Piemonte Orientale. Maggiori dettagli sono pertanto riportati nel *Capitolo 11*.



Figura 2.34: Panoramica tipo del punto di campionamento



Figura 2.35: Prelievo del campione



Figura 2.36: Panoramica tipo del punto di campionamento (acque interne superficiali e sedimenti)



Figura 2.37: Prelievo del campione di acque superficiali



Figura 2.38: Prelievo del campione di sedimenti con draga



Figura 2.39: Prelievo del campione di sedimenti



Figura 2.40: Panoramica tipo del punto di campionamento acque sotterranee - pozzo)



Figura 2.41: Prelievo del campione di acque sotterranee

L'indagine per la valutazione del rischio ecologico ha previsto anche una campagna di secondo livello sulla base dei risultati ottenuti dai test di primo livello sulle matrici campionate. Su alcune aree prescelte è stato effettuato il *bait-lamina test* prevedendo la posa in campo di una serie di *strip* (bacchette di plastica) contenenti sostanza organica, con un successivo recupero delle stesse dopo un periodo di

quattro settimane. In ogni area selezionata e già sottoposta a campionamenti di suolo, sono stati individuati quattro punti in cui si è effettuato il *bait-lamina test* inserendo in ognuno cinque *strip* così come di seguito illustrato.



Figura 2.42: Panoramica tipo del punto di campionamento



Figura 2.43: Stato dello strip utilizzato prima della collocazione nel suolo



Figura 2.44: Serie di strip inseriti nel suolo

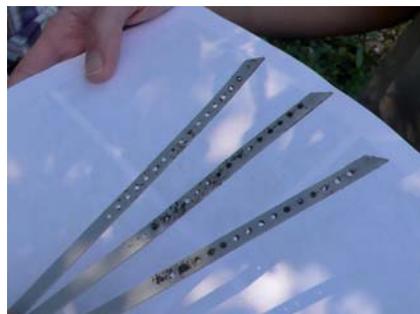


Figura 2.45: Stato delle strip all'atto del ritiro dopo 4 settimane

2.5.4 PRELEVAMENTO CAMPIONI DUPLICATI

Al fine di poter valutare gli effetti derivanti dalla variabilità introdotta dalle operazioni di campionamento, si è proceduto al campionamento in duplicato di una porzione dei punti di campionamento individuati. La duplicazione è stata eseguita per quanto possibile in condizioni di ripetibilità, sulla base dei punti di campionamento selezionati preliminarmente all'avvio delle operazioni di campionamento stesso.

Specificatamente si è proceduto alla duplicazione del 10% dei campioni, entro il numero massimo dei campioni previsti nel piano di campionamento, ripetendo le stesse operazioni di campionamento in punti posti ad alla distanza minima tecnicamente possibile dal punto originario. I punti su cui eseguire il campionamento in duplicato sono stati selezionati con estrazione casuale da parte di ISPRA.



Figura 2.46: Prelievo campione duplicato con sessola in acciaio



Figura 2.47: Prelievo campione duplicato con carotiere in acciaio

2.5.5 PROBLEMATICHE RISCONTRATE

Lo svolgimento delle attività in campo si è dimostrato particolarmente complesso ed inevitabilmente si sono riscontrate alcune problematiche di percorso, che qui di seguito vengono elencate:

- l'enorme estensione territoriale coinvolta, ha comportato un grande dispendio di energie e l'impiego di mezzi e personale con conoscenza del territorio, per lo svolgimento delle attività;
- l'individuazione cartografica di dettaglio di ogni punto di campionamento mediante l'utilizzo di foto satellitari e carte topografiche del territorio regionale di interesse, al fine di produrre minute atte a facilitarne lo spostamento in loco;
- tensioni sociali esistenti sul territorio, che hanno reso difficile e talvolta rischioso il semplice prelievo dei campioni;
- complesse/ difficili attività di mediazione per fronteggiare in alcuni casi una certa diffidenza da parte della popolazione locale alle attività di campo;
- semplice curiosità della popolazione con conseguenti pause all'attività;
- sorveglianza delle autovetture ed attrezzature in aree periferiche e disagiate;
- coinvolgimento delle Amministrazioni Comunali nei casi in cui si è dovuto accedere in aree private e/o di non libero accesso, richiedendo il supporto della locale Polizia Locale. In alcuni casi si è dovuto anche rimandare il campionamento in attesa della disponibilità del proprietario dell'area interessata;
- campionamenti in aree coltivate e/o appena seminate con una conseguente accortezza a non rovinare le colture e il seminato;
- campionamenti effettuati in zone adiacenti ad abbandoni incontrollati di rifiuti vari, discariche, insediamenti industriali e simili, con relative emissioni in atmosfera di odori acri e nauseabondi;
- campionamenti effettuati in periodi con alte temperature, le quali hanno inciso notevolmente sull'organismo del personale impegnato;
- lunghi periodi di condizioni meteorologiche avverse, le quali hanno comportato inevitabili ritardi sul normale andamento delle attività di campionamento.

Bibliografia

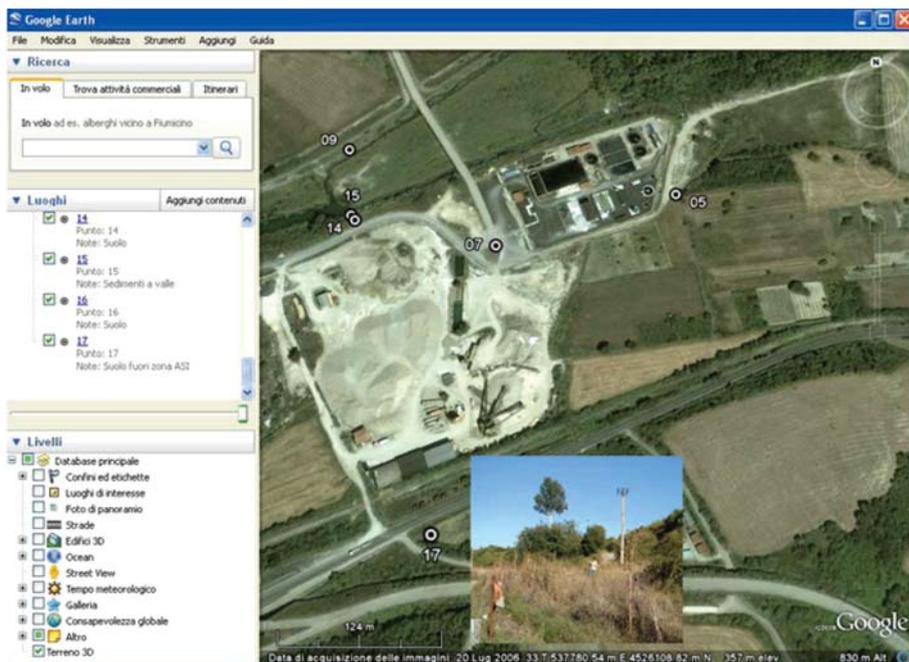
- AIR V., PLESS-MULLOLI T., SCHILLING B., PAEPKE O. [2003]. Environmental non-feed contributors to PCDD/PCDF in free-range allotment poultry eggs: many questions and some answers. *Organohalogen Compounds* 63, 126–129.
- AIR V., PLESS-MULLOLI T., SCHILLING B., PÄPKE O., FOSTER K. [2002]. Follow-up assessment of PCDD/PCDF in eggs from allotments in Newcastle upon Tyne, England. *Organohalogen Compounds* 57, 237–241.
- BERRY R.M., LUTHE C.E., VOSS R.H. [1993]. Ubiquitous nature of dioxins: A comparison of the dioxins content of common everyday materials with that of pulps and papers. *Environmental Science and Technology* 27, 1164–1168.
- BERDOWSKI J.J.M., BAAS J., BLOOS J.P.J., VISSCHEDIJK A.J.H., ZANDVELD P.Y.J. [1997] The European Atmospheric Emission Inventory for Heavy Metals and Persistent Organic Pollutants. Umweltforschungsplan des Bundesministers für Umwelt, Naturschutz und Reaktorsicherheit. Luftreinhaltung. Forschungsbericht 104 02 672/03. TNO, Apeldoorn, The Netherlands.
- BRAMBILLA G., DE FILIPPIS S.P., DI DOMENICO A. [2006]. Linee guida per la prevenzione della contaminazione da PXDD, PCDF, e sostanze diossina-simili in azienda agricola. ISTISAN 06/5. Istituto Superiore di Sanità, Roma [Italia].
- BUTZKAMM-ERKER R., MACH R.E. [1990]. Neuere Daten über Dioxingehalte in Klärschlämmen, Korrespondenz Abwasser 37 [2/1990], pp. 161–163.
- CARROLL W.F. Jr. [2001]. The relative contribution of wood and poly(vinyl chloride) to emissions of PCDD and PCDF from house fires. *Chemosphere* 45, 1173–1180.
- CAVALLO S. LUCIBELLI G. [2009] – Diossina: in Campania i controllo sugli allevamenti non si sono mai fermati. In Arpa Campania ambiente. 6 : 46
- Cook A., Kemm J. HIA [2002]. Report on proposal to substitute chopped tyres for some of the coal as fuel in a cement kiln. University of Birmingham, U.K. Disponibile all'indirizzo: <http://pcpoh.bham.ac.uk/publichealth/hiaru/files/webfiles/Rugby%20Cement.pdf>; ultima consultazione 18/10/05.
- CROSBY D.G., WONG A.S. [1997]. Environmental degradation of 2,3,7,8-tetrachlorodibenzo- p -dioxin (TCDD). *Science* 195, 1337–1338.
- DE FELIP E., DI DOMENICO A., FALLENI M., FERRI F., IACOVELLA N., MENALE G., TAFANI P., TOMMASINO G., TURRIO BALDASSARRI L. [1994]. Polychlorodibenzodioxin and polychlorodibenzofuran levels in dielectric fluids containing polychlorobiphenils. *Toxicology and Environmental Chemistry* 46, 239–260.
- DEFRA - Department for Environment, Food and Rural Affairs [2002]. Dioxins and dioxin-like PCBs in the UK environment. Consultation document. London: Defra Publications. Disponibile all'indirizzo: <http://www.scotland.gov.uk/library5/environment/dpcb.pdf>; ultima consultazione 01/06/10.
- DELIBERAZIONE N. 2235 DEL 21 DICEMBRE 2007. Approvazione del Piano di Sorveglianza sulla contaminazione da diossine in Campania – B.U.R.C n. 2 del 14/01/2008.
- DE ROSA C.T., BROWN D., DHARA R., GARRETT W., HANSEN H., HOLLER J., JONES D., JORDAN-IZAGUIRRE D., O'CONNOR R., POHL H., XINTARAS C. [1997]. Dioxin and dioxin-like compounds in soil, Part I: ATSDR interim policy guideline. Agency for Toxic Substances and Disease Registry. *Toxicology and Industrial Health* 13, 759–768.

- DI DOMENICO A., SILANO V., VIVIANO G., ZAPPONI G. [1980a]. Accidental release of 2,3,7,8-tetrachlorodibenzo-p-dioxin (TCDD) at Seveso, Italy:III. Monitoring of residual TCDD levels in reclaimed buildings. *Ecotoxicology and Environmental Safety* 4 (3) 321-326..
- DI DOMENICO A., SILANO V., VIVIANO G., ZAPPONI G. [1980b]. Accidental release of 2,3,7,8-tetrachlorodibenzo-p-dioxin (TCDD) at Seveso, Italy: IV. Vertical distribution of TCDD in soil. *Ecotoxicology and Environmental Safety* 4, 327–338.
- DILETTI G., CECCI R., DE MASSIS M.R., SCORTICHINI G., MIGLIORATI G. [2005]. A case of eggs contamination by PCDD/Fs in Italy: analytical levels and contamination source identification. *Organohalogen Compounds* 67, 1460–1461.
- DYKE P.H., STRATFORD J. [1998]. Updated inventory of PCB releases in the UK. *Organohalogen Compounds* 36, 365-368.
- EEA [EUROPEAN ENVIRONMENT AGENCY] [2001]. Towards sustainable agricultural waste management. Technical Report. Bristol. Disponibile all'indirizzo: <http://www.massbalance.org/projects/summaries/Reports/Towards%20Use%20of%20agricultural%20waste.pdf>; ultima consultazione 18/10/05.
- EMEP/CORINAIR Guidebook 2005 http://www.eea.europa.eu/publications/EMEP-CORINAIR5/Sources_of_PCB_emissions.pdf.
- EUROPEAN COMMISSION [2000]. Opinion of the SCF on the Risk Assessment of dioxins and dioxin-like PCBs in food. Adopted on 22 November 2000.
- FIELDER H. [1999] Compilation of EU Dioxin and Health- Task 2- Environmental Level - Report produced for European Commission DG Environment UK Department of the Environment, Transport and the Regions (DETR) Air V., Pless-Mulloli T., Schilling B., Paepke O. [2003]. *ORGANOHALOGEN COMPOUNDS* 63, 126–129
- GEERING W.A., PENRITH M.L., NYAKAHUMA D. [2001]. Manual on procedures for disease eradication by stamping out. *FAO Animal Health Manual* 12.
- HEALY W.B. [1968]. Ingestion of soil by dairy cows. *New Zealand Journal of Agricultural Research* 11, 487–499.
- HORN A.L., DÜRING R.A., GÄTH S. [2003]. Comparison of decision support systems for an optimised application of compost and sewage on agricultural land based on heavy metal accumulation in soil. *The Science of the Total Environment* 311, 35–48.
- HUWE J.K., DAVISON K., FEIL V.J., LARSEN G., LORENTZSEN M., ZAYLSKIEY R., TIERNANZ T.O. [2004]. Levels of polychlorinated dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans in cattle raised at agricultural research facilities across the USA and the influence of pentachlorophenol-treated wood. *Food Additives and Contaminants* 21 (2) 182–194.
- HYÖTYLÄINEN T., HARTONEN K. [2002]. Determination of brominated flame retardants in environmental samples. *Trends in Analytical Chemistry*, 21, 13–30.
- IARC [1997]. Polychlorinated dibenzo-*para*-dioxins and polychlorinated dibenzofurans. *Monographs on the Evaluation of Carcinogenic Risks to Humans* 69, International Agency for Research on Cancer, World Health Organization (Lyon).
- ISPRA (EX APAT) [2006] Diossine Furani e PCB.
- MINIERO R., DE FELIP E., FERRI F., DI DOMENICO A. [2001]. An overview of TCDD half-life in mammals and its correlation to body weight. *Chemosphere* 43 (4-7), 839–844.

- MÖRNER J., BOS R., FREDRIX M. [2002]. Reducing and eliminating the use of persistent organic pesticides. Guidance on alternative strategies for sustainable pest and vector management. Geneva: IOMC Inter organization programme for the sound management of chemicals. Disponibile all'indirizzo: <http://www.chem.unep.ch/pops/pdf/redelipops/redelipops.pdf>; ultima consultazione: 01/06/10.
- NATO/CCMS [1988]. International toxicity equivalency factor [I-TEF] method of risk assessment for complex mixtures of dioxins and related compounds. Report Number 176, Committee on the Challenges of Modern Society, North Atlantic Treaty Organization.
- RAPPE C. [1994]. Dioxin patterns and sources Identification. Fresenius Journal of Analytical Chemistry 348, 63–75.
- ROGERS H.R. [1996]. Sources behaviour and fate of organic contaminants during sewage treatment and in sewage skudges, The Science of the total Environment 185, [1-3] 3–26.
- SCHULZ D. [1993]. PCDD/PCDF- German policy and measures to protect man and the environment, Chemosphere 27 [1-3] 501–507.
- STEPHENS R.D., PETREAS M.X., HAYWARD D.G. [1995]. Biotranfer and Bioaccumulation of Dioxins and Furans from soil: chickens as a model for foraging animals. The Science of the Total Environment 175, 253–273.
- THOMAS G.O., SWEETMAN A.J., PARKER C.A., KREIBICH H., JONES K.C. [1998]. Developmental validation of methods for the trace determination of PCBs in biological matrices. Chemosphere 36, 2447–2459.
- UNECE [1998]. Protocol to the 1979 Convention on Long-Range Transboundary Air Pollution on Persistent Organic Pollutants. ECE/EB.AIR/60, United Nations Economic and Social Council, Economic Commission for Europe. Disponibile all'indirizzo: www.unece.org; ultima consultazione 31/05/10.
- UNEP [2003]. Global Report 2003. Regionally Based Assessment of Persistent Toxic Substances. United Nations Environment Program Chemicals, Geneva, Switzerland.
- UNEP [2001]. Persistent Organic Pollutants. United Nations Environment Programme. Disponibile all'indirizzo: www.chem.unep.ch/pops/; ultima consultazione 31/05/10.
- US EPA [1995]. A guide to the biosolids risk assessments for the EPA Part 503 Rule. (EPA/832/B-93/005). U.S. E.P.A. Office of Wastewater Management. Washington, DC. Disponibile all'indirizzo: <http://www.epa.gov/owm/mtb/biosolids/503rule/>; ultima consultazione 18/10/05.
- US EPA [2003]. Exposure and Human Health Reassessment of 2,3,7,8-Tetrachlorodibenzo-*p*-Dioxin (TCDD) and Related Compounds. EPA/600/P-00/001Cb. Exposure Assessment and Risk Characterization Group National Center for Environmental Assessment - Washington Office of Research and Development U.S. Environmental Protection Agency Washington, DC.
- US EPA [2006]. An inventory of sources and environmental releases of dioxin-like compounds in the United States for the years 1987, 1995, and 2000. EPA/600/P-03/002F. National Center for Environmental Assessment - Office of Research and Development U.S. Environmental Protection Agency Washington, DC.
- 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. TOXIC EQUIVALENCY FACTORS (TEFs) FOR PCBs, PCDDs, PCDFs FOR HUMANS AND WILDLIFE [1998]. *Environmental Health and Perspectives* 106, 775-792.

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. *Toxicol Sciences* 93 (2) 223-241.



BASE DATI

Coordinamento: **M. PELEGGI**

ISPR - Dipartimento Tutela delle Acque Interne e Marine

3.1 FASE 1 - GENERAZIONE BASE DATI

Le attività informatiche inerenti la fase del progetto nel periodo 2004-2006 hanno avuto come obiettivo la definizione dell'architettura del database con l'archiviazione delle schede di campionamento e dei rapporti di prova per le matrici indagate (vedi *Capitolo 4* per l'esposizione delle attività), la generazione della cartografia e la pubblicazione in ambiente WEB per la consultazione dei dati sia in formato alfanumerico che cartografico (WEBGIS).

3.2 FASE 2 - DA MOBILE A DESKTOP A WEBGIS

Come definito nel *Capitolo 1* [§ 1.3.1], per la scelta dei punti di campionamento e sulla base dei criteri adottati per la campagna d'indagine 2008-2009, sono stati effettuati dei sopralluoghi in campo. In fase di sopralluogo le informazioni sono state acquisite utilizzando la piattaforma mobile ESRI® ArcPad™ per la gestione della cartografia, ottimizzata con utilizzo di "tasselli" di ortofoto in formato ERDAS ECW JPEG 2000, e con l'utilizzo di files shape di base (strade, idrografia, toponimi, siti industriali, zone ASI). Questi erano stati precedentemente predisposti per una migliore localizzazione della zona d'indagine. I rilevamenti in campo hanno permesso la generazione di files shape "ad hoc" con i punti di campionamento per gli incendi, siti industriali, zone ASI e sedimenti. Le informazioni acquisite sono state elaborate in ambiente desktop per la produzione della documentazione, da consegnare alle squadre che hanno effettuato il campionamento, e per le successive elaborazioni necessari per la pubblicazione dei dati in ambiente WEBGIS. Tutta la cartografia utilizzata, prodotta e distribuita è con proiezione UTM FUSO 33 e DATUM WGS84.



Figura 3.1: Attività di georeferenziazione – Flusso dati

In ambiente desktop è stato utilizzato il DB MS-ACCESS per la gestione dei dati alfanumerici e la piattaforma ESRI® ArcGIS™ per la cartografia; la documentazione utilizzata in fase di campionamento dalle squadre è stata predisposta nel formato KML (Google Earth).

In ambito desktop sono state effettuate le operazioni di caricamento dalla schede di campionamento, l'unione dei data base restituiti dai laboratori ARPA con i risultati delle prove di laboratorio, la realizzazione del data base finale, l'elaborazione dei dati in formato alfanumerico, le elaborazioni geostatistiche (Surfer® 8), l'utilizzo di software per la modellistica (ChemCAN) e la generazione dei layers cartografici per la pubblicazione in ambiente WebGIS. Il server WEBGIS utilizza ORACLE® per il data base e TimeMAP™ come server WebGIS.

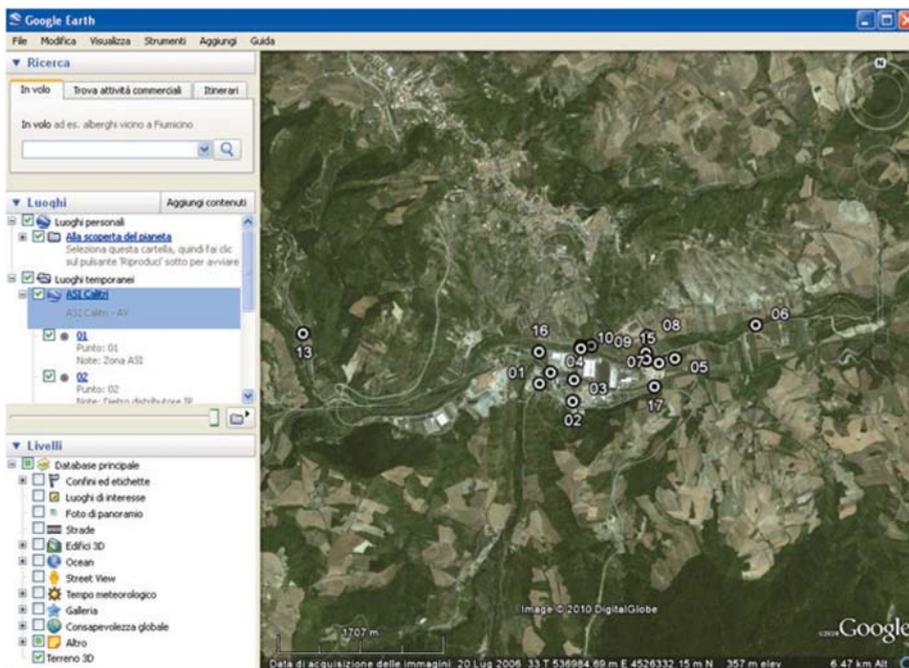


Figura 3.2: Rappresentazione di "punti di campionamento" in ambiente Google Earth

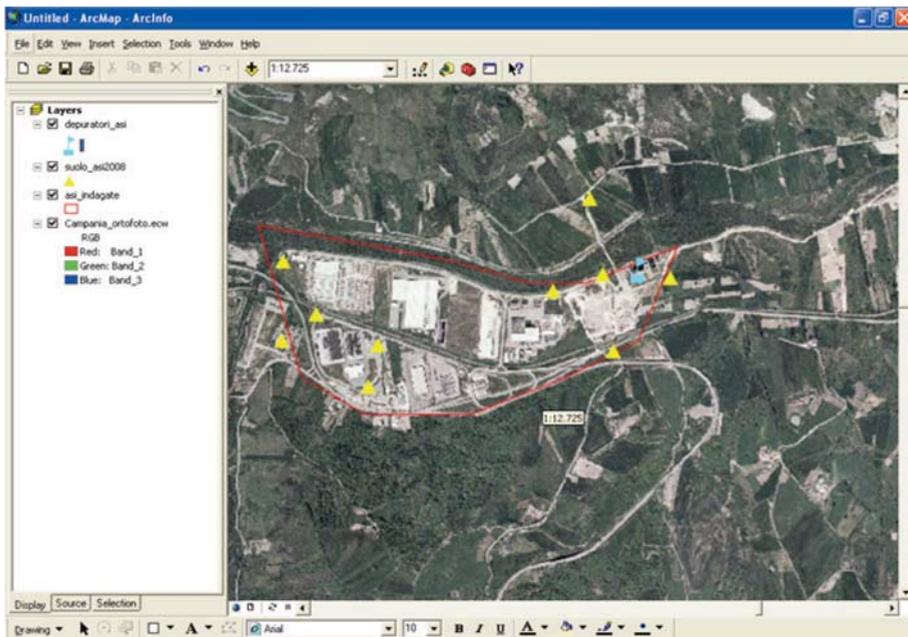


Figura 3.3: Elaborazione desktop in ambiente ArcMap eseguita in seguito a sopralluogo effettuato in campo.

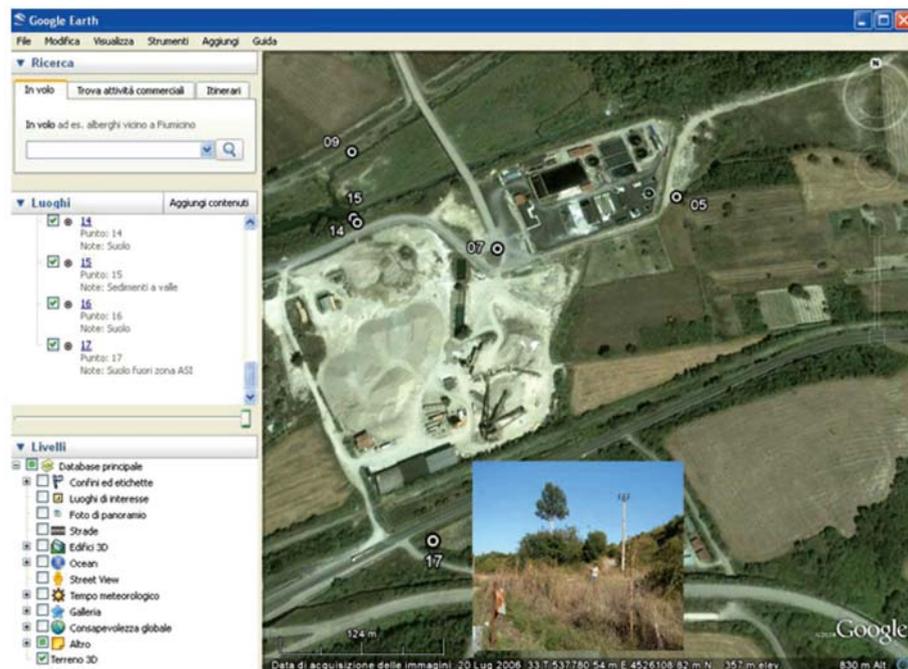


Figura 3.4: Vista fotografica di uno dei punti di campionamento in ambiente Google Earth

3.2.2 GESTIONE DELLA REGISTRAZIONE

Dopo la presa in carico da parte di AMB-LAB dei campioni, gli stessi sono stati registrati, catalogati e collocati nell'apposito magazzino di archiviazione.

L'applicativo di registrazione permette l'inserimento dei dati presenti sulla scheda di campionamento, del progressivo identificativo del campione e l'assegnazione del laboratorio ARPA a cui sarà spedita l'aliquota per le analisi di laboratorio.

3.2.3 GESTIONE RISULTATI DELLE MISURE ANALITICHE PER CAMPIONE E PER SINGOLO CONGENERE.

Per la gestione ed archiviazione dei risultati sono stati realizzati due applicativi. Il primo spedito ad ogni singolo laboratorio ARPA per la raccolta dei risultati; il secondo con le informazioni dell'intero insieme di campioni e delle elaborazioni relative (concentrazioni totali, medie...).

L'applicativo per la raccolta dei risultati dalle singole ARPA, consente di registrare per il singolo campione le concentrazioni di PCDD, PCDF e quelle di DL-PCB, NDL-PCB per congenere.

La procedura permette l'inserimento per singolo congenere dei:

- valori di LOQ (Limit of Quantification) strumentale;
 - valori del "bianco" procedurale;
 - valori del "materiale di riferimento";
 - risultati analitici per singolo "campione" compresa l'incertezza e recupero.
- Inoltre, è possibile registrare le informazioni relative al "carrello" ovvero il legame tra il "bianco", "materiale di riferimento" e i "campioni" che formano l'insieme sottoposto nello stessa corsa strumentale di misura.

I database ricevuti dalle ARPA sono stati valutati singolarmente per verificarne le unità di misura utilizzate e i valori del recupero; in alcuni casi si è proceduto ad una verifica con i rapporti di prova cartacei per assicurarsi della rispondenza dei valori immessi con quelli effettivamente misurati. I dati così ottenuti sono stati organizzati in un'unica tabella complessiva.

3.2.4 CONSULTAZIONE

Si è inoltre realizzata una maschera per la ricerca per ciascun campione della relativa scheda di campionamento e dei risultati analitici (*figura 3.6*).

- ricerca per:
 - provincia;
 - tipologia di sito;
- consultazione:
 - scheda selezionata (*figura 3.7*);
 - analisi dei risultati di ogni campione ripartiti sia per singolo congenere che come totale con le relative elaborazioni (*figura 3.8*).
 - granulometria (*figura 3.9*).

ISPRA - Emergenza Diossina Regione Campania
Campionamento - Il fase

Scheda	Esposizione	PCDD/F (medium/medio/kg)	PCB (massato) mg/kg
354 - FIADDALORI		0,00112554	0,001276
357 - FIADDALORI	AREA ALLE SPALLE DEL FIORIFICIO FIATALURU		0,14
358 - FIADDALORI	TRAVESSO CEHENTIR SU VIA APPIA	0,00119203	0,005444
359 - CASERTA	TRAVESSO DI VIA APPIA		0,14

Schede per provincia

CE (209)
NA (151)
AV (94)
SA (137)

Totale schede: 611

Schede per sito

** CASUALE STRATIFICATO ** -
 IMPIANTO ** AGC FLAT GLASS (SA) ** -
 DIPARTITO ** BETON CAMPANIA (CE) ** -
 IMPIANTO ** CEMENTI ARIANO (AV) ** - CONTRADA HALVIZZANO DI SOTTO
 IMPIANTO ** CEHENTIR (CE) ** - VIA DEL OLIVETO
 IMPIANTO ** CENTRALE TURBOGAS (NA) ** -
 DIPARTITO ** CENTRO ENERGIA TERMOELETTRICA CENTRALE TERMOELETTRICA CICLO COMBINATO (CE) ** - ZONA ASI AVERSA NORD
 IMPIANTO ** ECOMAT (CE) ** - ZONA ASI

Aggiungi nuova scheda suolo

Figura 3.6: Consultazione desktop di schede di campionamento

ISPRA - Emergenza Diossina Regione Campania Campionamento - Il fase

Di. Preleva: 29/07/2008 Ora preleva: 17.15 Preleva effettuato (S/N)
 ID: APATAV005LH0SD004626 Duplicato (S/N)
 Strategia campionamento: Ragonato SENZA VENTO
 1-PCDD / 2-PCB PCDD NLab: 367 Squadra: CAM
 Di. Spedizione: 29/09/2008 ARPA: PUGLIA

Uso del suolo: Agricolo

Senza vento preval: 10H 15H Altro: CIRCA 300 MT
 Di vento preval: 5H 10H 15H Sopravento
 Altro:

Comune: ARIANO IRPINO
 Toponimo: CONTRADA CAMPO REALE
 Sito: IMPIANTO ** CEMENTI ARIANO (AV) ** - CONTRADA MALVIZZANO DI SOTTO

Descrizione area di campionamento:
 Note area campionamento:

Strumento di campionamento: TRIVELLA MANUALE
 Tipo campionamento: Profondo (0-40 cm)
 Altro strumento:

Metri	Quota [s.l.m.]	Coord. X [long]	Coord. Y [lat]
PUNTO A	393	506455	4563534
PUNTO C	0	0	0
PUNTO AS	0	0	0
PUNTO AD	0	0	0
PUNTO BS	393	506458	4563533
PUNTO DB	393	506457	4563531

Colore: MARRONE GRIGIO
 Altro:

Note:

Analisi: PCDD/F (el medium): 0,00119203 Dato sotto soglia:
 PCB Massato conlog: 0,005444 Dato con attenzione:
 Dato con superamento:

Figura 3.7: Scheda anagrafica di un singolo punto di campionamento

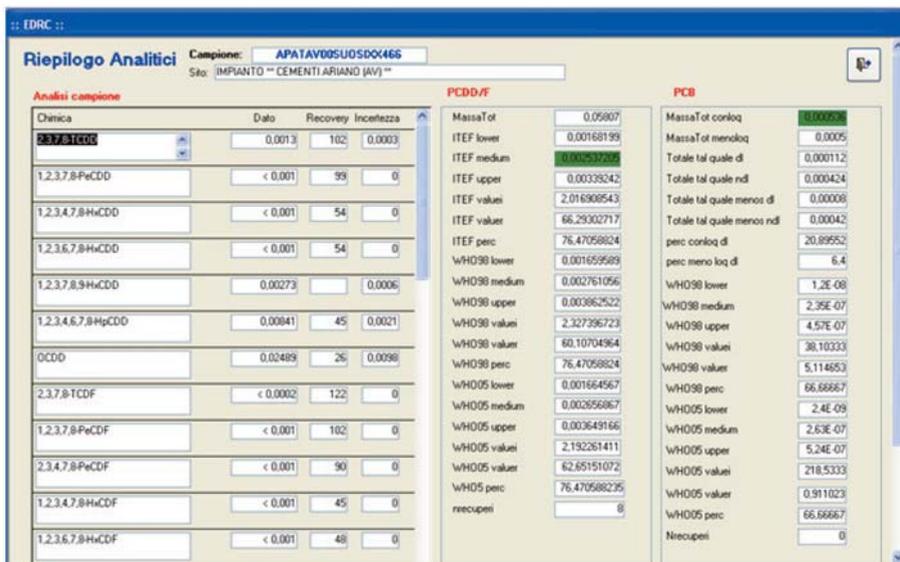


Figura 3.8: Scheda analitica di un singolo punto di campionamento

3.2.5 MISURE DI GRANULOMETRIA

L'applicativo permette di gestire le informazioni collegate alla setacciatura del campione ed ai risultati ottenuti dalle misure al granulometro laser, restituendo le frazioni in percentuali di peso secondo la scala riportata nella figura 3.9., dove viene riportato anche l'identificativo per la rintracciabilità del campione nel deposito del Servizio di Metrologia Ambientale dell'ISPRA.

Tabella 3.1: granulometria

Scheletro	Frazione $X > 2\text{mm}$
Sabbia grossolana	Frazione $2\text{mm} > X > 90\text{micron}$
Sabbia fina	Frazione $90\text{micron} > X > 50\text{micron}$
Limo e argilla	Frazione $X < 50\text{micron}$

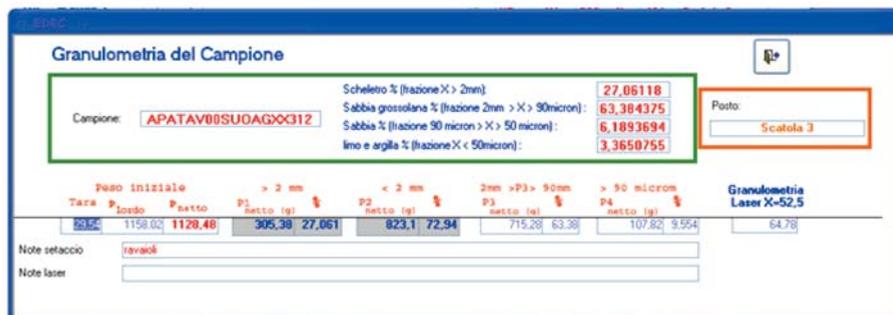


Figura 3.9: Scheda granulometrica di un singolo punto di campionamento

3.3 WEBGIS

Tutte le elaborazioni alfanumeriche e cartografiche sono raggiungibili all'indirizzo:

<http://emergenzadiossina.apat.it>

Il progetto WEBGIS ha due livelli di accesso, un livello "visitatore" e un livello "esperto". I dati pubblicati si differenziano per il maggior dettaglio di approfondimento. Inviando una e-mail all'indirizzo progettodiossine@isprambiente.it, dichiarando le tipologia di accesso necessario è possibile ricevere gli estremi di accredito.

È possibile la consultazione dei dati effettuando ricerche sia utilizzando interrogazioni alfanumeriche sia eseguendo ricerche spaziali in ambiente GIS.

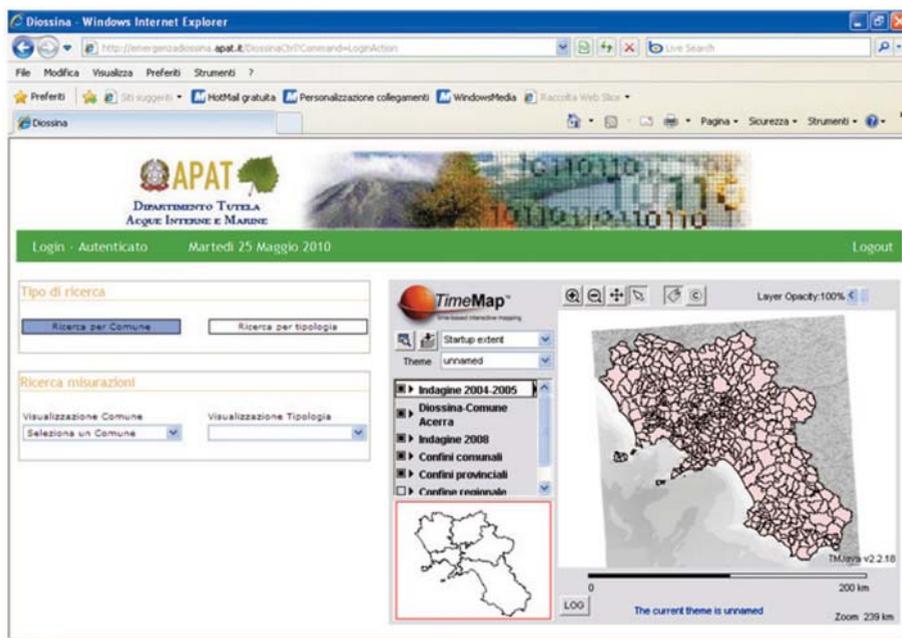


Figura 3.10: Homepage del sito web EMERGENZA DIOSSINA

Tutti i loghi e i marchi contenuti in questo capitolo sono di proprietà dei loro legittimi proprietari



I FASE: SINTESI

Coordinamento: **C. OTTAVI**¹, **M. INSOLVIBILE**¹, **F. PASCARELLA**²

¹ ISPRA - Dipartimento Tutela delle Acque Interne e Marine

² ISPRA - Dipartimento Difesa del Suolo

4.1 PREMESSA

C. OTTAVI

ISPRA - Dipartimento Tutela delle Acque Interne e Marine

Come visto nel *Capitolo 1* [cfr. § 1.1], il Ministero dell'Ambiente e della Tutela del Territorio, per far fronte alle problematiche poste dalla presenza di *diossine* sul territorio campano, attivò l'APAT (oggi ISPRA) mediante il Decreto Legge n. 192 del 24 luglio 2003, convertito con modificazioni dalla Legge n. 268 del 24 Settembre 2003.

La prima fase di ricognizione ambientale, svolta dal mese di agosto 2004 al mese di dicembre 2005, fu finalizzata ai seguenti obiettivi:

- delineare un quadro generale della *contaminazione diffusa* di tutta la regione Campania, per quanto attiene alle principali matrici ambientali (suolo, sedimenti, acqua ed aria), non significativamente condizionato da situazioni locali/puntuali, al fine di individuare contesti nei quali condurre prioritariamente gli approfondimenti successivi;
- identificare le CZC nelle matrici ambientali della regione, con lo scopo di individuare *valori di riferimento* con cui confrontare i risultati delle analisi che si sono effettuate nella seconda fase delle attività.

Come detto, per assicurare il raggiungimento degli obiettivi previsti, l'APAT (oggi ISPRA) predispose una struttura composta da:

- un gruppo tecnico interno, con il compito di definire le strategie di intervento e di seguire l'avanzamento delle diverse attività previste;
- una struttura propriamente operativa, costituita a Caserta, con lo scopo di seguire le attività in campo ed assicurare i dovuti rapporti istituzionali (Regione, Prefetture, ASL);
- una Segreteria Scientifica costituita da docenti universitari, ricercatori, esperti dell'ISPRA e di altri Istituti Scientifici Nazionali, con il compito di valutare i risultati conseguiti e di fornire gli indirizzi programmatici per il proseguimento delle attività stesse.

4.2 METODOLOGIA E APPROCCIO ALL'ANALISI

M. INSOLVIBILE

ISPRA - Dipartimento Tutela delle Acque Interne e Marine

Verso la fine dell'estate 2004, l'ISPRA ha avviato un'indagine preliminare¹ consistente in un'attività di campionamento e analisi delle principali matrici ambientali – suolo, sedimenti (corpi idrici interni e marino-costieri), aria e acque – sull'intero territorio della Regione Campania, avente come obiettivo primario la definizione di

¹ Le attività in campo sono iniziate in data 13 Agosto 2004 e sono state portate a termine in data 15 Dicembre 2005.

un quadro generale della contaminazione e quindi una stima dei livelli della contaminazione di fondo di PCDD/PCDF e DL-PCB correlati ai diversi usi del territorio. Le attività di campionamento e la successiva esecuzione delle prove di laboratorio furono affidate ad una associazione temporanea di imprese composte da SGS Italia [Capogruppo], SGS Belgium, Natura s.r.l. e Gaeta s.r.l., a seguito dell'espletamento di un bando di gara europeo, bandito nel mese di marzo 2004. In particolare le attività di campionamento sono state eseguite dal personale tecnico della suddetta ATI, con la supervisione tecnico-operativa del personale ISPRA della Struttura Tecnica Operativa per la Regione Campania – ufficio di Caserta.

Ciascun campione è stato sottoposto all'analisi degli inquinanti PCDD (policlorodibenzodiossine), PCDF (policlorodibenzofurani) DL-PCB (policlorobifenili diossinasi- simili), i cui congeneri sono riportati nel *Capitolo 2* [cfr. *Tabella 2.1*]; la determinazione delle concentrazioni dei congeneri di PCDD/PCDF e DL-PCB è stata effettuata mediante gas cromatografia accoppiata alla spettrometria di massa ad alta risoluzione.

Le attività hanno comportato il prelievo di 784 campioni delle diverse matrici ambientali (suolo, acqua fluviale e lacustre, sedimenti fluviali e lacustri, aria, sedimenti marino-costieri) e hanno interessato tutte le Province della regione Campania (Avellino, Benevento, Caserta, Napoli, Salerno), coprendo così un territorio di circa 13.595 km².

Per quanto riguarda le *modalità* di campionamento si rimanda al *Capitolo 2* [§ 2.5] del presente rapporto.

4.3 PROTOCOLLI DI GARANZIA DELLA QUALITÀ DEI DATI E CONTROANALISI

M. INSOLVIBILE

ISPRA - Dipartimento Tutela delle Acque Interne e Marine

Le attività di campionamento, trasporto, trattamento campioni e analisi di laboratorio sono state svolte in accordo con il *Piano operativo della qualità*, redatto dall'ATI aggiudicataria dell'appalto e approvato da ISPRA, che descrive le procedure utilizzate in tutte le fasi del progetto, dalla pianificazione alla presentazione dei risultati.

Nel *Piano operativo della qualità* si descrivono:

- la gestione del progetto (figure di riferimento, obiettivi, ecc.);
- le procedure di campionamento (modalità di prelievo, gestione e trasporto dei campioni);
- le procedure di analisi;
- Le modalità di validazione e presentazione dei dati.

A completamento del programma, è stato eseguito un sopralluogo presso il laboratorio SGS BELGIUM NV di Anversa, nel quale sono state effettuate le determinazioni analitiche, per la verifica della rispondenza tra i controlli di qualità effettuati e quelli previsti dalle procedure operative standardizzate (*Standard Operating Procedures*).

Nel corso della visita è stata acquisita copia della documentazione relativa alle analisi dei campioni di controllo (surrogati, standard interni, bianchi del metodo, campioni di controllo di laboratorio), ai risultati delle verifiche dei tempi di ritenzione e al recupero degli standard di estrazione.

4.4 TRATTAMENTO DEI DATI

M. GUERRA¹, M. INSOLVIBILE², F. ZAMPETTI¹

¹ ISPRA - Dipartimento Difesa del Suolo

² ISPRA - Dipartimento Tutela delle Acque Interne e Marine

Durante la riunione del 2 agosto 2005 tenutasi presso la Direzione Qualità della Vita del Ministero dell'Ambiente e della Tutela del Territorio, alla quale hanno partecipato i rappresentanti del Ministero e di ISPRA, ISS, ICRAM e ARPAC (le cui conclusioni sono state riportate nel verbale della Conferenza dei Servizi decisoria del sito di interesse nazionale Litorale Domizio Flegreo e Agro Aversano del 11 ottobre 2005) si è deciso, relativamente alla presentazione dei dati, quanto di seguito riportato.

La concentrazione di tossicità equivalente (TEQ) dei congeneri PCDD/PCDF e DL-PCB è stata calcolata mediante i fattori di tossicità equivalente (TEF) definiti dalla convenzione internazionale del 1998 (WHO98-TEF) [Van den Berg *et al.* 1998], secondo la relazione di seguito riportata:

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

dove C_i e TEF sono, rispettivamente, la concentrazione e il fattore di tossicità equivalente del singolo congenere.

Qualora per uno o più congeneri la concentrazione C_i sia risultata inferiore (*non detected*, n.d.) ai limiti di quantificazione (*limit of quantification*, abbreviato nel seguito come LOQ), nella presentazione dei risultati complessivi è stato adottato il seguente criterio:

- per il calcolo del "limite superiore" (upperbound), si è posto il contributo al TEF di ogni congenere non quantificato come uguale alla soglia di determinazione
- per il calcolo del "limite inferiore" (lowerbound), si è posto il contributo al TEF di ogni congenere non quantificato come uguale a zero
- per il calcolo del "valore intermedio" (mediumbound), si è posto il contributo al TEF di ogni congenere non quantificato come uguale alla metà della soglia di quantificazione.

Nella presente trattazione alle concentrazioni non rilevate, n.d. (*not detected*), è stato attribuito un valore pari al limite di quantificazione LOQ (*Limit of Quantification*); si tratta di una scelta cautelativa che evita la sottostima delle concentrazioni rilevate. Si è posto quindi per PCDD/PCDF ngWHO98-TEQ/kg n.d. = LOQ; per DL-PCB ng/kg s.s. n.d. = LOQ.

La distribuzione delle concentrazioni dei congeneri di PCDD/PCDF, DL-PCB è presentata facendo ricorso ai *box plot* (diagrammi a scatola), dato che le stesse sono risultate prevalentemente basse, con pochi campioni presenti a concentrazione elevate. Il diagramma a scatola è una rappresentazione grafica utilizzata per descrivere la distribuzione di un campione tramite semplici indici di dispersione e di posizione e consente di riassumere visivamente dati importanti di una distribuzione di valori.

A titolo esplicativo nella figura seguente [Figura 4. 1] viene mostrato un esempio di box plot: i lati superiore ed inferiore del rettangolo rappresentano rispettiva-

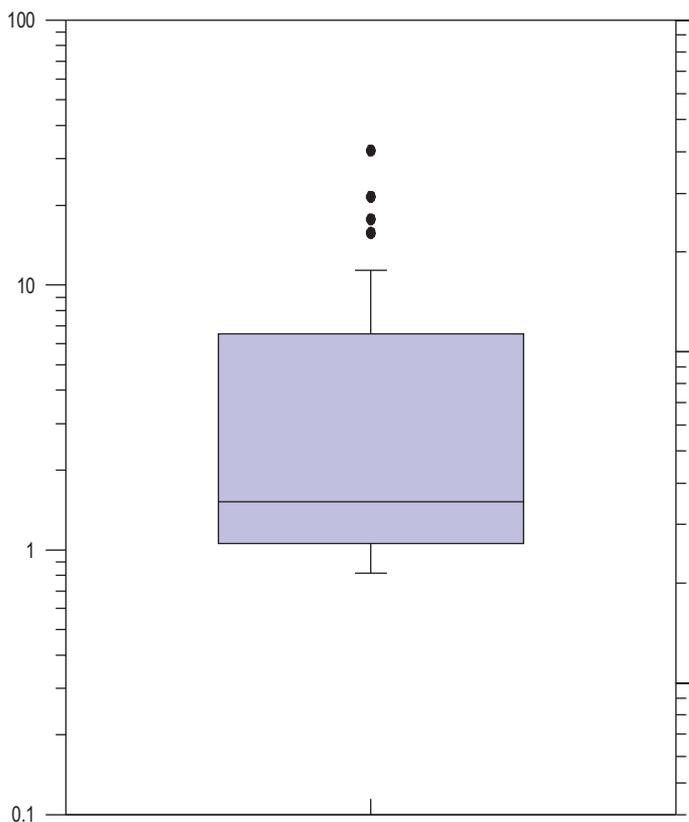


Figura 4.1 Esempio di box plot con illustrazione dei punti "outliers".

mente il 75° e 25° percentile, mentre la linea all'interno rappresenta la mediana (50° percentile). Le estremità delle linee verticali rappresentano lo scostamento dei valori estremi 10° e 90° percentile, mentre i cerchi neri pieni costituiscono gli "outliers" ossia valori anomali e aberranti in un insieme di osservazioni.

4.5 MATRICE SUOLO

M. GUERRA¹, M. INSOLVIBILE², F. ZAMPETTI¹

ISPRA - Dipartimento Difesa del Suolo

ISPRA - Dipartimento Tutela delle Acque Interne e Marine

4.5.1 UBICAZIONE DEI PUNTI DI CAMPIONAMENTO

Durante la prima fase di indagine ambientale per la matrice suolo sono stati eseguiti 269 campionamenti di cui 69 di controllo, la cui ubicazione è riportata nella *Figura 4.2*.

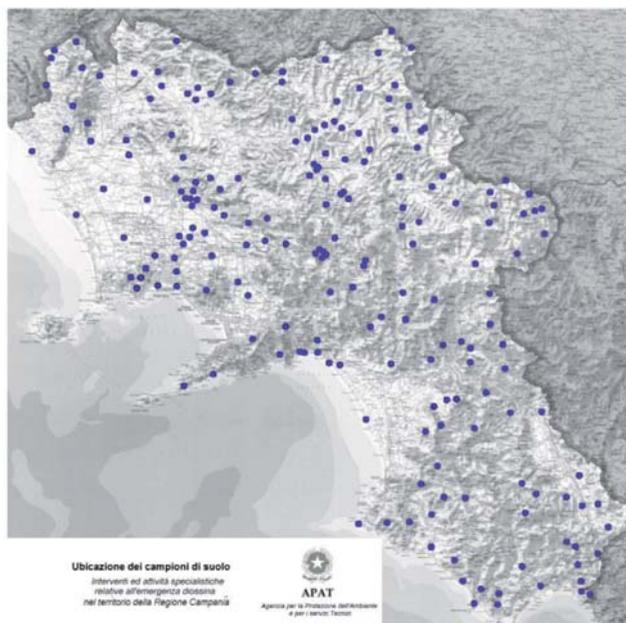


Figura 4.2: Ubicazione dei punti di campionamento del suolo.

La scelta del numero e dell'ubicazione dei campioni di suolo da prelevare si è basata sulla tipologia di utilizzo del suolo (Agricolo, Boschivo, Urbano e Libero) secondo la classificazione stabilita dalla banca dati Corine Land Cover (2000) e sulla suddivisione del territorio in funzione dei limiti amministrativi delle 5 province campane.

Per rispettare gli obiettivi della campagna (verificare la presenza di diossine, furani, e DL-PCB sull'intero territorio campano ed individuare le concentrazioni tipiche di tali inquinanti nelle matrici ambientali), sono state selezionate aree di campionamento non interessate da potenziali sorgenti puntuali di contaminazione mediante la verifica delle seguenti condizioni:

- distanza di almeno 200 m da strade statali, autostrade e ferrovie, 100 m da strade rurali, 50 m da recinzioni (di legno o metalliche) trattate con vernici, 100 m da edifici e costruzioni (sia abitati che non);
- assenza di rifiuti nelle vicinanze;
- assenza di materiale di riporto recente;
- evitare aree ubicate sottovento rispetto a camini di emissione (es. centrali elettriche a carbone, camini di impianti industriali, ecc...);

Per informazioni sulle modalità di campionamento si rimanda al *Capitolo 2* [cfr. § 2.5].

Dal campione di suolo omogeneizzato sono state formate le aliquote per le seguenti determinazioni:

- analisi chimiche;
- analisi granulometriche.

4.5.2 PROVE DI LABORATORIO

Analisi chimiche

Le analisi sui campioni di suolo sono state condotte sulla frazione passante al vaglio di 2 mm, alle quali sono stati riferiti anche i risultati analitici.

Di seguito, *Tabella 4.1*, si riportano gli analiti e i metodi utilizzati per le determinazioni:

Tabella 4.1: Metodi utilizzati per le determinazioni analitiche.

ANALITA	METODO
TOC	Metodo VII 3 D.M. 13.09.99
DL-PCB	ECO/AV/IAC/O15 - 108 basato su EPA 1668
PCDD/PCDF	ECO/AV/IAC/O12 basato su EPA 1613
Sostanza secca (res. 105 °C)	Metodo II. 2 D.M. 13.09.99

Analisi granulometriche

Le analisi per la determinazione della granulometria è consistita nella determinazione della distribuzione granulometrica di un campione di terreno trattato al setaccio ASTM n° 200, secondo la normativa ASTM D 422 - 63 (90) [Standard Test Method for Particle - Size Analysis of Soil].

Il materiale è stato classificato secondo la normativa ASTM 2487-93 in:

Ghiaia	frazione > 5.000 µm
Sabbia grossolana	frazione compresa tra 5.000 µm e 2.000 µm
Sabbia media	frazione compresa tra 2.000 µm e 500 µm
Sabbia fine	frazione compresa tra 500 µm e 75 µm
Argilla/limi	frazione < 75 µm

4.5.3 RIFERIMENTI NORMATIVI

Le concentrazioni limite accettabili di contaminanti nel suolo e nel sottosuolo erano definite dal D.M. 471/99 "Regolamento recante criteri, procedure e modalità per la messa in sicurezza, la bonifica e il ripristino ambientale dei siti inquinati, ai sensi dell'articolo 17 del decreto legislativo 5 febbraio 1997, n. 22, e successive modificazioni e integrazioni.", ormai abrogato dal D.Lgs. 152/06 e s.m.i. "Norme in materia ambientale" (tabella 1 dell'allegato 5). In particolare, il limite di colonna A per la sommatoria PCDD/PCDF è rimasto invariato, mentre il limite relativo ai PCB definito dal 152/06 risulta meno restrittivo rispetto al riferimento del D.M. 471/99, come rappresentato nella *Tabella 4.2*.

Tabella 4.2: Confronto tra concentrazioni limite accettabili ex DM 471/99 e concentrazioni soglia di contaminazione ex D.Lgs 152/06.

	D.M. 471/99		D. Lgs. 152/06	
	A	B	A	B
	siti ad uso verde pubblico, privato e residenziale (mg kg ⁻¹ espressi come s.s.)	siti ad uso commerciale e industriale (mg kg ⁻¹ espressi come s.s.)	siti ad uso verde pubblico, privato e residenziale (mg kg ⁻¹ espressi come s.s.)	siti ad uso commerciale e industriale (mg kg ⁻¹ espressi come s.s.)
Sommatoria PCDD, PCDF, (conversione TE)	1×10 ⁻⁵	1×10 ⁻⁴	1×10 ⁻⁵	1×10 ⁻⁴
PCB	0,001	5	0,06	5

I risultati della prima campagna, conclusasi nell'anno 2005, sono stati chiaramente riferiti al D.M. 471/99.

In particolare, in riferimento al D.M. 471/99:

- i limiti si riferiscono alla sommatoria dei PCDD/PCDF (conversione TEQ) e dei PCB in relazione alla destinazione d'uso del terreno: uso verde pubblico, privato e residenziale (colonna A) e uso commerciale e industriale (colonna B). In considerazione della destinazione d'uso del territorio oggetto di analisi (uso del suolo Agricolo, Boschivo, Urbano e Libero), il limite preso come riferimento è quello riportato nella colonna A [rif. Piano Regionale di bonifica dei siti inquinati della Regione Campania, marzo 2005].
- il valore di concentrazione limite accettabile relativo ai PCB si riferisce al totale dei congeneri dei PCB e non solo ai congeneri dioxin-like (DL) misurati (12 congeneri aventi caratteristiche tossicologiche analoghe alle diossine) e oggetto di indagini; pertanto nel presente documento le concentrazioni dei DL-PCB verranno sempre confrontate con il limite previsto per le concentrazioni dei PCB totali, come deciso durante la riunione del 2 agosto 2005, tenutasi presso la Direzione Qualità della Vita del Ministero dell'Ambiente e della Tutela del Territorio alla quale hanno partecipato i rappresentanti del Ministero e di ISPRA, ISS, ICRAM e ARPAC.

4.5.4 RISULTATI E CONFRONTO CON I LIMITI NORMATIVI

Analisi chimiche

Nelle Figure 4.2 e 4.3 sono rappresentati, in scala logaritmica, i *box plot* per i PCDD+PCDF e DL-PCB. Le linee tratteggiate mostrano il limite imposto dal D.Lgs. 152/06 e, ove differente, dal D.M. 471/99 vigente all'epoca di effettuazione della campagna.

Si precisa che relativamente al D.Lgs. 152/06 le concentrazioni misurate sull'aliquota di granulometria di 2 mm sono riferite alla totalità dei materiali secchi comprensiva anche dello scheletro, mentre, in riferimento al D.M. 471/99, le concentrazioni misurate sono state determinate e riferite al passante a 2 mm.

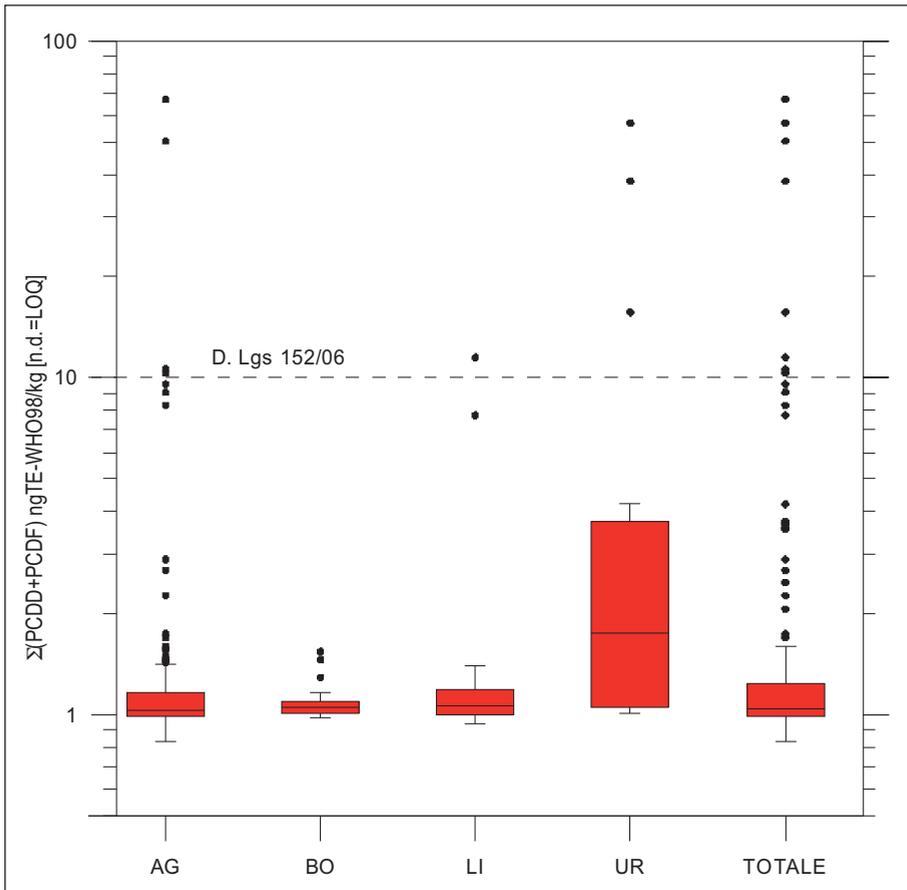


Figura 4.3: Box plot delle concentrazioni di PCDD+PCDF in base alla destinazione d'uso dei suoli.

Inoltre la concentrazione soglia di contaminazione per i PCB definita dal D.Lgs. 152/06 risulta meno stringente (60.000 ng/kg) rispetto alla concentrazione limite accettabile definita dal D.M. 471 (1.000 ng/kg).

Diossine, furani (PCDD/PCDF) e DL-PCB

I risultati della prima fase della campagna d'indagine hanno evidenziato un'ampia variabilità dei valori di TEQ relativi a PCDD e PCDF riscontrati nei campioni di terreno campano in base alla destinazione uso del suolo (agricolo, boschivo, libero, urbano), con valori compresi tra un minimo di 0,83 ngWHO98-TEQ/kg e un massimo di 67,23 ngWHO98-TEQ/kg [Figura 4.3], un valore mediano di 1,04 WHO98-TEQ/kg (schacciata su valori bassi) e una media di 2,60 ngWHO98-TEQ/kg. Circa il 4% dei campioni presenta concentrazioni superiori a 10 ng WHO98-TEQ/kg, limite previsto dal D.Lgs. 152/06 e s.m.i. [ex D.M. 471/99]. Anche le concentrazioni dei DL-PCB [Figura 4.4] presentano un'ampia variabilità di distribuzione, con valori compresi tra 100,8 e 46.922 ng/kg con una mediana pari a 144,2 ng/kg ed una media pari a 761 ng/Kg, con una distribuzione appiat-

tita sui valori bassi. Anche in questo caso è stato riscontrato che circa il 7% dei valori superava la concentrazione limite prevista dal D.M. 471/99. In relazione al vigente riferimento legislativo, D.Lgs. 152/06 e s.m.i., che abroga il D.M. 471/99, il valore limite per i DL-PCB risulta meno restrittivo (60.000 ng/kg), pertanto tutti i campioni analizzati ricadrebbero al di sotto dello stesso, come evidenziato sempre in *Figura 4.4*.

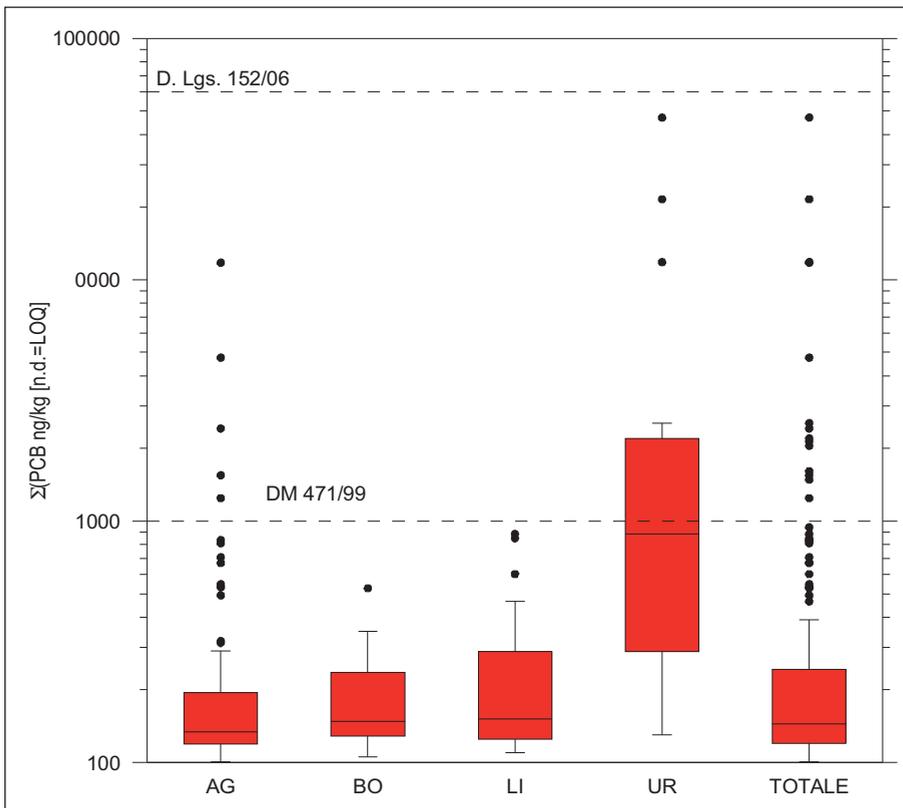


Figura 4.4: Box plot delle concentrazioni di DL-PCB in base alla destinazione d'uso dei suoli.

L'ubicazione dei campioni con valori superiori ai limiti normativi è riportata in *Figura 4.5*.

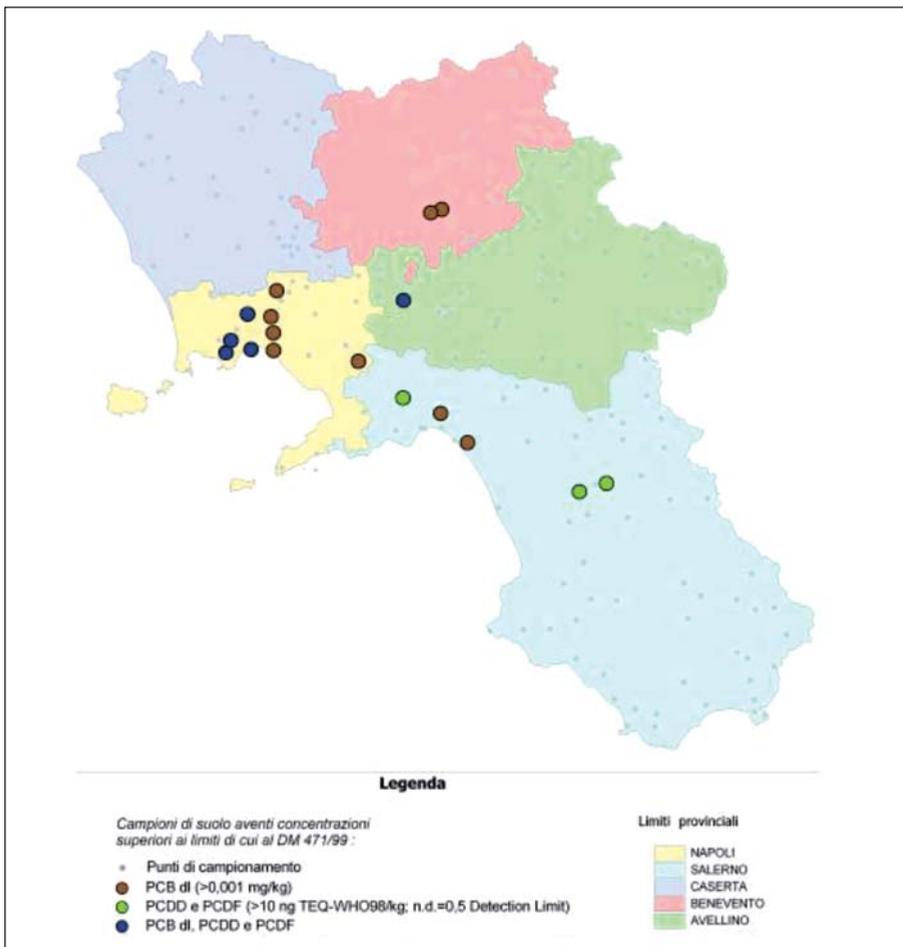


Figura 4.5: Ubicazione dei campioni con valori superiori ai limiti normativi.

In particolare, in riferimento ai limiti definiti dalla *Tabella 1*, colonna A del D.M. 471/99:

- 5 campioni presentano concentrazioni superiori sia ai limiti relativi a PCDD/PCDF sia ai limiti dei PCB,
- 3 campioni mostrano superamenti dei soli limiti di PCDD/PCDF,
- 9 campioni mostrano superamenti dei soli limiti relativi ai PCB.

Per un maggiore dettaglio, la *Tabella 4.3* elenca i suddetti in funzione della destinazione d'uso del terreno.

Tabella 4.3: campioni con concentrazioni al di sopra dei limiti di accettabilità definiti dal D.M. 471/99.

<u>Matrice:</u> <u>Suolo</u>	Uso del suolo	Progressivo	Comune	PCDD+PCDF ngWHO98-TEQ/kg n.d.= D.L.	DL-PCB ng/kg
Provincia					
AV	AG	37	Mugnano del Cardinale	67,23	2.420
NA	UR	133	Napoli	57,11	2.202
		135	Napoli	38,35	1.484
		137	Napoli	4,05	2.138
		138	Napoli	3,50	1.608
		139	Napoli	15,65	21.539
AG	122	Caivano	8,28	1.549	
		125	Poggioreale	2,73	11.753
		132	Casoria	2,09	1.244
		134	Napoli	50,49	4.753
BN	UR	74	Benevento	3,40	2.051
		76	Benevento	3,58	2.547
SA	AG	140	Nocera Inferiore	10,47	835
		151	Altavilla Silentina	10,19	535
UR	196	Salerno	1,72	11.819	
		200	Salerno	3,23	46.922
LI	153	Postiglione	11,36	849	

Rispetto alla destinazione d'uso del suolo, i dati evidenziano quanto segue:

- aree urbane: 3 campioni presentano concentrazioni di PCDD/PCDF e DL-PCB superiori ai limiti di legge; 9 campioni presentano concentrazioni dei soli DL-PCB superiori ai limiti;
- aree agricole: 2 campioni presentano concentrazioni di PCDD/PCDF e DL-PCB superiori ai limiti, 2 campioni presentano concentrazioni superiori per i PCDD/PCDF e 3 campioni presentano concentrazioni superiori di DL-PCB;
- aree libere: 1 campione presenta concentrazioni superiori per i PCDD/PCDF
- aree boschive: in nessun campione è stato registrato un superamento.

In definitiva, l'insieme di campioni prelevati in aree urbane, presenta mediamente concentrazioni maggiori di PCDD/PCDF e DL-PCB, a questi seguono i campioni prelevati in aree agricole, libere e boschive.

Le aree in cui sono state evidenziate concentrazioni superiori a quelle previste dai limiti di legge sono state oggetto di una seconda campagna di indagine. Tali riscontri analitici hanno confermato un unico valore puntuale al di sopra del limite di legge (Napoli Centro - Via Acton - Area a verde pubblico) che è stato oggetto di una ulteriore indagine di 9 campionamenti di suolo, con esiti che hanno confermato il superamento. Di quanto emerso nel corso di tali indagini si è proceduto a fornire regolare informazione, oltre che al Ministero dell'Ambiente ed alle Autorità regionali, anche a quelle comunali coinvolte.

I congeneri di PCDD/PCDF maggiormente rilevati, caratterizzanti la contaminazione, sono quelli meno tossici a maggiore clorurazione (epta- e octa-clorurati). Per quanto attiene ai DL-PCB, le concentrazioni medie maggiori rilevate riguardano il

PCB 118² ed il PCB 105³. A causa dell'elevato fattore di tossicità equivalente, il congenere che contribuisce in maniera più determinante alla tossicità totale è il PCB 126⁴, presente in concentrazioni medie inferiori al 5%, rispetto agli altri congeneri.

Per la maggior parte dei campioni il contributo alla tossicità totale (definita come somma delle concentrazioni PCDD/PCDF+DL-PCB espresse come WHO98-TEQ) è dato per circa il 75% da PCDD/PCDF e per il 25% dai DL-PCB. Nelle aree urbane il contributo dei DL-PCB è superiore al 35% della tossicità totale; per le altre aree, che mostrano una tossicità maggiormente legata a PCDD/PCDF, il contributo dei DL-PCB è inferiore al 25%.

Carbonio Organico Totale (TOC)

In *Tabella 4.4* è riportata una sintesi dei risultati analitici relativi alla concentrazione di TOC nei campioni di terreno prelevati. I dati mostrano che i suoli ad uso libero e boschivo presentano mediamente valori più elevati, mentre quelli agricoli sembrano avere le minori concentrazioni.

Tabella 4.4: Statistica relativa ai valori di TOC nei campioni di suolo.

		agricolo	bosco	libero	urbano
n. campioni		129	22	29	20
Massimo	[g/kg]	68,2	106,7	119,3	48
Minimo	[g/kg]	2,9	2,8	0,4	0,4
Media	[g/kg]	19,9	32,8	36,2	21,0
Deviazione standard		12,5	22,6	30,1	12,5

Le relazioni fra PCDD+PCDF (ng/kg) e TOC (g/kg), come pure quella tra DL-PCB e TOC, sono riportate graficamente rispettivamente in *Figura 4.6* e *Figura 4.7*. In entrambi i grafici è possibile notare due differenti modalità di distribuzione dei dati: nei campioni provenienti da aree libere o boschive a valori di TOC estremamente variabili corrispondono concentrazioni di PCDD/PCDF relativamente poco variabili (i campioni sono disposti lungo una retta quasi orizzontale); nei campioni provenienti da aree agricole e urbane, al contrario, pur essendovi una maggior dispersione dei punti sul grafico, è possibile individuare grande variabilità delle concentrazioni mentre il valore di TOC si mantiene sempre <70 g/kg.

² 2,3',4,4',5-Pentaclorobifenile

³ 2,3',4,4',4-Pentaclorobifenile

⁴ 3,3',4,4',5-Pentaclorobifenile

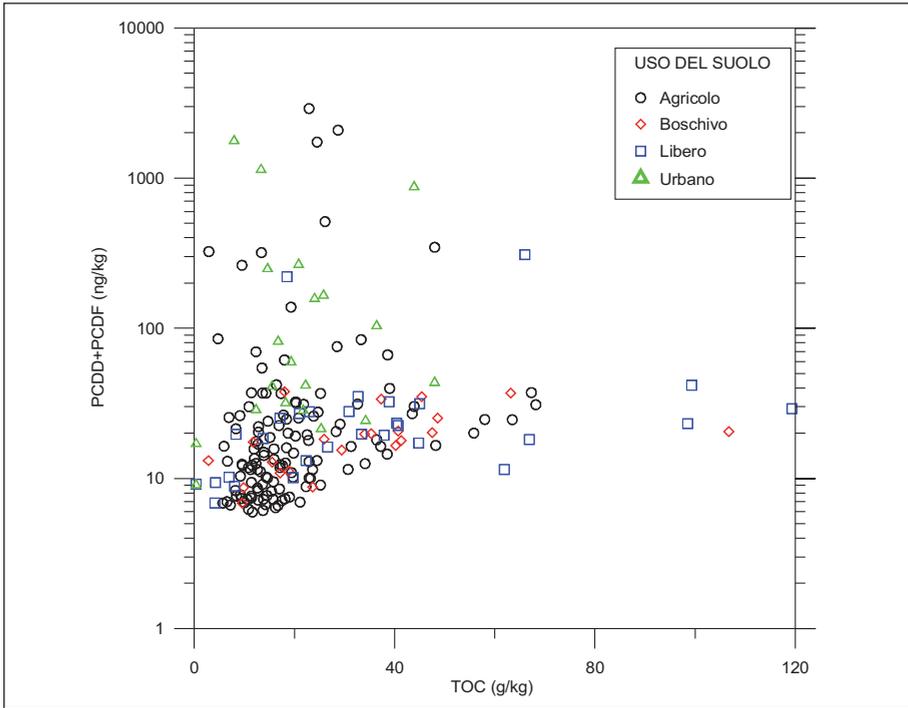


Figura 4.6: Confronto concentrazioni PCDD/PCDF vs. TOC.

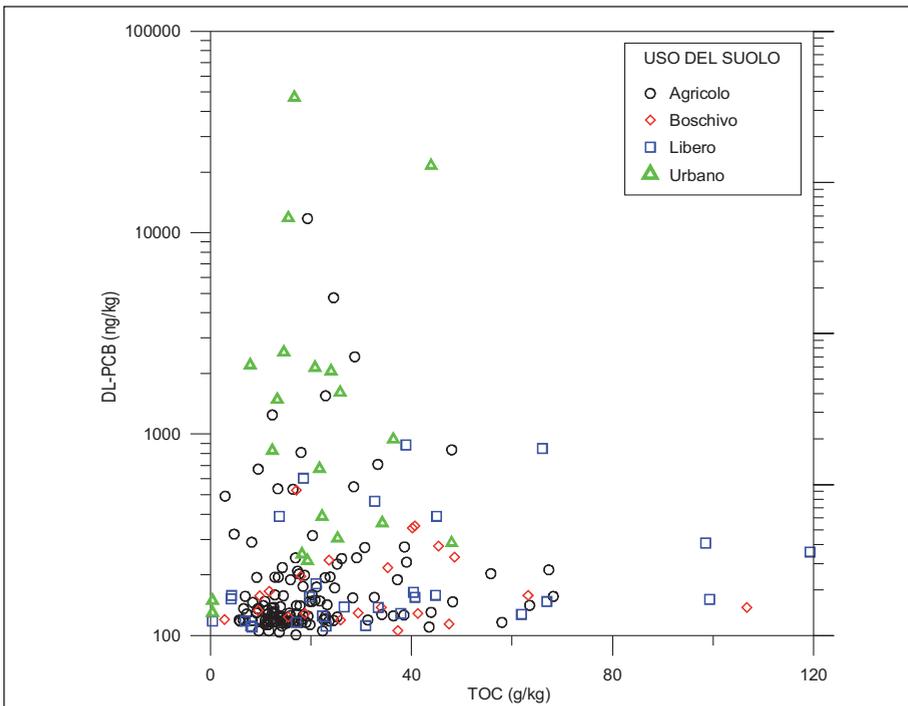


Figura 4.7: Confronto concentrazioni DL-PCB vs. TOC.

Analisi granulometriche (distribuzione granulometrica)

Le Figure 4.8 e 4.9 mostrano la distribuzione granulometrica dei campioni di suolo secondo la normativa ASTM D 422 - 63 [90], con indicazione delle corrispondenti concentrazioni di PCDD/PCDF e di DL-PCB rappresentate mediante cerchi di dimensioni crescenti con le concentrazioni stesse.

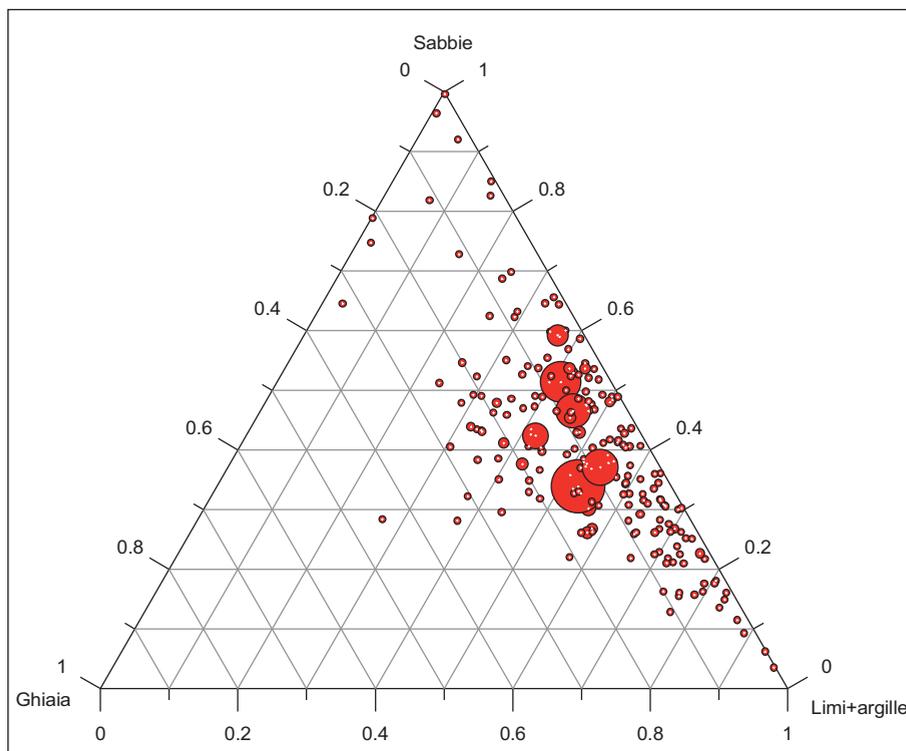


Figura 4.8: Distribuzione granulometrica dei campioni di suolo con indicazione delle concentrazioni di PCDD/PCDF (proporzionali alle dimensioni dei cerchi).

Su 200 campioni analizzati, 103 sono classificabili come limoso-argillosi (passante al setaccio n. 200 [75 μm]), i restanti 97 come sabbie (trattenuto al setaccio n. 4 [4,75 mm]).

I risultati ottenuti dalle analisi non consentono particolari valutazioni in merito alle relazioni fra grado di contaminazione e distribuzione granulometrica.

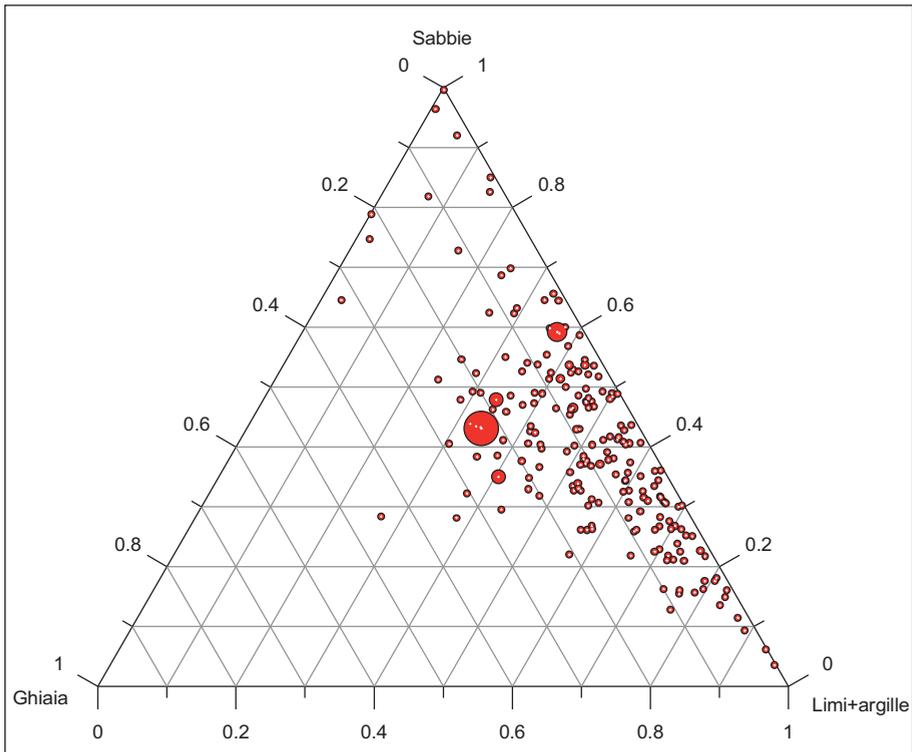


Figura 4.9: distribuzione granulometrica dei campioni di suolo con indicazione delle concentrazioni di DL-PCB (proporzionali alle dimensioni dei cerchi).

4.6 MATRICE SEDIMENTI FLUVIALI E LACUSTRI E ACQUE INTERNE SUPERFICIALI

M. GUERRA¹, M. INSOLVIBILE², F. ZAMPETTI¹

ISPRA - Dipartimento Difesa del Suolo

ISPRA - Dipartimento Tutela delle Acque Interne e Marine

4.6.1 UBICAZIONE DEI PUNTI DI CAMPIONAMENTO

Il campionamento dei sedimenti presenti nei corpi idrici superficiali è stato eseguito secondo i seguenti criteri:

- per i laghi: 1 punto di campionamento nella zona di massima deposizione;
- per le aste fluviali principali: 1 punto di campionamento ogni 10 km circa a partire dalla zona in prossimità della foce fino alla sorgente;
- per le aste fluviali secondarie: da 1 a 3 punti di campionamento, in base alla lunghezza del corso d'acqua, a partire dalla zona di confluenza con l'asta principale fino alla sorgente.

Nei punti di campionamento dei sedimenti si è provveduto anche al campionamento delle acque interne superficiali. In particolare, sono stati effettuati 200

campionamenti per la matrice sedimenti fluviali e lacustri e 197 campionamenti per la matrice acque interne superficiali⁵.

L'esatto posizionamento dei punti di campionamento, mostrato in *Figura 4.10*, ha tenuto conto dell'estensione dei bacini, dell'importanza dei corsi d'acqua nel contesto regionale e della presenza di zone di deposizione (meandri, anse, ecc...), basata su evidenza cartografica, e dell'accessibilità.

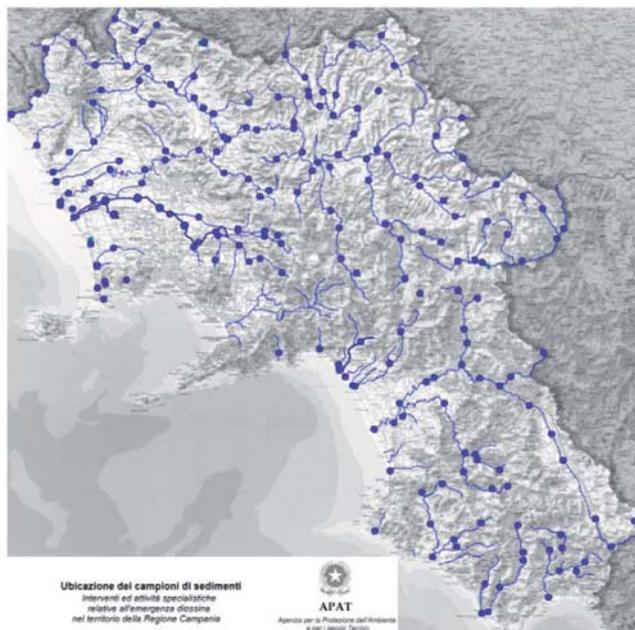


Figura 4.10: Ubicazione dei punti di campionamento dei sedimenti

Per informazioni sulle modalità di campionamento si rimanda al *Capitolo 2* [§ 2.5] del presente Rapporto.

Dal campione di sedimento omogeneizzato sono state formate le seguenti aliquote per le:

- analisi chimiche;
- analisi granulometriche.

Dal campione omogeneizzato delle acque interne superficiali sono state eseguite esclusivamente le analisi chimiche.

⁵ in tre punti (cod APAT/AV/ACQ/XX/SB/029, APAT/NA/ACQ/XX/LC/119, APAT/NA/ACQ/XX/LQ/123) il corso d'acqua era asciutto, pertanto non è stato eseguito il campionamento di acqua.

4.6.2 PROVE DI LABORATORIO

Analisi chimiche

Le analisi sui campioni di sedimento sono state condotte sulla frazione passante al vaglio di 2 mm, alle quali sono stati riferiti anche i risultati analitici.

In *Tabella 4.5*, si riportano gli analiti e i metodi utilizzati per le determinazioni analitiche.

Tabella 4.5: Metodi utilizzati per le determinazioni analitiche

ANALITA	MATRICE		METODO
	Sedimenti	Acque interne superficiali	
TOC	X	-	Metodo VII 3 D.M. 13.09.99
DL-PCB	X	X	ECO/AV/IAC/015 - 108 basato su EPA 1668
PCDD/PCDF	X	X	ECO/AV/IAC/012 basato su EPA 1613
Sostanza secca (res. 105 °C)	X	-	Metodo II. 2 D.M. 13.09.99

Analisi granulometriche

Su tutti i campioni di sedimento sono state effettuate analisi per la determinazione della granulometria, consistita nella determinazione della distribuzione granulometrica di un campione di sedimento trattenuto al setaccio ASTM n° 200, secondo la normativa ASTM D 422 - 63 (90) [Standard Test Method for Particle-Size Analysis of Soils]. Il materiale è stato classificato secondo la norma ASTM D 2487-93 in:

Ghiaia	frazione > 5.000 µm
Sabbia grossolana	frazione compresa tra 5.000 µm e 2.000 µm
Sabbia media	frazione compresa tra 2.000 µm e 500 µm
Sabbia fine	frazione compresa tra 500 µm e 75 µm
Argilla/limi	frazione < 75 µm

4.6.3 RIFERIMENTI NORMATIVI

Durante la riunione del 2 agosto 2005, citata nella CdS del 11/10/2005, tenutasi presso la Direzione Qualità della Vita del Ministero dell'Ambiente e della Tutela del Territorio alla quale hanno partecipato i rappresentanti del Ministero e di ISPRA, ISS, ICRAM e ARPAC, si è deciso di considerare quanto di seguito riportato:

- per i sedimenti, la somma di PCDD/PCDF e DL-PCB e di confrontare tale valore con gli obiettivi fissati dal D.M. 367/03⁶ "Regolamento concernente la fissazione

⁶ Il D.M. 367/03 è stato abrogato dal D.M. 14 aprile 2009, n. 56 "Regolamento recante "Criteri tecnici per il monitoraggio dei corpi idrici e l'identificazione delle condizioni di riferimento per la

di standard di qualità nell'ambiente acquatico per le sostanze pericolose, ai sensi dell'articolo 3, comma 4, del decreto legislativo 11 maggio 1999, n. 152", tabella 2 "Standard di qualità dei sedimenti di acqua marino-costiere, lagune e stagni costieri". Per le aree fortemente antropizzate, quale ad esempio il bacino dei "Regi Lagni", è stato deciso di fare riferimento ai valori fissati da ICRAM nel documento tecnico "Valori di intervento per i sedimenti di aree fortemente antropizzate con particolare riferimento ai Canale Regi Lagni ricadente nel Sito di Bonifica di Interesse Nazionale Domizio Flegreo ed Agro Aversano", anno 2004.

- per le acque superficiali si è deciso di confrontare i valori con quelli fissati dal D.M. 367/03 (valore obiettivo).

Nelle tabelle seguenti [Tabella 4.6 e Tabella 4.7] si riportano i limiti di riferimento.

Tabella 4.6: Concentrazioni limite in base ai riferimenti legislativi.

Matrice	Parametro	Limite (D.M. 367/2003)
Acque superficiali	Sommatoria TE PCDD/PCDF e DL-PCB	-
	PCB totali	0,06 ng/l
Sedimenti	Sommatoria TE PCDD/PCDF e DL-PCB	1,5 ng/kg
	PCB totali	4.000 ng/kg

Tabella 4.7: Diossine, furani, PCB totali: valori di intervento per i sedimenti del Canale Regi Lagni. [ICRAM, 2004].

Parametro	Valori di intervento
Sommatoria PCDD/PCDF e DL-PCB (conversione TEQ)	15 ng/kg
PCB totali	100.000 ng/kg

4.6.4 RISULTATI E CONFRONTO CON I LIMITI NORMATIVI

Analisi chimiche

Diossine, furani e PCB - Acque superficiali.

Le concentrazioni di PCDD/PCDF mostrano un'ampia variabilità dei valori di TEQ. I risultati hanno evidenziato che la somma delle concentrazioni di PCDD/PCDF nei campioni di acqua [Figura 4.11] è compresa tra $2,58 \times 10^{-3}$ e $1,17 \times 10^{-1}$ ngWHO98-TEQ/l, con una media pari a $4,11 \times 10^{-3}$ ngWHO98-TEQ/l (n.d.=LOQ) dello stesso ordine di grandezza definito dal D.M. 471/99 per le acque sotterranee.

modifica delle norme tecniche del D.Lgs. 3 aprile 2006, n. 152, recante Norme in materia ambientale, predisposto ai sensi dell'articolo 75, comma 3, del decreto legislativo medesimo". I risultati della prima campagna, conclusasi nell'anno 2005, sono stati chiaramente riferiti al D.M. 367/03.

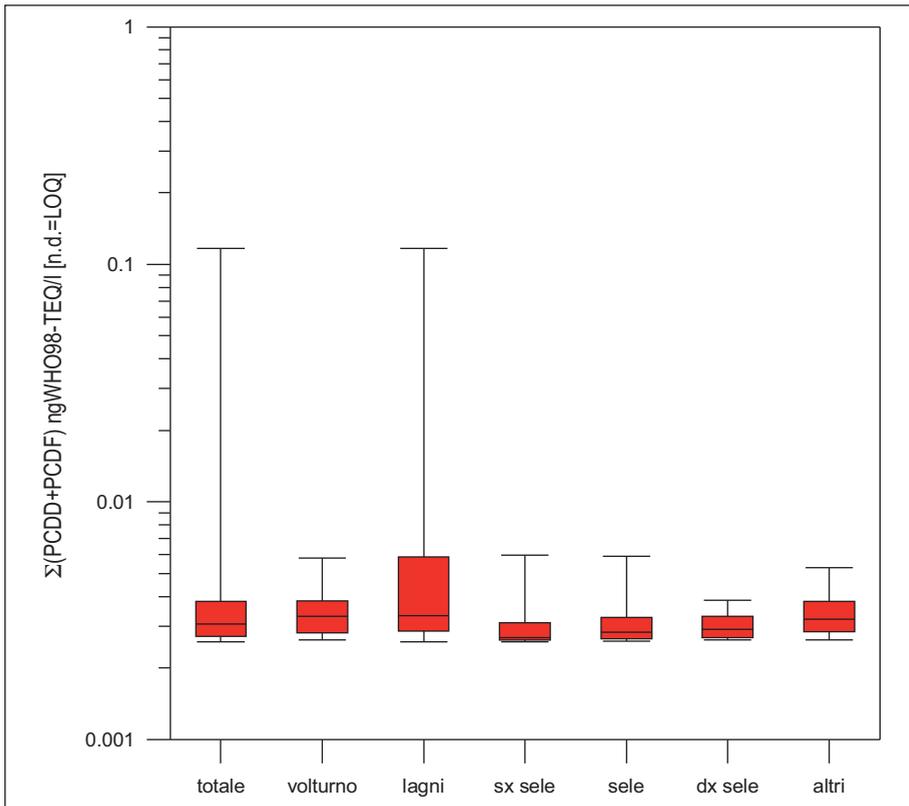


Figura 4.11: Box plot delle concentrazioni di PCDD+PCDF in riferimento ai principali corsi d'acqua monitorati.

Anche le concentrazioni dei DL-PCB [Figura 4.12] presentano un'ampia variabilità di distribuzione, con valori compresi tra 1,64 e 736,99 ng/l e un valore medio di 8,20 ng/l (n.d.=LOQ).

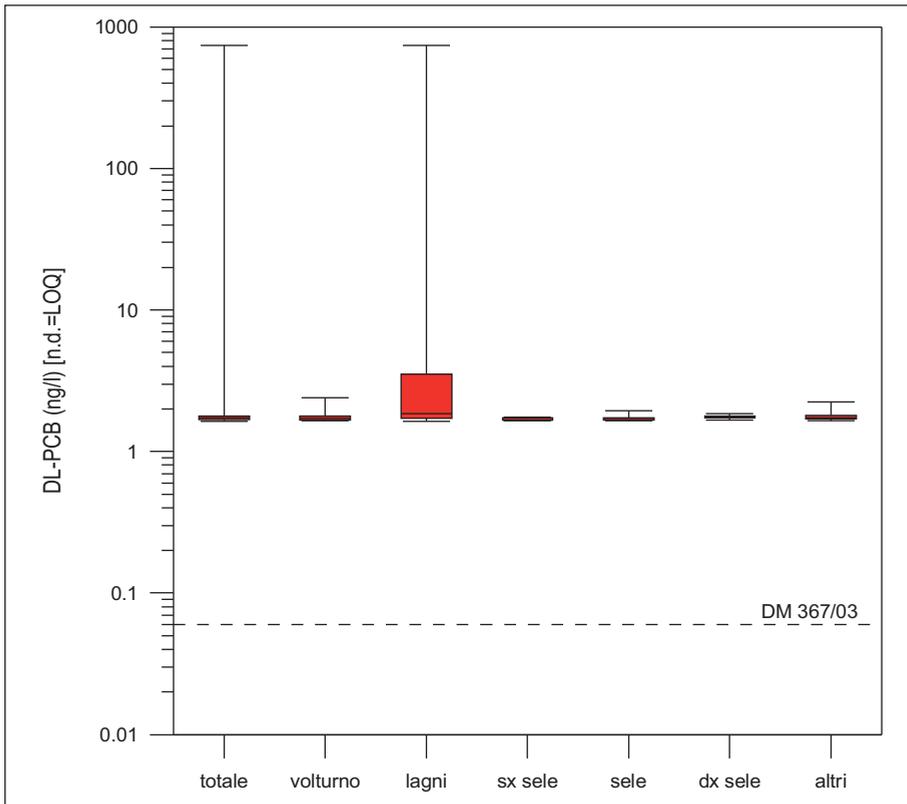


Figura 4.12: Box plot delle concentrazioni di DL-PCB in riferimento ai principali corsi d'acqua monitorati.

In entrambi i casi, le concentrazioni maggiori sono state riscontrate nei campioni prelevati nel bacino idrografico dei Regi Lagni.

Anche per le acque, gli epta- e octo-clorurati sono i congeneri più diffusi tra i PCDD/PCDF. Il DL-PCB con valori medi totali maggiori è il PCB 118 e, in subordine, il PCB 156⁷ e il PCB 105: la somma dei tre composti rappresenta circa l'80% del totale dei PCB. Il PCB 126, che contribuisce in maniera determinante alla tossicità totale, è presente in concentrazioni inferiori allo 0,2%.

Il contributo alla tossicità totale (definito come somma delle concentrazioni di PCDD/PCDF+DL-PCB espressi come TEQ) è dato in maniera pressoché paritaria da PCDD/PCDF e da DL-PCB. Nel bacino dei Regi Lagni il contributo dei DL-PCB sale circa al 60% della tossicità totale; per le altre aree, che mostrano una tossicità maggiormente legata a PCDD/PCDF, è intorno al 30%.

In tutti i campioni analizzati sono stati riscontrati superamenti per il parametro PCB.

Diossine, furani, e PCB - Sedimenti fluviali e lacustri

I risultati della campagna d'indagine, illustrati in *Figura 4.13*, hanno evidenziato che le concentrazioni di PCDD/PCDF+DL-PCB (somma) nei campioni di sedimento

⁷ 2,3,3',4,4',5-Esaclorobifenile

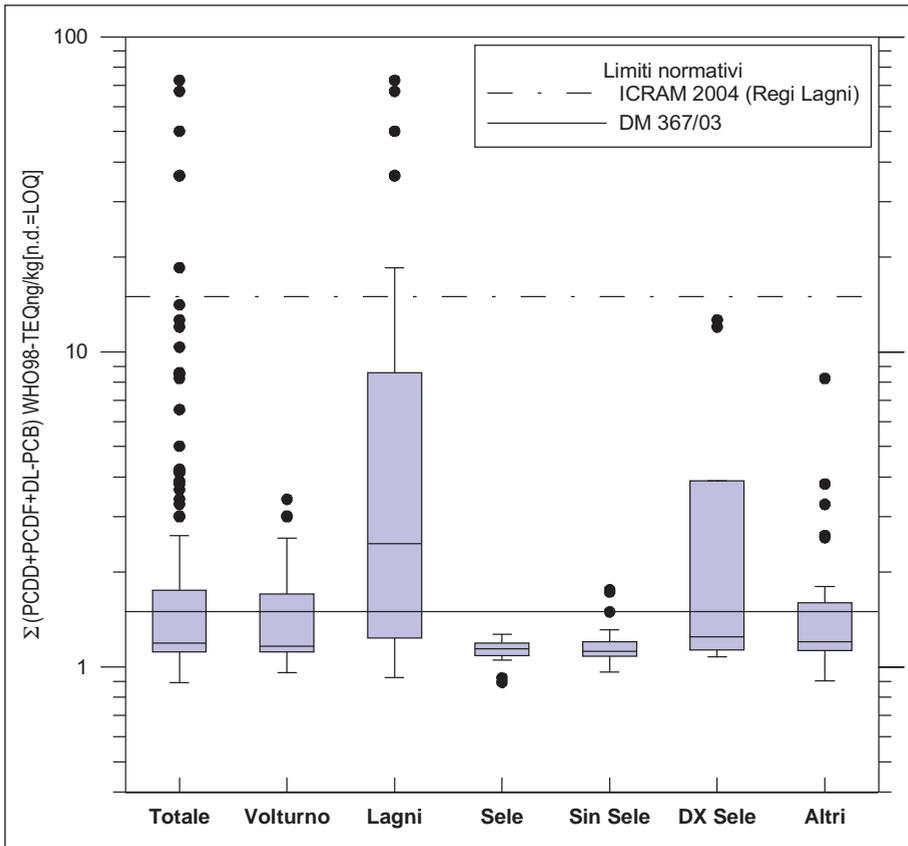


Figura 4. 13: Box plot delle concentrazioni di PCDD+PCDF+DL-PCB nei sedimenti fluviali e lacustri.

sono comprese tra 0,89 e 72,7 ngWHO98-TEQ/kg, con una mediana pari a 1,19 ed un valore medio di 3,17 (n.d.=LOQ).

Per quanto riguarda i DL-PCB, i risultati della campagna d'indagine, illustrati in *Figura 4. 14*, hanno evidenziato che le concentrazioni sono comprese tra 98 e 130.201 ng/kg, con una mediana pari a 203 ng/kg e un valore medio di 3.350 ng/k (n.d.=LOQ).

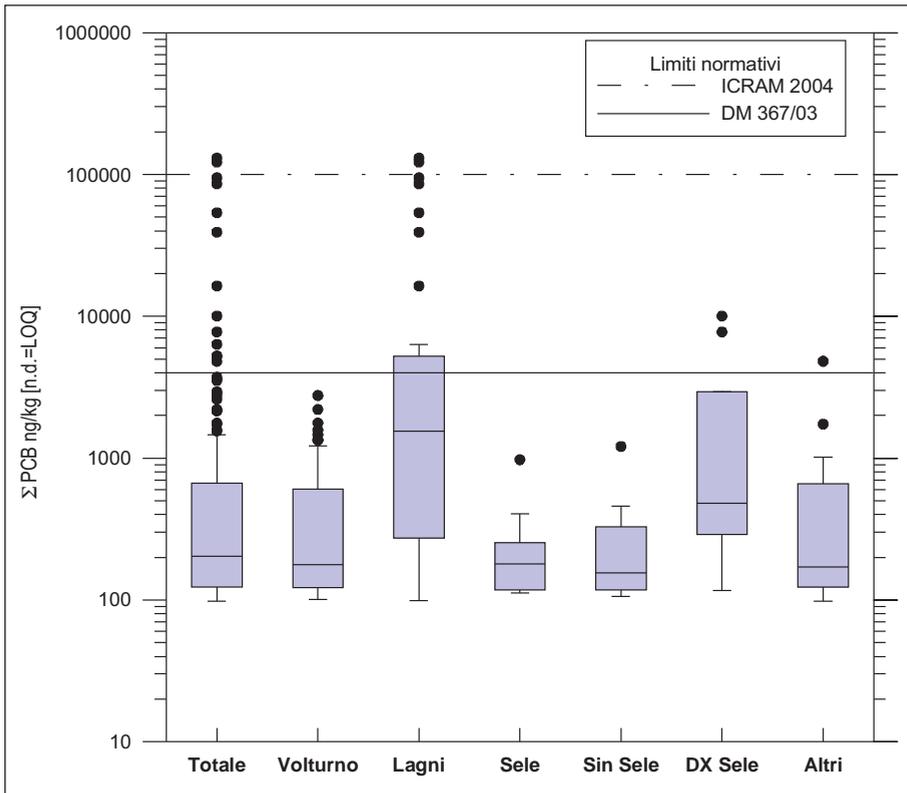


Figura 4.14: Box plot delle concentrazioni di DL-PCB nei sedimenti fluviali e lacustri.

Si evidenzia inoltre che il congenere con concentrazione più elevata è il PCB 118 e, in subordine, il PCB 156 e il PCB 105: la somma di questi tre congenere rappresenta circa l'80% del totale dei DL-PCB. I congenere meno abbondanti risultano il PCB 126 e il PCB 169⁸, entrambi con concentrazioni inferiori allo 0,2%.

Per quanto riguarda i PCDD/PCDF, è stato inoltre riscontrato che i congenere più diffusi sono quelli a maggior grado di clorazione: le concentrazioni degli epta-clorurati e octo-clorurati sono maggiori rispetto ai congenere tetra-, penta- e esa-clorurati. La tetracloro diossina, il congenere del quale è riconosciuta la tossicità maggiore, contribuisce con valori di molto inferiori all'1% del totale.

Il contributo alla tossicità totale è dato in maniera pressoché ugualitaria da PCDD/PCDF e dai DL-PCB. Nel bacino dei Regi Lagni, il contributo dei DL-PCB è maggiore del 55% della tossicità totale; per le altre aree, che mostrano una tossicità maggiormente legata a PCDD/PCDF, è invece inferiore al 30%.

Il confronto con gli standard di qualità fissati dalla tabella 2 del D.M. 367/03 per i sedimenti fluviali e lacustri ha evidenziato che 63 dei 200 campioni analizzati superano lo standard fissato per la somma di PCDD/PCDF+DL-PCB. Sei dei campioni prelevati nel sottobacino dei Regi Lagni superano i valori di riferimento per i sedi-

⁸ 3,3',4,4',5,5'-HxCB.

menti di aree fortemente antropizzate [ICRAM 2004]. La *Tabella 4.8* fornisce un elenco esaustivo dei succitati superamenti, con indicazione del bacino, comune e progressivo di campionamento.

Tabella 4.8: confronto dei risultati analitici sui sedimenti con i limiti normativi

Matrice: Sedimento			DL-PCB 4.000 ng/kg (D.M. 367/03) 100.000 ng/kg (ICRAM 2004 per i Regi Lagni)	PCDD+PCDF+DL-PCB 1,5 ng/kg (D.M. 367/03) 15 ng/kg (ICRAM 2004 per i Regi Lagni)
Bacino	Comune	Progressivo		
Volturno	Sant'Angelo dei Lombardi	014	178	1,69
	Altavilla Irpina	027	262	1,56
	Prata di Principato Ultra	028	2.201	2,28
	Ponte	041	1.212	2,03
	Sant'Agata de' Goti	048	2.758	2,99
	Moiano	050	845	2,12
	Benevento	054	1.050	2,32
	Benevento	055	1.340	1,92
	Morcone	062	173	2,17
	Alife	084	688	1,90
	Pietravairano	093	998	2,56
	Ciorlano	094	940	1,70
	Alife	098	416	1,76
	Castel Volturno	100	635	1,53
	Grazzanise	101	1.571	3,01
	Pietravairano	103	367	1,75
	Cancello ed Arnone	105	1.049	2,20
	Capua	106	1.340	1,90
	Dugenta	108	923	2,12
	Bellona	111	1.454	3,40
Alife	112	605	1,80	
Castel Volturno	113	1.763	2,23	
Lagni	Avella	012	564	2,50
	Avella	033	117	1,50
	San Tammaro	071	1.552	3,65
	San Cipriano d'Aversa	073	85.966	36,27
	Cancello ed Arnone	079	2.891	5,02
	Marcianise	081	39.107	14,10
	Castel Volturno	087	5.229	4,20
	San Tammaro	088	53.589	36,20
	Gricignano di Aversa	089	130.210	67,11
	Cancello ed Arnone	090	122.203	72,71
	Pozzuoli	117	3.524	2,29
	Marigliano	119	2.166	8,58
	Cicciano	120	5.236	4,12
	Cicciano	121	623	2,34
	Acerra	122	2.600	6,55
	Nola	123	467	2,45
	Nola	124	3.716	8,49
	Casalnuovo di Napoli	126	2.149	2,10
	Bacoli	127	6.329	4,23
	Bacoli	130	820	1,58

continua

segue Tabella 4.8: confronto dei risultati analitici sui sedimenti con i limiti normativi

Matrice: Sedimento			DL-PCB 4.000 ng/kg (D.M. 367/03) 100.000 ng/kg (ICRAM 2004 per i Regi Lagni)	PCDD+PCDF+DL-PCB 1,5 ng/kg (D.M. 367/03) 15 ng/kg (ICRAM 2004 per i Regi Lagni)
Bacino	Comune	Progressivo		
Lagni	Acerra	131	3.592	10,34
	Acerra	132	16.333	18,48
	Caivano	133	94.728	50,17
	Pozzuoli	195	400	1,80
Destra Sele	Salerno	151	7.750	11,98
	Salerno	163	2.936	12,64
	Pontecagnano Faiano	168	708	1,70
	Olevano sul Tusciano	186	10.016	3,89
Sinistra Sele	Castellabate	170	1.207	1,73
	Caselle in Pittari	198	306	1,76
Altri	Bisaccia	002	272	1,59
	Calitri	018	383	1,57
	Lioni	019	200	1,80
	Mondragone	069	1.739	2,57
	Grazzanise	070	4.810	8,23
	Sessa Aurunca	075	723	1,60
	Rocca d'Evandro	076	706	2,61
	Sessa Aurunca	077	445	3,81
	Sessa Aurunca	091	661	1,51
	Mondragone	095	865	3,28
Carinola	096	1.016	1,66	

Carbonio Organico Totale (TOC)

In *Tabella 4.9* è riportata una sintesi dei risultati analitici relativi alla concentrazione di Carbonio Organico Totale (TOC) nei campioni di sedimento prelevati. Circa il 60% dei sedimenti hanno un TOC inferiore a 10 g/kg. I sedimenti provenienti dai Regi Lagni mostrano media e mediana circa doppie (34 e 15 g/kg rispettivamente) rispetto agli altri bacini.

Tabella 4.9: Analisi statistica relativa ai valori di TOC nei campioni di sedimento.

	Totale	Volturno	Sele	Sinistra Sele	Lagni	Destra Sele	Altri ⁽¹⁾
Numero campioni	200	74	28	23	35	10	30
Massimo	303,1	303,1	47,7	92,4	135,6	16,2	182,2
Minimo	0,2	0,3	0,3	0,8	0,4	0,2	0,3
Media	17,9	15,9	9,2	14,8	34,3	7,8	17,8
Deviazione standard	33,2	36,7	10,6	24,6	41,1	6,3	34,6
Mediana	7,2	6,6	6,7	2,3	15,4	8,7	6,6

⁽¹⁾ Bacini idrografici minori

Ai fini della presente analisi, non sono individuabili correlazioni lineari tra le concentrazioni di PCDD+PCDF (ng/kg) e TOC (g/kg), *Figura 4.15*, come pure quella tra DL-PCB e TOC, *Figura 4.16*.

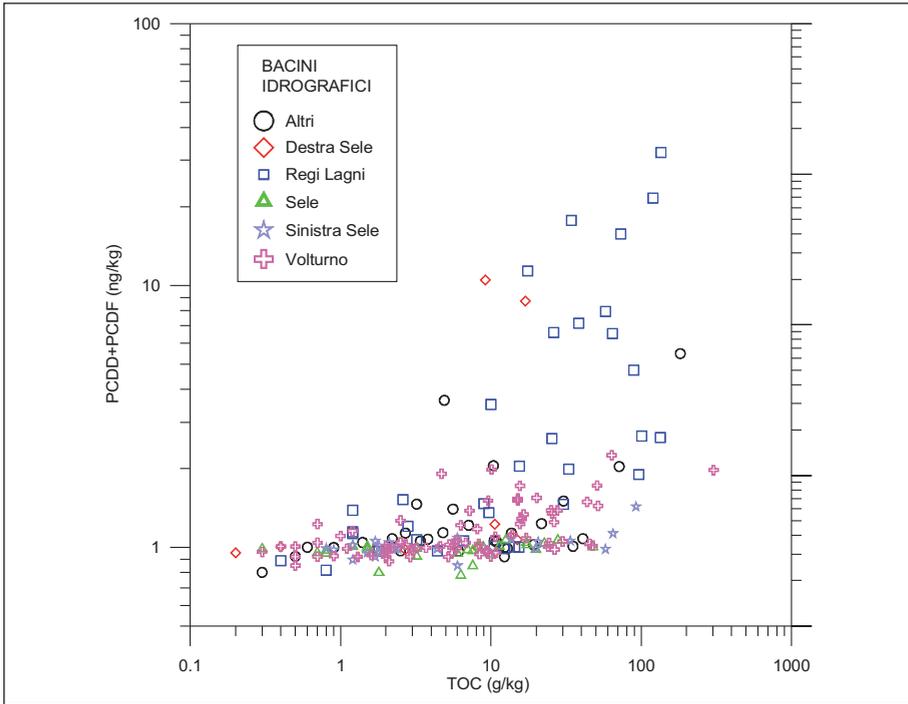


Figura 4.15: Confronto concentrazioni PCDD/PCDF vs. TOC nei sedimenti fluviali.

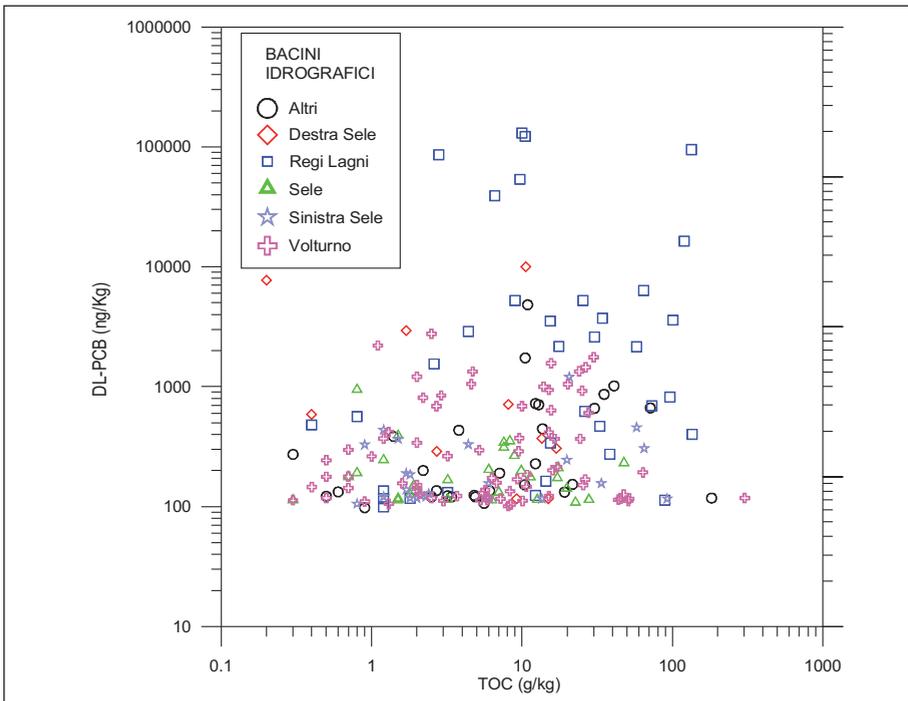


Figura 4.16: Confronto concentrazioni DL-PCB vs. TOC nei sedimenti fluviali.

Distribuzione granulometrica

In merito alla distribuzione granulometrica su 200 campioni analizzati, 77 sono classificabili come limoso-argillosi (passante al setaccio n. 200 [75 μm]), 122 come sabbie e 1 come ghiaia (trattenuto al setaccio n. 4 [4,75 mm]).

La *Figura 4.17* mostra la distribuzione granulometrica dei campioni di sedimenti secondo la normativa ASTM D 422 - 63 [90] e la corrispondente concentrazione di PCDD/PCDF mediante cerchi di dimensione proporzionale alla concentrazione rilevata.

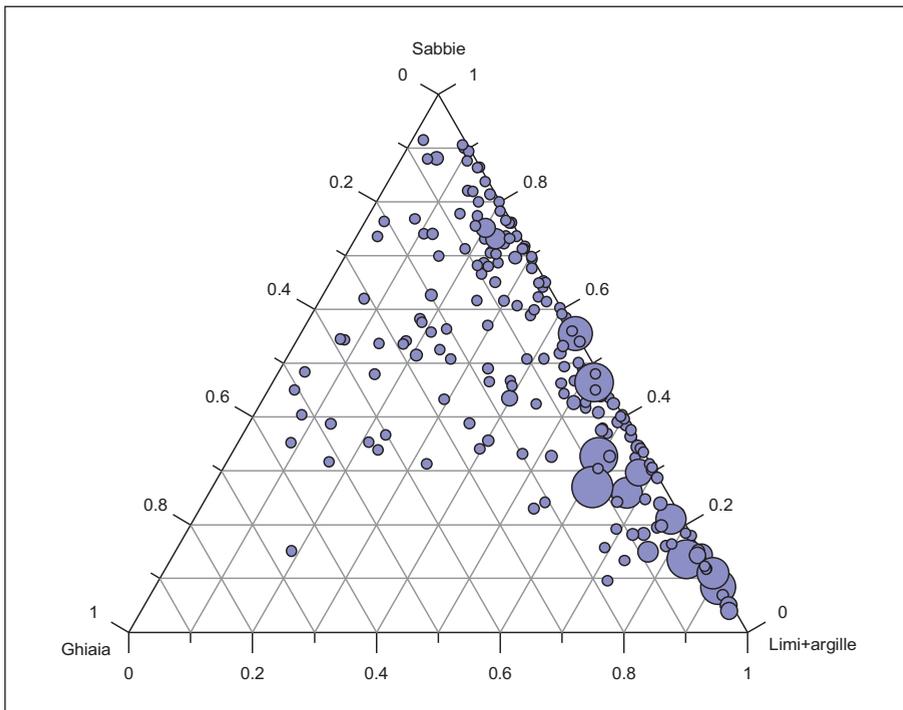


Figura 4.17: Distribuzione granulometrica dei campioni di sedimento con indicazione delle concentrazioni di PCDD/PCDF (proporzionali alle dimensioni dei cerchi).

La *Figura 4.18* mostra la distribuzione granulometrica dei campioni di sedimenti secondo la normativa ASTM D 422 - 63 [90] e la corrispondente concentrazione di DL-PCB mediante cerchi di dimensione proporzionale alla concentrazione rilevata.

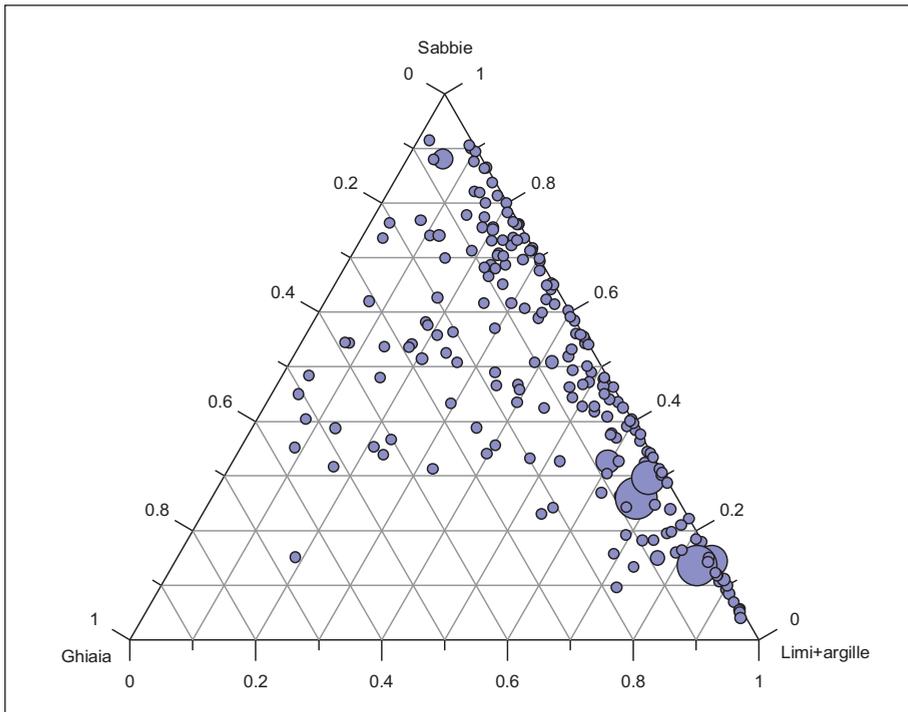


Figura 4. 18: Distribuzione granulometrica dei campioni di sedimento con indicazione delle concentrazioni di DL-PCB (proporzionali alle dimensioni dei cerchi).

La distribuzione granulometrica dei campioni mostra una presenza diffusa, anche se non esclusiva, di terreni argilloso/limosi in corrispondenza dei campioni maggiormente contaminati.

In particolare i 10 campioni risultati maggiormente contaminati da PCDD, PCDF e DL-PCB risultano così descritti:

- 9 campioni sono costituiti da terreni limoso-argillosi con frazione sabbiosa variabile (2 limi e argille, 3 limi e argille con sabbia e 4 limi e argille sabbiose)
- 1 campione è classificabile come sabbia con argilla e/o limo (frazione fine 5% e frazione ghiaiosa assente).

4.7 MATRICE SEDIMENTI MARINO-COSTIERI

M. GUERRA¹, M. INSOLVIBILE², F. ZAMPETTI¹

¹ ISPRA - Dipartimento Difesa del Suolo

² ISPRA - Dipartimento Tutela delle Acque Interne e Marine

4.7.1 UBICAZIONE DEI PUNTI DI CAMPIONAMENTO

Il campionamento dei sedimenti marino-costieri, non previsto dal piano di attività iniziale, si è reso necessario in conseguenza degli esiti dei campionamenti di acque e sedimenti dei corpi idrici interni.

Sono stati prelevati 68 campioni in corrispondenza delle foci dei principali corsi d'acqua; l'ubicazione delle stazioni di campionamento è riportata nella *Figura 4.19*.

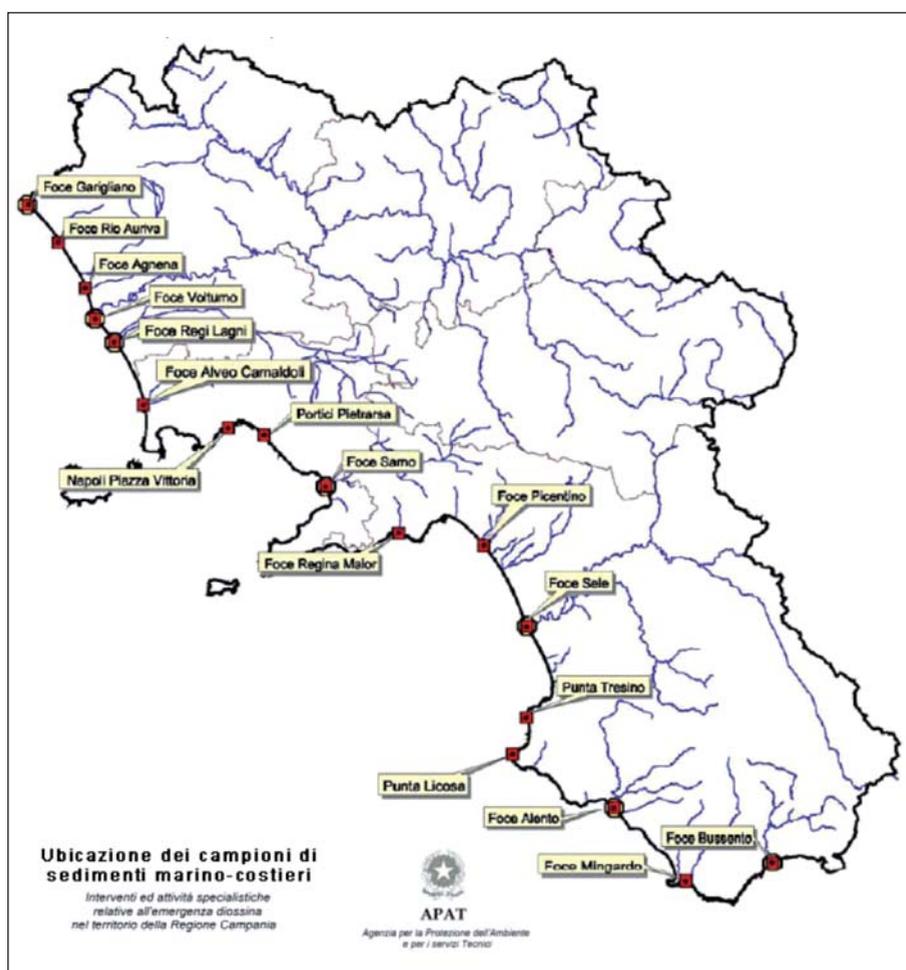


Figura 4.19: Ubicazione dei punti di campionamento dei sedimenti marino-costieri.

Per informazioni sui criteri e sulle modalità di campionamento si rimanda al *Capitolo 2* [§ 2.5] del presente Rapporto.

4.7.2 PROVE DI LABORATORIO

Sul campione di sedimento adeguatamente omogeneizzato sono state eseguite le analisi chimiche.

Analisi chimiche

Le analisi sui campioni di sedimento sono state condotte sulla frazione passante al vaglio di 2 mm, alle quali sono stati riferiti anche i risultati analitici.

Di seguito si riportano gli analiti e i metodi utilizzati per le determinazioni analitiche [Tabella 4.10].

Tabella 4.10: Metodi utilizzati per le determinazioni analitiche.

ANALITA	METODO
TOC	Metodo VII 3 D.M. 13.09.99
DL-PCB	ECO/AV/IAC/015 - 108 basato su EPA 1668
PCDD/PCDF	ECO/AV/IAC/012 basato su EPA 1613
Sostanza secca (res. 105 °C)	Metodo II. 2 D.M. 13.09.99

4.7.3 RIFERIMENTI NORMATIVI

Durante la riunione del 2 agosto 2005, tenutasi presso la Direzione Qualità della Vita del Ministero dell'Ambiente e della Tutela del Territorio alla quale hanno partecipato i rappresentanti del Ministero e di ISPRA, ISS, ICRAM e ARPAC, si è deciso di considerare per i sedimenti, la somma di PCDD/PCDF e DL-PCB e di confrontare tale valore con gli obiettivi fissati dal DM 367/03 [ad oggi abrogato dal DM 14 aprile 2009, n 56]. Per le aree fortemente antropizzate, quale ad esempio il bacino dei "Regi Lagni", si fa riferimento ai valori fissati da ICRAM nel 2004.

Le concentrazioni limite accettabili sono riportate in *Tabella 4.11*.

Tabella 4.11: Concentrazioni limite accettabile.

Parametro	ICRAM 2004 (aree fortemente antropizzate)	Limite (DM 367/03)	Limite (DM 56/09)
Sommatoria TE PCDD/PCDF e DL-PCB	15 ng/kg	1,5 ng/kg s.s.	2 ng/kg s.s.
PCB totali	100.000 ng/kg	4.000 ng/kg s.s.	8.000 ng/kg s.s.

4.7.4 RISULTATI E CONFRONTO CON I LIMITI NORMATIVI

Analisi chimiche

Diossine, furani, DL-PCB

Le concentrazioni di PCDD/PCDF/DL-PCB riportate in *Figura 4.20* mostrano una sostanziale uniformità dei valori di TEQ. I valori sono compresi tra un minimo di 0,90 ngWHO98-TEQ/kg e un massimo di 3,03 ngWHO98-TEQ/kg, con un valore medio di 1,33 [n.d.=LOQ].

La distribuzione cumulativa per la totalità dei campioni indica che il 90% dei campioni presenta valori di PCDD+PCDF+DL-PCB inferiori a 1,9 ngWHO98-TEQ/kg.

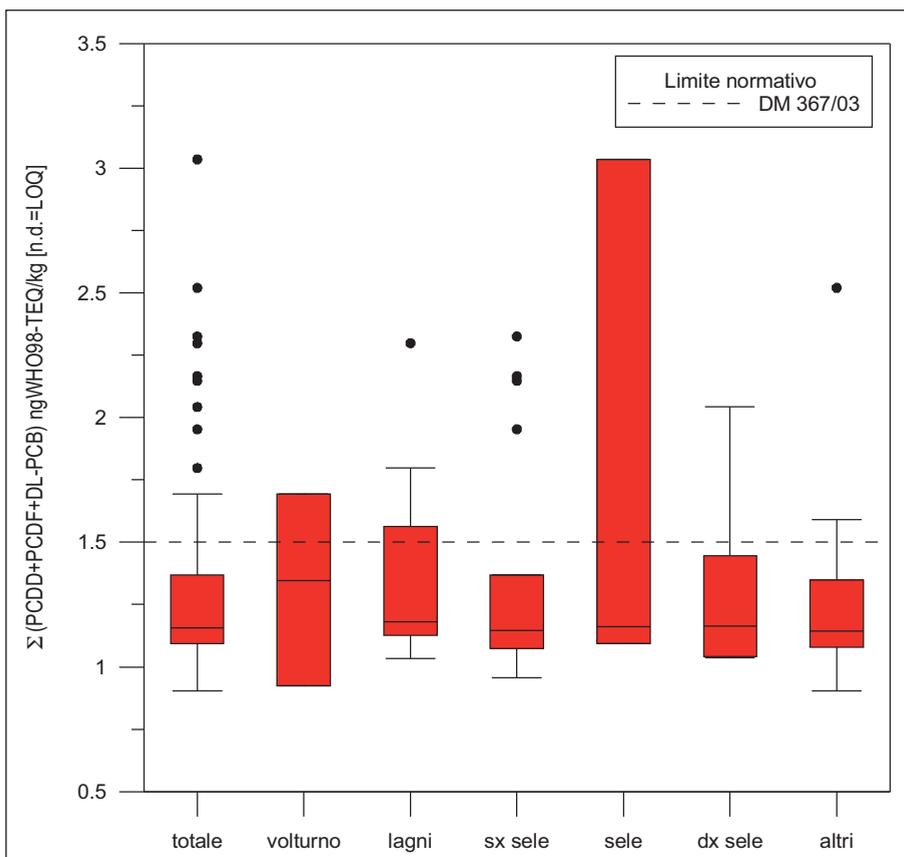


Figura 4.20: Box plot delle concentrazioni di PCDD+PCDF+DL-PCB nei sedimenti marino-costieri in prossimità della foce dei principali corsi d'acqua.

Il confronto con i limiti del D.M. 367/03 ha evidenziato che 14 campioni su 68 elencati in *Tabella 4.12* presentano concentrazioni superiori ai limiti di accettabilità.

Tabella 4.12: Campioni con concentrazioni al di sopra dei limiti di accettabilità definiti dal DM 367/03.

Bacino	Toponimo	Progressivo	PCB	PCDD+PCDF+DL-PCB
			4.000 ng/kg [D.M. 367/03] 190.000 ng/kg [ICRAM]	1,5 ng/kg [D.M. 367/03] 30 ng/kg [ICRAM]
Altri	FOCE AGNENA	12	725,9	2,5
Altri	FOCE GARIGLIANO	2	272,2	1,6
Altri	FOCE SARNO	33	117,14	1,5
Regi Lagni	FOCE REGI LAGNI	19	200,1	1,8
Regi Lagni	FOCE REGI LAGNI	18	383,1	1,6
Regi Lagni	NAPOLI (P.zza Vittoria)	27	262	1,6
Regi Lagni	NAPOLI (P.zza Vittoria)	28	2.407,7	2,3
Destra sele	FOCE PICENTINO	41	1.364,6	2,0
Sele	FOCE SELE	48	3.180,7	3,0
Sinistra Sele	PUNTA LICOSA	54	1.050,2	2,3
Sinistra Sele	FOCE MINGARDO	62	173	2,2
Sinistra Sele	PUNTA TRFESINO	50	1.096,5	2,1
Sinistra Sele	PUNTA LICOSA	55	1.681,6	1,
Volturno	FOCE VOLTURNO	14	178,2	1,7

Le concentrazioni dei DL-PCB riportate in *Figura 4.21* sono sempre inferiori al limite d'accettabilità previsto dal D.M. 367/03, tra un minimo di 98 ng/kg s.s., un valore massimo di 3.180 ng/kg s.s. e con una media di 346 ng/kg s.s..

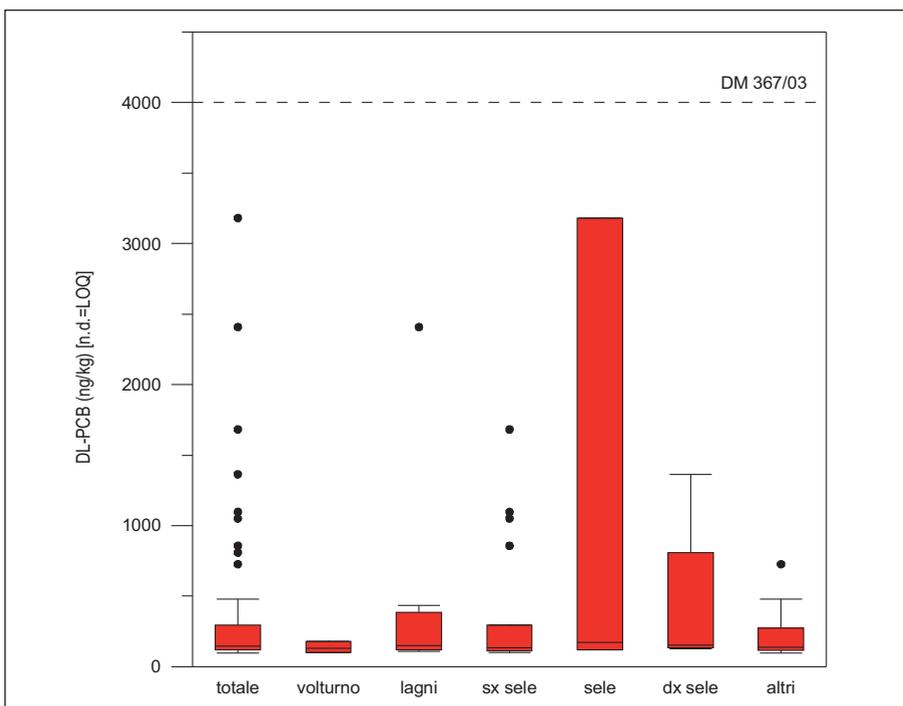


Figura 4.21: Box plot delle concentrazioni di DL-PCB nei sedimenti marino - costieri in prossimità della foce dei principali corsi d'acqua.

Nei precedenti *box plot* sono stati riportati esclusivamente i limiti del DM 367/03; i riferimenti ICRAM non sono stati inseriti per garantire una più chiara rappresentazioni grafica.

4.8 MATRICE ARIA

M. INSOLVIBILE¹, F. ZAMPETTI²

¹ ISPRA - Dipartimento Tutela delle Acque Interne e Marine

² ISPRA - Dipartimento Difesa del Suolo

4.8.1 UBICAZIONE DEI PUNTI DI CAMPIONAMENTO

L'ubicazione delle stazioni di campionamento è stata determinata evitando potenziali fonti di contaminazione, cercando di ottenere una copertura del territorio relativamente omogenea, in accordo alle specifiche precauzioni per tale campionamento (ingresso del campionatore è stato posizionato sufficientemente lontano da ostacoli e dal terreno, prevenendo il ricircolo dell'aria scaricata). La scelta dei siti è stata influenzata da fattori logistici quali: disponibilità di linea elettrica, sicurezza degli operatori e della strumentazione, accessibilità.

In particolare, sono stati prelevati complessivamente 25 campioni di aria ambiente così distribuiti nelle varie province campane [Figura 4.22]:

- Avellino 4 campioni
- Benevento 4 campioni
- Caserta 5 campioni
- Napoli 4 campioni
- Salerno 8 campioni

Dato il numero esiguo di campioni e il riferimento temporale relativo ad un solo campionamento, i dati di seguito esposti devono necessariamente essere considerati con estrema cautela.

Confrontando l'ubicazione dei campioni con la carta dell'uso del suolo della Campania [Corine Land Cover 2000] risulta che 14 campioni ricadono in aree urbane e 11 in aree rurali.

Il campionamento dell'aria si è protratto mediamente per 46/48 ore, consentendo l'aspirazione di un volume d'aria compreso fra 620 e 790 m³.

Per maggiori dettagli sul campionamento si rimanda al *Capitolo 2* [§ 2.5] del presente rapporto.

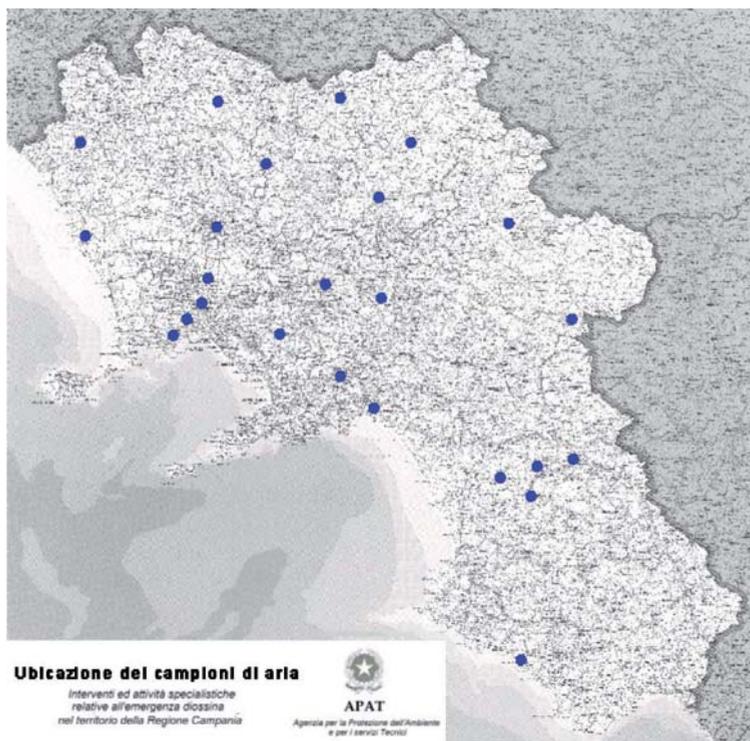


Figura 4.22: Ubicazione dei punti di campionamento di aria.

4.8.2 PROVE DI LABORATORIO

Le analisi per la determinazione del contenuto di PCDD/PCDF e DL-PCB dei campioni di aria atmosferica sono state eseguite sia sul particolato raccolto nei filtri sia nella fase gassosa raccolta sul supporto poliuretano (PUF). Le relative concentrazioni, espresse in ng/m^3 , sono ottenute riferendo tali quantità al volume d'aria campionata.

I metodi utilizzati per le determinazioni analitiche sono di seguito riportati [Tabella 4.13]

Tabella 4.13: Metodi utilizzati per le determinazioni analitiche.

ANALITA	METODO
DL-PCB	ECO/AV/IAC/015 - 018 basato su EPA 1668
PCDD/PCDF	ECO/AV/IAC/001-018 basato su EN 1948-2/3

4.8.3 RIFERIMENTI NORMATIVI

Allo stato attuale non è presente uno standard di riferimento ambientale inerente il tenore di PCDD/PCDF e PCB nell'atmosfera. La legislazione italiana ed europea è, infatti, principalmente volta alla regolamentazione delle emissioni inquinanti di impianti industriali ed inceneritori di rifiuti.

4.8.4 RISULTATI

La sintesi dei risultati è mostrata nella *Tabella 4.14 "Statistiche sui PCDD+PCDF"* e nella *Tabella 4.15 "Statistiche sui DL-PCB"*.

Tabella 4.14: Statistiche sui PCDD+PCDF (ng I-TEQ /m³ - n.d.=D.L.)

	Filtro	PUF	Totale
Numero campioni	25	25	50
Media	$4,56 \times 10^{-5}$	$2,44 \times 10^{-5}$	$7,00 \times 10^{-5}$
Deviazione standard	$5,25 \times 10^{-5}$	$1,33 \times 10^{-5}$	$5,75 \times 10^{-5}$
10° percentile	$1,85 \times 10^{-5}$	$1,83 \times 10^{-5}$	$3,7 \times 10^{-5}$
25° percentile	$1,88 \times 10^{-5}$	$1,87 \times 10^{-5}$	$3,8 \times 10^{-5}$
50° percentile	$2,49 \times 10^{-5}$	$1,92 \times 10^{-5}$	$4,4 \times 10^{-5}$
75° percentile	$5,6 \times 10^{-5}$	$2,38 \times 10^{-5}$	$7,9 \times 10^{-5}$
90° percentile	$8,52 \times 10^{-5}$	$3,45 \times 10^{-5}$	$1,2 \times 10^{-4}$
Massimo	$2,70 \times 10^{-4}$	$8,13 \times 10^{-5}$	$2,94 \times 10^{-4}$
Minimo	$1,81 \times 10^{-5}$	$1,81 \times 10^{-5}$	$3,62 \times 10^{-5}$

Tabella 4.15: Statistiche sui DL-PCB (ngWHO98-TEQ/m³ - n.d.=LOQ)

	Filtro	PUF	Totale
Numero campioni	25	25	25
Media	$3,58 \times 10^{-6}$	$6,00 \times 10^{-6}$	$9,58 \times 10^{-6}$
Deviazione standard	$4,24 \times 10^{-6}$	$8,66 \times 10^{-6}$	$1,06 \times 10^{-5}$
10° percentile	$2,27 \times 10^{-6}$	$2,51 \times 10^{-6}$	$4,8 \times 10^{-6}$
25° percentile	$2,28 \times 10^{-6}$	$2,54 \times 10^{-6}$	$4,9 \times 10^{-6}$
50° percentile	$2,39 \times 10^{-6}$	$2,79 \times 10^{-6}$	$5,2 \times 10^{-6}$
75° percentile	$2,73 \times 10^{-6}$	$6,25 \times 10^{-6}$	$1,1 \times 10^{-5}$
90° percentile	$4,54 \times 10^{-6}$	$9,16 \times 10^{-6}$	$1,6 \times 10^{-5}$
Massimo	$2,19 \times 10^{-5}$	$4,37 \times 10^{-5}$	$5,03 \times 10^{-5}$
Minimo	$2,25 \times 10^{-6}$	$2,33 \times 10^{-6}$	$4,61 \times 10^{-6}$

Per ciascun campione è mostrata la concentrazione di PCDD+PCDF raccolta sul filtro e sul PUF e la concentrazione totale, data dalla somma delle precedenti.

4.9 CAMPIONAMENTO DI PRODOTTI CASEARI DESTINATI AL PUBBLICO CONSUMO

P. BIANCO

ISPRA - Dipartimento Tutela delle Acque Interne e Marine

Nell'ambito del progetto "Emergenza Diossina nella Regione Campania", l'ISPRA ha inteso utilizzare una parte delle risorse economiche disponibili per l'esecuzione di prelievi ed analisi sui prodotti caseari (mozzarella e formaggi) destinati al pubblico consumo, a puro scopo di indagine ambientale conoscitiva.

Gli stabilimenti di produzione (caseifici) che sono stati oggetto di indagine sono ubicati nella Provincia di Caserta, in quelle aree in cui le precedenti fasi di studio hanno evidenziato una maggior presenza di PCDD, PCDF e DL-PCB.

Dopo aver effettuato un censimento delle strutture casearie, che hanno portato ad esaminare 308 aziende casearie produttive ed a censirne 148 in quanto le altre, in base alle indicazioni fornite dalla C.C.I.A.A. di Caserta risultavano essere punti vendita, sedi legali, attività dismesse e/o con indirizzi inesatti, si è stilato un'elenco di caseifici in cui effettuare prelievi di campioni conoscitivi di prodotti caseari.

I criteri utilizzati per l'identificazione delle aziende in cui effettuare il prelievo, si sono basati su una serie di analisi effettuate in campo e da informazioni ed elementi conoscitivi acquisiti presso le Istituzioni pubbliche che controllano il territorio dal punto di vista sanitario, quali Regione Campania - Settore Veterinario -, AA.SS.LL. e Consorzio per la tutela della mozzarella di bufala campana, tenendo anche presenti i vincoli economici derivanti dalle risorse disponibili.

In particolare si è tenuto conto delle strutture casearie che:

- acquisiscono il latte da allevamenti esterni al territorio della Regione Campania
- che lavorano oltre 9.000 ql. di latte, quantità tale da farli considerare di grande capacità produttiva
- che lavorano dai 5.000 ai 9.000 ql. di latte, quantità tale da farli considerare di media capacità produttiva
- che lavorano fino a 5.000 ql. di latte, quantità tale da farli considerare di piccola capacità produttiva.

Sono stati inclusi caseifici che svolgono l'attività ai sensi della Legge 283/62 ex art. 2, che possono effettuare la vendita del prodotto solo al banco. Tra due caseifici che lavorano la stessa quantità di latte si è scelto quello che ha il maggior numero di fornitori.

Nel periodo luglio - settembre 2006, tecnici della *Struttura Tecnico Operativa per la Regione Campania* dell'ISPRA in Caserta, i quali hanno assicurato l'espletamento del servizio in conformità alle specifiche tecniche alle norme di buona esecuzione, congiuntamente a personale tecnico dei Dipartimenti di Prevenzione delle A.S.L. CE1 e CE2, hanno prelevato 40 campioni conoscitivi di prodotti diversi presso altrettante strutture casearie.

Tabella 4.16: Elenco tipologia di prodotto caseario prelevato

TIPOLOGIA PRODOTTO	NUMERO CAMPIONI PRELEVATI
Mozzarella di bufala	31
Mozzarella mista bufala - bovino	4
Formaggio fresco ovicaprino	2
Formaggio fresco ovino	2
Formaggio fresco caprino	1
Totale	40

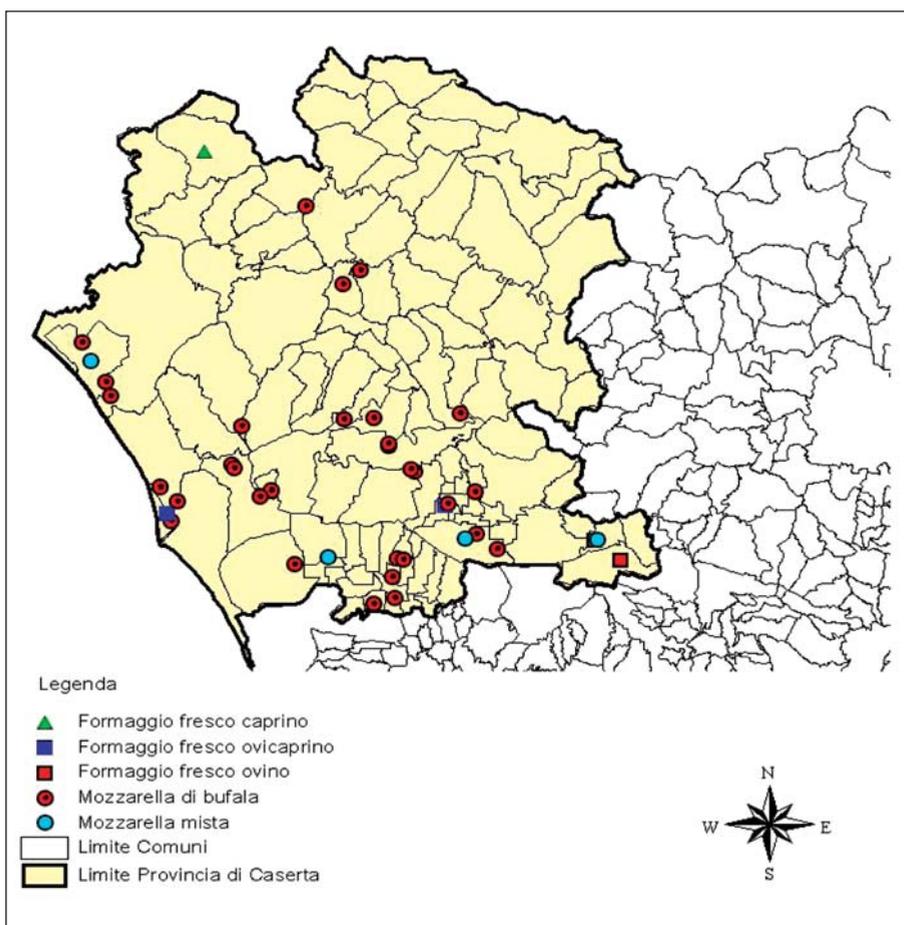


Figura 4.23: Ubicazione delle strutture casearie in cui sono stati prelevati i campioni di prodotti caseari destinati al pubblico consumo

Dalle analisi effettuate sui prodotti prelevati, in riferimento ai limiti fissati dal Regolamento CE n.199/2006, fu riscontrata una positività su un campione di formaggio fresco ovicaprino.

Dello stesso campione venne analizzata anche la seconda aliquota prelevata e rimasta a disposizione per eventuali analisi di verifica. Da tale verifica scaturì un risultato superiore a quello già individuato nel corso della prima analisi.

In data 25.08.06, con nota APAT n. 24132, vengono informati del superamento il Sindaco del Comune interessato, il Ministero dell'Ambiente e Tutela del Territorio e del Mare, il Ministero della Salute e l'ARPA Campania e con nota APAT n. 25038 dell' 8.09.06 le Autorità locali competenti in materia.

Da una riunione convocata per le vie brevi da parte del MATTM, in data 28.08.06 venne svolta una riunione congiunta presso gli uffici del N.O.E. di Caserta in cui parteciparono rappresentanti del Ministero dell'Ambiente, del Ministero della Salute Settore Veterinario, dell' APAT, dell'Istituto Superiore di Sanità, dell'ARPA Campania, della Regione Campania Settore Veterinario, dell' A.S.L. CE2, dei N.A.S. ufficio di Napoli, del Commissario di Governo Emergenza Bonifiche, dell'Istituto Zooprofilattico di Portici (NA) e della Provincia di Caserta Settore Ecologia.

Nella stessa, venne preso atto del risultato ottenuto dall'indagine effettuata e si convenne di gestire la problematica a livello centrale in maniera concertata tra il Ministero della Salute ed il MATTM. Inoltre, il Settore Veterinario della Regione Campania si impegnò ad attuare tutte le procedure di rito.

In data 30.08.06, con nota APAT n. 24326, venne chiesto al Settore Veterinario della Regione Campania ed al Dipartimento di Prevenzione dell'ASL CE2 il supporto operativo per poter attuare la seconda fase di indagine ambientale che avrebbe previsto dei prelievi di latte, mangimi vegetali (erba), foraggio, mangimi ed integratori, da effettuarsi direttamente negli allevamenti fornitori del latte utilizzato per la produzione di quanto prelevato.

Considerato che tale fase creò talune problematiche di non facile e rapida risoluzione relative alle prassi di campionamento e che il tutto coincise con l'insorgere dell'emergenza brucellosi bufalina in Regione Campania [rif. Ordinanza del Ministero della Salute del 14.11.06], l'attività venne considerata terminata da APAT per quanto di propria competenza.

4.10 CONCLUSIONI

L'indagine della prima campagna di monitoraggio, mirata alla definizione dei valori di fondo dei contaminanti PCDD/PCDF e DL-PCB nella regione Campania, ha fornito un quadro generale dello stato di contaminazione delle diverse matrici ambientali. In particolare, è stato rilevato che i congeneri più diffusi sono prevalentemente quelli meno tossici a maggiore gradi di clorurazione.

I risultati della campagna per i suoli hanno mostrato che le concentrazioni più elevate per diossine e furani provengono, per la quasi totalità, da aree urbanizzate e agricole; solo in un numero limitato di casi si sono rilevati superamenti dei limiti di legge [DM 471/99]. Le stesse considerazioni valgono per i DL-PCB ricordando che però i limiti si riferiscono ai PCB totali e non ai soli diossina simili, congeneri ricercati nel corso della campagna.

I dati relativi ai suoli sono stati oggetto di una accurata trattazione statistica, dettagliatamente descritta nel *Capitolo 9*, che ha consentito di suddividere la regione Campania in tre aree di interesse, caratterizzate da diversi valori di concentrazione diffusa di PCDD/PCDF [Figure 4.24a - 4.24b].

Per i *sedimenti fluviali e* nel 31,5% dei campioni si è rilevato il superamento dei limiti del D.M. 367/03 relativamente alla somma di PCDD/PCDF+DL-PCB; tale risultato raffrontato con quello dei suoli evidenzia che la percentuale di superamento del livello di contaminazione dei sedimenti è più elevato di quello dei suoli. Le concentrazioni maggiori di contaminanti sono state riscontrate nei campioni prelevati nel bacino idrografico dei Regi Lagni.

Per le *acque superficiali* i risultati mostrano un'ampia distribuzione dei valori di concentrazione sia per le diossine che per i policlorobifenili; le concentrazioni maggiori di contaminanti sono state riscontrate nei campioni prelevati nel bacino idrografico dei Regi Lagni.

Per i *sedimenti marino costieri* i risultati sono, come atteso, più bassi di quelli dei corpi idrici proprio in conseguenza della maggior rimozione e rimescolamento che si ha in un bacino aperto.

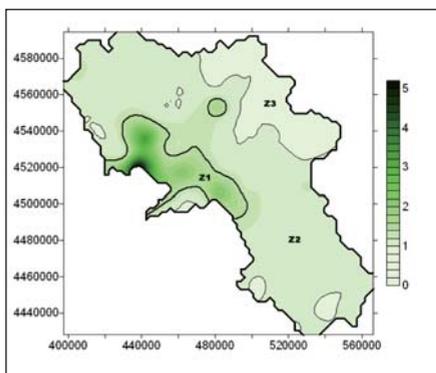


Figura 4.24a: Mappa della concentrazione di PCDD/PCDF in ngWHO98-TEQ /kg s.s. relativa alla contaminazione diffusa dei suoli stimata coi dati della I campagna.

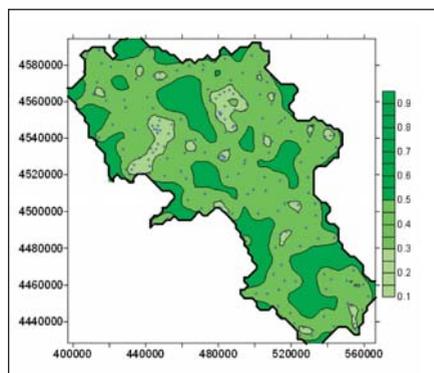


Figura 4.24b: Mappa della deviazione standard di stima associata alla mappa di Figura 4.24a.

Tali zone sono state oggetto di un'ulteriore fase di analisi, dando avvio alla seconda campagna di indagine.

Bibliografia

APAT [Marzo 2005]. Emergenza diossina nel territorio della regione Campania – Interventi ed attività specialistiche – Rapporto preliminare sulla matrice suolo.

APAT [Marzo 2005]. Emergenza diossina nel territorio della regione Campania – Interventi ed attività specialistiche – Rapporto preliminare sulla matrice sedimenti marino costieri.

APAT [Aprile 2005]. Emergenza diossina nel territorio della regione Campania – Interventi ed attività specialistiche – Rapporto preliminare sulla matrice sedimenti.

APAT [Aprile 2005]. Emergenza diossina nel territorio della regione Campania –

- Interventi ed attività specialistiche – Rapporto preliminare sulla matrice acque superficiali.
- APAT [Luglio 2005]. Emergenza diossina nel territorio della regione Campania – Interventi ed attività specialistiche – Rapporto preliminare sulla matrice aria.
- APAT [Giugno 2005]. Emergenza diossina nel territorio della regione Campania – Interventi ed attività specialistiche – Diossine, Furani e PCB_{dl} in Campania: Inquadramento spaziale e temporale.
- ASTM D 422 – 63 (90) (Standard Test Method for Particle Size Analysis of Soil).
- ASTM D 2487-93 Classification of Soils for Engineering Purposes (Unified Soil Classification System)
- DECRETO LEGISLATIVO 5 FEBBRAIO 1997, N. 22: Attuazione delle direttive 91/156/CEE sui rifiuti, 91/689/CEE sui rifiuti pericolosi e 94/62/CE sugli imballaggi e sui rifiuti di imballaggio. (G.U. n. 38 del 15 febbraio 1997, Suppl. Ordinario n. 33)
- DECRETO LEGISLATIVO 3 APRILE 2006 n. 152 Norme in materia ambientale. (G.U. n. 88 del 14 aprile 2006 – Suppl. Ordinario n. 96) e s.m.i.
- DECRETO MINISTERIALE 25 OTTOBRE 1999 n. 471: Regolamento recante criteri, procedure e modalità per la messa in sicurezza, la bonifica e il ripristino ambientale dei siti inquinati, ai sensi dell'articolo 17 del decreto legislativo 5 febbraio 1997, n. 22, e successive modificazioni e integrazioni. (G.U. n. 293 del 15 dicembre 1999, Suppl. Ordinario n. 218)
- DECRETO MINISTERIALE 6 NOVEMBRE 2003 n. 367: Regolamento concernente la fissazione di standard di qualità nell'ambiente acquatico per le sostanze pericolose, ai sensi dell'articolo 3, comma 4, del decreto legislativo 11 maggio 1999, n. 152. (G.U. n. 5 del 8 gennaio 2004)
- DECRETO MINISTERIALE 14 APRILE 2009, n. 56 “Regolamento recante “Criteri tecnici per il monitoraggio dei corpi idrici e l'identificazione delle condizioni di riferimento per la modifica delle norme tecniche del decreto legislativo 3 aprile 2006, n. 152, recante Norme in materia ambientale, predisposto ai sensi dell'articolo 75, comma 3, del decreto legislativo medesimo. (G.U. n. 124 del 30 maggio 2009, Suppl. Ordinario n. 83)
- DOCUMENTO TECNICO ICRAM [2004]: “Valori di intervento per i sedimenti di aree fortemente antropizzate con particolare riferimento ai Canale Regi Lagni ricadente nel Sito di Bonifica di Interesse Nazionale Domizio Flegreo ed Agro Aversano.
- LEGGE N. 268 DEL 24 SETTEMBRE 2003: Conversione in legge, con modificazioni, del decreto-legge 24 luglio 2003, n. 192, recante interventi urgenti a favore del comparto agricolo colpito da eccezionali avversità atmosferiche e dall'emergenza diossina nella Campania. Ecologia. (G.U. n. 223 del 25 settembre 2003)
- METODO VII.3 D.M. 13.09.99 Ministero delle politiche agricole e forestali D.M. 13-9-1999 Approvazione dei «Metodi ufficiali di analisi chimica del suolo». Pubblicato nella G.U. 21 ottobre 1999, 248, S.O. Allegato VII - Carbonio organico – Metodo VII.3 Determinazione del carbonio organico (metodo walkley-black)
- EPA 1668 (Toxic Polychlorinated Biphenyls by Isotope Dilution High Resolution Gas Chromatography/High Resolution Mass Spectrometry) EPA 1613 (Analysis of Dioxins and Furans in Wastewater)
- METODO II.2 D.M. 13.09.99 - Ministero delle politiche agricole e forestali D.M. 13-9-1999 Approvazione dei «Metodi ufficiali di analisi chimica del suolo». Pubblicato nella G.U. 21 ottobre 1999, 248, S.O. Allegato II – Preparazione e carat-

terizzazione granulometrica del campione – Metodo II.2 Determinazione gravimetrica del contenuto di umidità

RIUNIONE DEL 2 AGOSTO 2005 tenutasi presso la Direzione Qualità della Vita del Ministero dell'Ambiente e della Tutela del Territorio, alla quale hanno partecipato i rappresentanti del Ministero e di ISPRA, ISS, ICRAM e ARPAC (le cui conclusioni sono state riportate nel verbale della Conferenza dei Servizi decisoria del sito di interesse nazionale Litorale Domizio Flegreo e Agro Aversano del 11 ottobre 2005).

VAN DEN BERG M., BIRNBAUM L.S., BOSVELD A.T.C., BRUNSTRÖM B., COOK P., FEELEY M., GIESY J.P., HANBERG A., HASEGAWA R., KENNEDY S.W., KUBIAK T., LARSEN J.C., VAN LEEUWEN F.X.R., DJIEN LIEM A.K., NOLT C., PETERSON R.E., POELLINGER L., SAFE S., SCHRENK D., TILLITT D., TYSKLIND M., YOUNES M., WÆRN F. E ZACHAREWSKI T. [1998] Toxic Equivalency Factors (TEFs) for PCBs, PCDDs, PCDFs for Humans and Wildlife. *Environmental Health Perspectives* 106(12) 775-792.



II FASE

Coordinamento: **C. OTTAVI**

ISPRA - Dipartimento Tutela delle Acque Interne e Marine

5.1 PREMESSA

C. OTTAVI

ISPRA - Dipartimento Tutela delle Acque Interne e Marine

La seconda fase del “progetto diossina” è consistita primariamente nella ricerca della contaminazione laddove le risultanze della prima fase indicavano che maggiore era la probabilità di trovare significative concentrazioni degli inquinanti di interesse. In aggiunta è stata data importanza all’aspetto della rappresentatività del dato [cfr. *Capitolo 6, § 6.5*] ed all’ecotossicologia [cfr. *Capitolo 11*], si sono indagate matrici che non lo erano state nel corso della prima fase [ittiofauna - *Capitolo 12, vegetali - Capitolo 13*], si è iniziato ad affrontare la problematica degli incendi di materiale vario inattesi e con localizzazioni imprevedibili [cfr. *Capitolo 7*]; infine si è utilizzata la geostatistica e la modellistica ambientale [cfr. *Capitolo 9*]. Per quanto riguarda le attività di campo ed analitiche si è deciso di coinvolgere il sistema Agenziale, per quanto possibile ed in base alle disponibilità di strumentazione e di personale: questa scelta è scaturita da considerazioni di tipo strategico ed economico; oltre all’ISPRA, delle 21 ARPA/APPA hanno aderito al progetto più del 50% (12 Agenzie).

Il primo aspetto, di gran lunga più importante, è stata la possibilità di intercalibrare tutti i laboratori in modo tale che qualunque di essi che esegua le analisi produce risultati confrontabili e paragonabili agli altri. Tenuto conto della complessità dei macchinari e delle procedure analitiche, questo è un risultato di grande rilievo. In considerazione poi del fatto che anche le procedure di prelievo, trasporto e conservazione dei campioni sono state concordate con le ARPA coinvolte, si comprende come si possa dire che la scelta fatta sia stata opportuna e apportatrice di grandi benefici al sistema paese.

5.2 METODOLOGIA ED APPROCCIO ALLA PROBLEMATICHE

C. OTTAVI

ISPRA - Dipartimento Tutela delle Acque Interne e Marine

L’esecuzione della seconda campagna di campionamento ed analisi ha seguito modalità diverse dalla prima ove l’intero processo prelievo-analisi era stato attuato da un soggetto unico, ovviamente sotto la supervisione di ISPRA.

Come accennato in precedenza, il coinvolgimento delle ARPA/APPA che hanno aderito al progetto, ha comportato innegabili vantaggi, ma ha richiesto uno sforzo organizzativo e di coordinamento maggiore da parte dell’ISPRA.

Il dipartimento ACCQ si è impegnato nel coordinamento generale, nell’esecuzione dei sopralluoghi, nel coordinamento ed esecuzione dell’attività di campo e, da un certo punto in poi, anche della fase analitica, nel coordinamento e redazione del presente rapporto, nella messa a punto della banca dati.

Le attività di analisi, il piano per l’assicurazione di qualità, la comparabilità dei dati analitici definendo procedure armonizzate per il campionamento, la preparazione

dei campioni, il processo analitico e l'organizzazione di due circuiti di interconfronto sulla determinazione dei contaminanti oggetto dell'indagine, la valutazione della rappresentatività dei risultati ottenuti, adottando la procedura elaborata dal Dipartimento Ambiente e connessa Prevenzione Primaria dell'Istituto Superiore di Sanità, sono state curate seguite e coordinate dal dipartimento AMB di ISPRA.

Il dipartimento SUO, sempre di ISPRA, ha partecipato alla definizione dei criteri per l'identificazione dei punti di campionamento, ha messo a punto il progetto di bonifica "hot spots" nel comune di Acerra, è stato coinvolto ogni volta che si sono riscontrati superamenti sui suoli, è stato presente nelle occasioni in cui si sono assunte decisioni strategiche.

Un riferimento particolare va al personale della struttura operativa del Dipartimento ACQ dell'ISPRA di sede a Caserta che ha garantito i contatti con le istituzioni Campane, seguito, anche operativamente quando necessario, le attività di prelievo, conservazione e trasporto dei campioni di suolo e vegetali.

Infine di deve citare l'ARPAC, che ha garantito, attraverso l'ARPAC Multiservizi SPA, sua società *in house*, le risorse umane e di trasporto necessarie all'intera fase dei prelievi di suolo.

I sopralluoghi, propedeutici al campionamento vero e proprio, hanno riguardato 13 siti, ricadenti nel territorio delle 5 provincie campane, ed hanno richiesto 40 gg/ uomo nel corso dell'agosto e settembre 2008.

L'impegno delle varie ARPA/ APPA, in riferimento alla parte analitica è sintetizzato nella seguente tabella.

Tabella 5a

ARPA/ APPA	Campioni affidati	Laboratori	Campioni misurati per PCB	Campioni misurati Diossine+PCB
Piemonte	64	Torino		40
		Alessandria	24	
Lombardia	96	Milano		67
		Brescia	29	
Umbria	118	Perugia	118	
Lazio	66	Rieti	66	
Sicilia	60	Catania	50	
		Palermo	10	
Puglia	20	Taranto		20
Toscana	45	Firenze		23
		Massa Carrara	22	
Liguria	19	Genova		19
Veneto	21	Venezia		21
Emilia Romagna	30	Ravenna*	70	
Bolzano	30	Bolzano	30	
Totale	569		373	236

* a Ravenna sono pervenuti i campioni parzialmente lavorati della Liguria e del Veneto

Infine, per comodità, si riportano nuovamente [cfr. *Capitolo 1, § 1.3.1*] i dati relativi al numero di campioni ed alle matrici a cui si riferiscono: suolo (611 campioni analizzati), sedimenti (54), ittiofauna (40), matrici vegetali (47), residui di incendi (10).

5.3 POTENZIALI EMISSIONI E FATTORI DI PRESSIONE (SORGENTI PUNTUALI O DI TIPO DIFFUSO)

M. COBUCCIO

ISPRA - Dipartimento Tutela delle Acque Interne e Marine

L'andamento delle emissioni di diossine in funzione delle potenziali sorgenti di PCDD/PCDF è riportato in un grafico [Figura 5.1] sviluppato dall'Agenzia per la Protezione dell'Ambiente degli Stati Uniti (USEPA) del 2004, nell'ambito di uno studio sulle potenziali sorgenti.

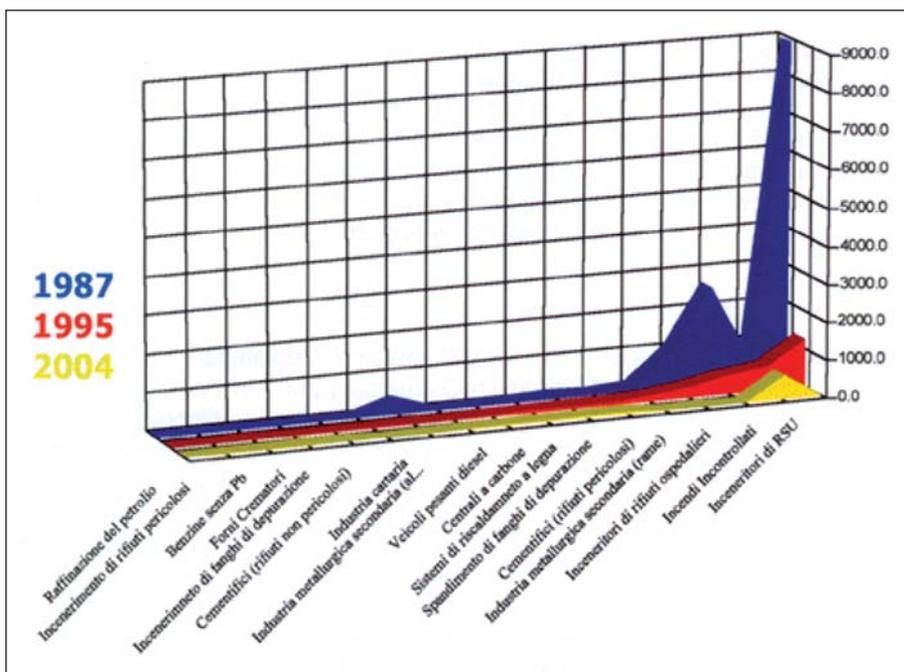


Figura 5.1: Andamento delle emissioni di diossine in funzione delle potenziali sorgenti di PCDD/PCDF (adattato da dati US EPA 2004)

Dal grafico si ricava che, pur con i dovuti "distinguo" legati alle differenti realtà tecnologiche ed ambientali esistenti fra Italia ed USA, i contributi dovuti alle *emissioni controllate* quali, ad esempio, quelle rilevate nei gas combusti prodotti dagli inceneritori di rifiuti negli anni '80, con il miglioramento delle tecnologie di combustione (es. alle modalità di combustione, alle temperature di combustione, alla tipologia di sistemi di abbattimento), si sono drasticamente ridotte. Considerazioni analoghe valgono pressoché per tutti i processi tecnologici quali la combustione di rifiuti nei cementifici e nei processi di fusione di metalli, ecc.

Diverso è il problema posto dalle combustioni incontrollate che risultano essere, ad oggi, la sorgente più significativa di PCDD/PCDF.

La Campania, come già detto, è una regione caratterizzata da numerose pressioni ambientali risultanti da intense attività industriali ed agricole, dalla presenza di aree urbane diffuse e ad alta densità abitativa, da numerose discariche di rifiuti urbani ed industriali, da aree industriali dismesse ed attive e da vari siti di abbandono incontrollato di rifiuti anche pericolosi.

Il Decreto Legge n. 192 del 24 luglio 2003, convertito con modificazioni dalla Legge n. 268 del 24 Settembre 2003, rappresenta una parte della risposta che il Ministero dell'Ambiente e della Tutela del Territorio ha predisposto per far fronte alle problematiche poste dalla presenza di *diossine* sul territorio della Regione Campania.

5.3.1 CENSIMENTO

La Struttura Operativa ISPRA di Caserta ha predisposto un programma di censimento che ha interessato le attività casearie e le attività industriali comprese nell'Allegato I del D.Lgs. n. 59/05, che ha abrogato il D.Lgs. n. 372/99 in attuazione della direttiva 96/61/CE relativa alla prevenzione e riduzione integrate dell'inquinamento [Direttiva IPPC], che si è eseguito nelle aree che la prima campagna d'indagine aveva evidenziato la necessità di approfondimenti.

Le aree interessate al censimento, sono state individuate in 104 comuni della Provincia di Caserta ed in 59 comuni della Provincia di Napoli, così come di seguito elencati:

Tabella 5b

Comuni provincia di Caserta			
1	Ailano	23	Castel Campagnano
2	Alife	24	Castel di Sasso
3	Alvignano	25	Castello del Matese
4	Arienzo	26	Castel Morrone
5	Aversa	27	Castel Volturno
6	Baia e Latina	28	Cervino
7	Bellona	29	Cesa
8	Caianello	30	Ciorlano
9	Caiazzo	31	Conca della Campania
10	Calvi Risorta	32	Curti
11	Camigliano	33	Dragoni
12	Cancello ed Arnone	34	Fontegreca
13	Capodrise	35	Formicola
14	Capriati a Volturno	36	Francelise
15	Capua	37	Frignano
16	Carinaro	38	Gallo Matese
17	Carinola	39	Galluccio
18	Casagiove	40	Giano Vetusto
19	Casal di Principe	41	Gioia Sannitica
20	Casaluce	42	Grazzanise
21	Casapulla	43	Gricignano di Aversa
22	Caserta	44	Letino
		45	Liberi
		46	Lusciano
		47	Macerata Campania
		48	Maddaloni
		49	Marcianise
		50	Marzano Appio
		51	Mignano Monte Lungo
		52	Mondragone
		53	Orta di Atella
		54	Parete
		55	Pastorano
		56	Piana di Monte Verna
		57	Piedimonte Matese
		58	Pietramelara
		59	Pietravairano
		60	Pignataro Maggiore
		61	Pontelatone
		62	Portico di Caserta
		63	Prata Sannita
		64	Pratella
		65	Presenzano
		66	Raviscanina

continua

segue Tabella 5b

Comuni provincia di Caserta					
67	Recale	80	San Potito Sannitico	92	Teverola
68	Riardo	81	San Prisco	93	Tora e Piccilli
69	Rocca d'Evandro	82	Santa Maria a Vico	94	Trentola-Ducenta
70	Roccamonfina	83	Santa Maria Capua Vetere	95	Vairano Patenora
71	Roccaromana			96	Valle Agricola
72	Rocchetta e Croce	84	Santa Maria la Fossa	97	Valle di Maddaloni
73	Ruviano	85	San Tammaro	98	Villa di Briano
74	San Cipriano d'Aversa	86	Sant'Angelo d'Alife	99	Villa Literno
75	San Felice a Cancellò	87	Sant'Arpino	100	Vitulazio
76	San Gregorio Matese	88	Sessa Aurunca	101	Falciano del Massico
77	San Marcellino	89	Sparanise	102	Cellole
78	San Nicola la Strada	90	Succivo	103	Casapesenna
79	San Pietro Infine	91	Teano	104	San Marco Evangelista
Comuni provincia di Napoli					
1	Acerra	21	Crispano	41	Qualiano
2	Afragola	22	Frattamaggiore	42	Quarto
3	Arzano	23	Frattaminore	43	Roccarainola
4	Bacoli	24	Giugliano in Campania	44	San Gennaro Vesuviano
5	Brusciano	25	Grumo Nevano	45	San Giuseppe Vesuviano
6	Caivano	26	Liveri	46	San Paolo Bel Sito
7	Calvizzano	27	Marano di Napoli	47	San Vitaliano
8	Camposano	28	Mariglianella	48	Sant'Anastasia
9	Carbonara di Nola	29	Marigliano	49	Sant'Antimo
10	Cardito	30	Massa di Somma	50	Saviano
11	Casalnuovo di Napoli	31	Melito di Napoli	51	Scisciano
12	Casamarciano	32	Mugnano di Napoli	52	Serrara Fontana
13	Casandrino	33	Napoli	53	Somma Vesuviana
14	Casavatore	34	Nola	54	Striano
15	Casoria	35	Ottaviano	55	Terzigno
16	Castello di Cisterna	36	Palma Campania	56	Tufino
17	Cercola	37	Poggioreale	57	Villaricca
18	Cicciano	38	Pollena Trocchia	58	Visciano
19	Cimitile	39	Pomigliano d'Arco	59	Volla
20	Comiziano	40	Pozzuoli		

L'attività di censimento è stata pianificata in quattro fasi di lavoro:

- 1) Acquisizione informazioni
- 2) Elaborazione informazioni
- 3) Sopralluoghi in campo
- 4) Informatizzazione dei dati acquisiti

1) Acquisizione informazioni

Attività casearie

Il reperimento delle informazioni è stato effettuato mediante le indicazioni fornite da:

- Camera di Commercio della Provincia di Caserta

- Camera di Commercio della Provincia di Napoli
- A.S.L. CE1
- A.S.L. CE2

Attività industriali

La ricerca è stata effettuata sulla base degli elenchi forniti da:

- Camera di Commercio della Provincia di Caserta
- Camera di Commercio della Provincia di Napoli
- Aziende Sanitarie Locali
- ARPAC - Agenzia Regionale per la Protezione Ambientale della Campania
- Registro delle emissioni inquinanti industriali INES

2) Elaborazione delle informazioni

Attività casearie

Dalle informazioni fornite, nell'area d'interesse in cui effettuare il censimento sono state segnalate 537 attività casearie tra cui ne sono state selezionate 278, così distribuite:

Tabella 5c

PROVINCIA	ATTIVITÀ CASEARIE SEGNALATE	ATTIVITÀ CASEARIE SELEZIONATE
Caserta	308	260
Napoli	229	18
Totale	278	

Attività industriali

Dalle informazioni fornite, nell'area d'interesse in cui effettuare il censimento sono state segnalate 11.586 attività industriali tra cui ne sono state selezionate 1.087, presumibilmente fonti d'emissione di diossine nel loro processo lavorativo ed accorpate per comune d'insediamento:

Tabella 5d

PROVINCIA	ATTIVITÀ INDUSTRIALI SEGNALATE	ATTIVITÀ INDUSTRIALI SELEZIONATE
Caserta	8.735	696
Napoli	2.851	391
Totale	1.087	

3) Sopralluoghi in campo

L'attività si è sviluppata con 1.365 sopralluoghi all'esterno delle attività casearie ed industriali selezionate, acquisendo dati relativi alla caratterizzazione delle aree circostanti, il rilevamento fotografico e la localizzazione georeferenziata del sito censito con coordinate geografiche UTM 33 Datum WGS84. Tali dati sono stati riportati su una scheda di sopralluogo appositamente predisposta.

4) Informatizzazione dei dati

L'attività si è sviluppata con la registrazione dei dati delle schede di sopralluogo in un data base. Dai quali è risultato quanto segue:

Attività casearie

Sono state visionate 278 strutture casearie di cui 161 censite.

Le restanti non sono state oggetto di censimento in quanto presentavano le seguenti caratteristiche:

- punto vendita o sede legale e non struttura di produzione;
- indirizzo fornito inesatto;
- struttura dismessa.

In *Figura 5.2* si riporta l'ubicazione dei caseifici censiti

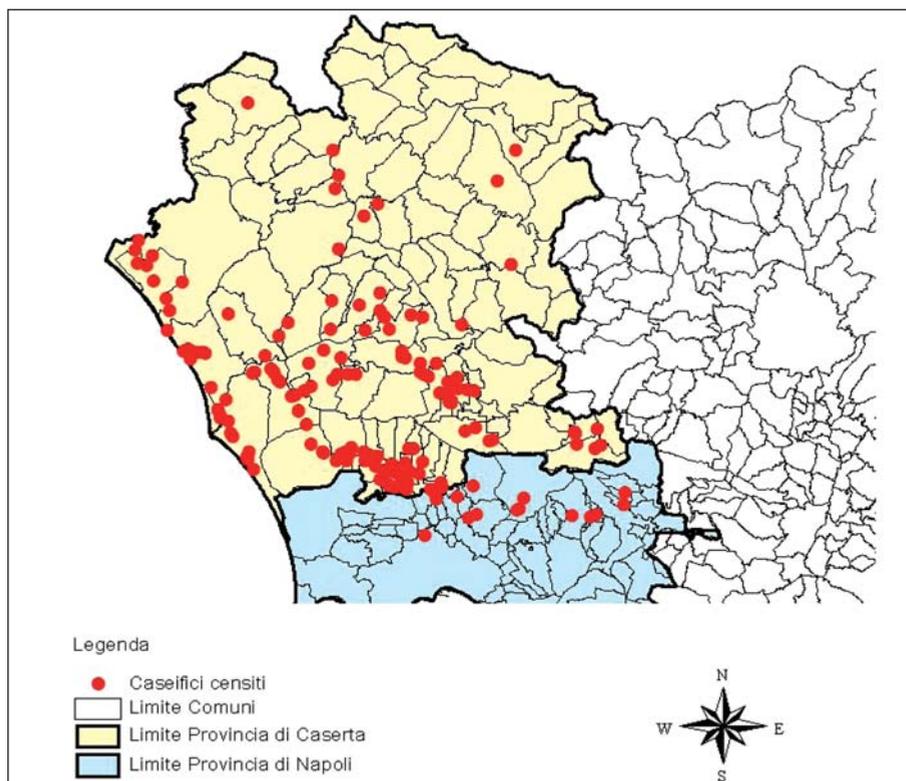


Figura 5.2: Ubicazione dei caseifici censiti

Attività industriali

Provincia di Caserta

Delle 696 attività industriali selezionate, ne sono state censite 230, di cui 131 con emissioni in atmosfera e 99 senza emissioni in atmosfera.

La *Figura 5.3* riporta l'ubicazione delle attività industriali censite

Le restanti 466 non sono state oggetto di censimento in quanto presentavano le seguenti caratteristiche:

- 106 sede legale e non stabilimento di produzione;
- 223 non rilevate all'indirizzo fornito (indirizzo fornito inesatto, attività dimessa, attività sconosciuta in loco);
- 137 non utile ai fini del censimento in quanto non trattasi di attività riconducibile ad un eventuale inquinamento da diossine (es. punto vendita, piccolo laboratorio artigiano).

Provincia di Napoli

Delle 391 attività industriali selezionate, ne sono state censite 66, di cui 19 con emissioni in atmosfera e 47 senza emissioni in atmosfera. Le restanti 325 non sono state oggetto di censimento in quanto presentavano le seguenti caratteristiche:

- 111 sede legale e non stabilimento di produzione;
- 156 non rilevate all'indirizzo fornito (indirizzo fornito inesatto, attività dimessa, attività sconosciuta in loco);

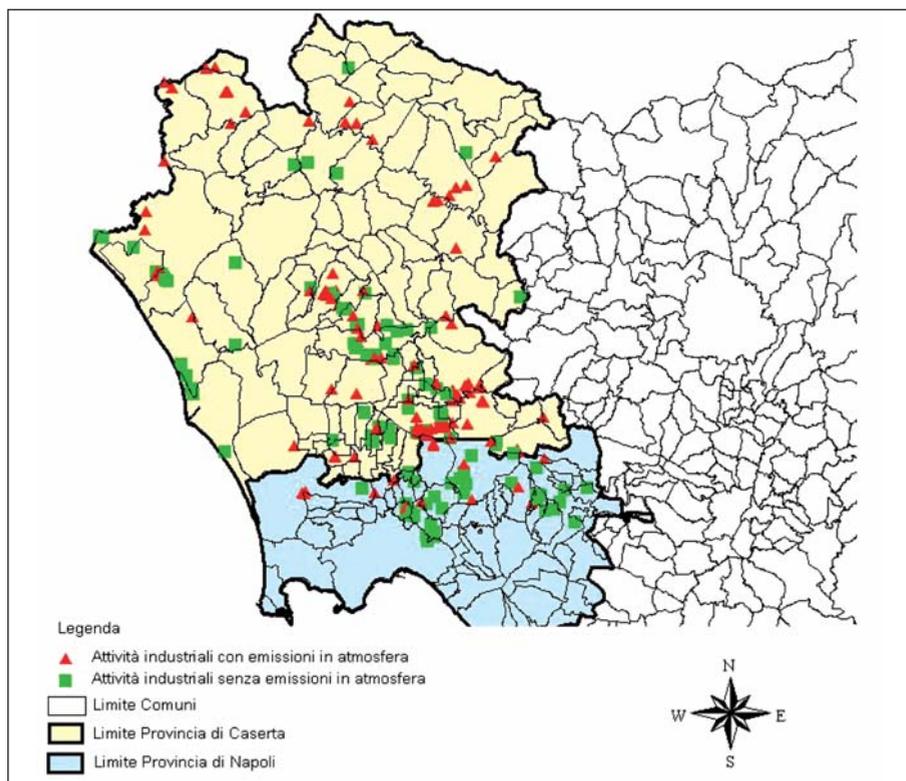


Figura 5.3: Ubicazione delle attività industriali censite

- 58 non utile ai fini del censimento in quanto non trattasi di attività riconducibile ad un eventuale inquinamento da PCDD/PCDF (es. punto vendita, piccolo laboratorio artigiano).

È da evidenziare, che durante le attività di sopralluogo sono state visionate e censite anche altre attività casearie e industriali non comprese negli elenchi forniti dagli Enti interpellati; di conseguenza il censimento effettuato non può essere considerato elemento esaustivo in quanto sul territorio di interesse potrebbe esserci la presenza di altre attività non rilevate.

5.3.2 INCENDI

L'attività di censimento ha riguardato anche gli incendi e sono stati individuati, ed in molte occasioni censiti durante la loro combustione, numerosi incendi di materiale abbandonato caratterizzato da:

- rifiuti misti
- pneumatici
- residui di fonderia
- balle di tessuti
- lastre di cemento-amianto

Tra di essi sono stati scelti 20 incendi, tra quelli maggiormente significativi e con una frequenza continua di combustione, intorno ai quali è stato eseguito un campionamento del suolo [Figure 5.4 e 5.5].

Gli incendi selezionati, sono stati individuati nei seguenti comuni della province di Caserta e di Napoli:

Provincia di Caserta

- n. 1 Comune di San Marcellino
- n. 5 Comune di Marcianise
- n. 2 Comune di Maddaloni
- n. 1 Comune di Orta di Atella
- n. 1 Comune di San Marco Evangelista
- n. 1 Comune di Succivo
- n. 1 Comune di San Tammaro

Provincia di Napoli

- n. 1 Comune di Acerra
- n. 1 Comune di Crispano
- n. 1 Comune di Afragola
- n. 4 Comune di Caivano
- n. 1 Comune di Qualiano



Figura 5.4: Incendio - Colonna di fumo verticale



Figura 5.5: Incendio – Combustione di pneumatici

5.4 PROGETTO DI BONIFICA “HOT SPOTS” NEL COMUNE DI ACERRA

F. PASCARELLA, M. FRATINI, R. MAZZITELLI

ISPRA - Dipartimento Difesa del Suolo

5.4.1 OGGETTO E SCOPO DEL PROGETTO

A seguito della segnalazione da parte del Commissario Delegato per l'emergenza nel territorio del comune di Acerra di concentrazioni anomale di PCDD/PCDF nel territorio del comune, sono state realizzate due indagini, tra loro coordinate, finalizzate ad approfondire le conoscenze sulla problematica:

- “Progetto di campionamento dei suoli del Comune di Acerra”, redatto da APAT e approvato con decreto n. 1 del 08.06.2007 dal Sindaco di Acerra in qualità di Commissario Delegato per il superamento dello stato di emergenza socio-economica-ambientale causato dall'inquinamento ambientale da PCDD/PCDF.
- “Piano di caratterizzazione dei suoli di Acerra”, redatto da ARPA Campania (ARPAC) e approvato dalla Conferenza di Servizi decisoria del 01.03.2007;

I risultati della caratterizzazione effettuata da APAT hanno evidenziato il superamento delle Concentrazioni Soglia di Contaminazione (CSC) riferite alla destinazione d'uso “verde pubblico, privato e residenziale” di cui alla Tabella 1, colonna A dell'Allegato 5 al Titolo V del D.Lgs. 152/06 per i parametri PCDDF in un solo campione, prelevato in località Calabricito, con concentrazioni pari a 150 ng-TEQ/kg sostanza secca (s.s.) rispetto al limite (CSC) pari a 10 ng-TEQ/kg sostanza secca (s.s.)

Analogamente l'indagine ARPAC ha evidenziato, tra l'altro, il superamento delle CSC nel suolo e nel sottosuolo, riferite alla Tabella 1, colonna A su campioni prelevati in corrispondenza della discarica abusiva di Calabricito e dell'area attigua, con una concentrazione massima pari a 3,299 ng-TEQ/kg sostanza secca (s.s.), in un punto in località Varigliano, con una concentrazione rilevata pari a 27,3 ng-TEQ/kg sostanza secca (s.s.) e in un punto limitrofo all'Interporto Sud Europa Maddaloni-Marcianise con una concentrazione pari a 83,90 ng-TEQ/kg sostanza secca (s.s.).

Nella Conferenza di Servizi del 28 marzo 2008 è stato concordato che, secondo quanto disposto dalla Convenzione stipulata tra MATTM e APAT, l'APAT stessa preparasse il progetto degli interventi di messa in sicurezza e bonifica degli “hot spots” interessati dalla contaminazione da diossina. L'intervento si doveva coordinare con la rimozione dei cumuli dei rifiuti presenti all'interno del perimetro della discarica, per il quale il Commissario di Governo per le Bonifiche aveva già emanato un ordine di servizio alla società Jacorossi, utilizzando le modalità di smaltimento e le strutture logistiche e di cantiere in modo da ridurre i costi e ottimizzare la realizzazione dei due interventi.

Nella trattazione dei dati è importante evidenziare anche un aspetto trattato nel Piano Regionale di Bonifica dei Siti Inquinati della Regione Campania, approvato dalla Giunta Regionale con Deliberazione 711 del 13 giugno 2005. Nel capitolo 9.2 “I limiti di riferimento [la situazione finale]”, infatti, in relazione alla matrice suolo si prevede che “Per quanto riguarda i suoli da uso agricolo si prenderà a riferimento la colonna A della tabella 1 dell'Allegato 1 al D.M. 471/99” [attualmente D.Lgs. 152/06].

5.4.2 CONTAMINAZIONE E CARATTERISTICHE DEI SITI

Come già evidenziato i siti interessati dagli interventi di rimozione dei terreni sono tre [Figura 5.6]:

- il primo adiacente la discarica abusiva di Calabricito,
- il secondo costituito da un "hot spot" localizzato in prossimità Interporto Sud Europa Maddaloni-Marcianise
- il terzo costituito da un "hot spot" posto in località Varignano.



Figura 5.6: localizzazione dei punti d'intervento su ortofoto.

Area adiacente la discarica di Calabricito

Il sito nel quale è stata rilevata la maggiore concentrazione di campioni di terreno contaminato è ubicato in località Calabricito, al limite NE del territorio comunale di Acerra, ad una distanza di circa 125 m dall'autostrada A30 Caserta-Salerno e di 6 km, in direzione SO, dal centro abitato.

Il sito riguarda la discarica, indicata in rosso nella figura che segue, e le aree ad essa adiacenti. La discarica, oggetto in passato di scarichi illegali di rifiuti di vario genere, ha una forma trapezoidale allungata in direzione NE-SW, delimitata ad E e S da una strada interpodereale, a N da un fosso, quasi interamente ostruito da rifiuti nel tratto adiacente l'area d'interesse, a SW da campi coltivati.

L'area è stata oggetto, tra il 2003 e il 2004, di interventi di messa in sicurezza finalizzati ad impedire ulteriori fenomeni di scarico non autorizzato di rifiuti.

In particolare, la discarica di Calabricito può essere suddivisa in due zone:

- la prima zona, di forma triangolare, si sviluppa su di una superficie di circa 5.000 m² ed è occupata da cumuli di rifiuti che vanno ad invadere anche la depressione del fosso limitrofo. L'area era sede di scarico illegale di rifiuti che

talvolta erano bruciati con nocumento per l'ambiente e la sicurezza della vicina autostrada;

- la seconda zona, con un'estensione di circa 20.000 m², morfologicamente caratterizzata da depressioni e cumuli artificiali creati in seguito agli scavi per le indagini commissionate dalla Procura della Repubblica presso il Tribunale di Nola nel 1995. L'intera area è occupata da rifiuti misti a terreno vegetale, distribuiti in maniera piuttosto uniforme.

La zona è caratterizzata da una topografia sub-pianeggiante che, come riportato dal rilievo plano-altimetrico eseguito dalla SOGIN (Tavola 4 del Piano della Caratterizzazione), è posta ad una quota di circa 31-32 m s.l.m.

Per quanto riguarda la contaminazione, i dati utilizzati sono quelli delle recenti indagini realizzate da ARPAC e APAT. Come noto, la definizione dei risultati analitici dei PCDD/PCDF richiede che la concentrazione rilevata sia moltiplicata per un fattore di tossicità equivalente (TEF). I valori di tossicità utilizzati sia dall'APAT sia dall'ARPAC fanno riferimento a quelli definiti dalla convenzione internazionale del 1989, indicati come (I-TEF).

I campioni di suolo, come già descritto nei paragrafi precedenti, sono stati prelevati a circa 40 cm dal piano campagna. I risultati analitici (vedi le tabelle che seguono) sono stati confrontati con le concentrazioni soglia di contaminazione (CSC) di cui colonna A, della Tabella 1, Allegato 5 al D.Lgs. 152/06 e s.m.i. relativa a siti ad uso verde pubblico, privato e residenziale, in considerazione della destinazione d'uso del sito prevista dal PRG cioè Zona H - Aree naturali e archeologiche.

Come anticipato nella premessa, questo progetto riguarda solo la rimozione degli *hot spots* nelle adiacenze della discarica poiché i lavori nella parte interna sono stati già affidati dal Commissario di Governo per le bonifiche ad una società convenzionata. Ai fini della delimitazione delle aree d'intervento, sono stati quindi considerati solo i punti identificati dai campioni NAMC027, NATS028, NATS032 e NATS033 e [Tabella 5. 1] mentre quelli interni [Tabella 5. 2] sono riportati solo per completare il quadro della contaminazione dell'area. Nelle *tabelle sottostanti* si riportano le date di campionamento, i codici d'identificazione dei campioni, le coordinate geografiche, e i valori di PCDD/PCDF e di PCB totali.

Tabella 5.1: punti in cui si sono rilevate concentrazioni di PCDD/PCDF e PCB totali superiori ai limiti, esterni alla discarica di Calabricito (oggetto di questa MISE)

ID	Data	Toponimo	Id certificato	id campione	X	Y	PCDD PCDF (I-TEQ)	PCB totali
82	09/07/07	Calabricito	NN	NAMC027	450133	4538310	27,40	4,1777
222	05/09/07	Calabricito	NN	NATS028	450019	4538164	23,70	3,7905
226	10/07/07	Calabricito	NN	NATS032	449833	4538230	22,80	6,9463
227	10/07/07	Calabricito	NN	NATS033	449817	4538333	10,40	4,4954

La *Figura 5.7* illustra le concentrazioni dei campioni di suolo prelevati e analizzati nell'area adiacente la discarica di Calabricito. La contaminazione potrebbe, in molti casi, essere riconducibile ai ripetuti incendi di rifiuti che, alla luce di quanto rilevato durante il sopralluogo del 9 aprile 2008, continuano ad avvenire.

Tabella 5.2: punti in cui si sono rilevate concentrazioni di PCDD/PCDF e PCB totali superiori ai limiti, interni alla discarica di Calabricito

ID	Data	Toponimo	Id certificato	id campione	X	Y	PCDD PCDF (I-TEQ)	PCB totali
29	05/09/07	Calabricito	IAC0709171	APAT/ NA/AC/ SUC/TS/ AG/029	449882	4538140	150,00	0,5500
223	05/09/07	Calabricito	NN	NATS029	450019	4538277	116,20	19,3149
224	05/09/07	Calabricito	NN	NATS030	449883	4538150	112,90	19,7308
225	05/09/07	Calabricito	NN	NATS031	449940	4538215	3299,00	265,6113



Figura 5.7: superamenti rilevati da APAT e ARPAC nell'area della discarica di Calabricito (in rosso).

Hot spot limitrofo Interporto Sud Europa Maddaloni-Marcianise

Il campione di suolo contaminato è stato prelevato in un'area adiacente un canale, recentemente oggetto di lavori di rimozione di sedimenti, che, misti a rifiuti di vario genere, sono stati depositati sugli argini del canale stesso. Il terreno sorge ai piedi dell'argine sinistro; al suo interno è presente un pozzo con livello della falda posto a circa 3 m dal piano campagna. La contaminazione può essere ascrivibile al ripetuto incendio di rifiuti, di cui è ancora possibile osservare le tracce. Nella *Tabella 5.3* qui sotto sono riportati i dati analitici del campione prelevato nell'area, mentre nella *Figura 5.8* è possibile localizzare il punto di prelievo, che si trova a circa 4,5 km in linea d'aria a NW dal sito di Calabricito.

Tabella 5.3: Dati di concentrazione di PCDD/PCDF e PCB totali Interporto Sud Europa Maddaloni-Marcianise

ID	Data	Toponimo	Id certificato	id campione	X	Y	PCDD PCDF (I-TEQ)	PCB totali
231	26/07/07	Calabricito	NN	NATSO44	445230	4538868	83,90	11,0418



Figura 5.8: hot spot rilevato in prossimità dello snodo ferroviario di Marcianise

Hot spot in località Varignano

La localizzazione del campione è indicata nella figura sottostante, che mostra anche come le concentrazioni rilevate nei punti di campionamento limitrofi sono tutte inferiori ai limiti di legge. Il sito si trova a circa 4,2 km in linea d'aria a SE dal sito di Calabricito. Nella *Tabella 5.4* sono riportati i dati analitici del campione prelevato nell'area, mentre nella *Figura 5.9* è possibile localizzare il punto di prelievo.

Tabella 5.4: Dati di concentrazione di PCDD/PCDF e PCB totali in località Varignano

ID	Data	Toponimo	Id certificato	id campione	X	Y	PCDD PCDF (I-TEQ)	PCB totali
196	30/07/07	Varignano	NN	NAMC247	452037	4534514	27,30	2,2223



Figura 5.9: hot spot rilevato in località Varignano

5.4.3 OBIETTIVI E DEFINIZIONE DEGLI INTERVENTI

Delimitazione delle aree d'intervento

L'intervento è finalizzato alla completa asportazione dei suoli contaminati e al conferimento degli stessi in impianti esterni autorizzati. Per la definizione dell'area d'intervento, sono stati utilizzati i risultati disponibili derivanti dai sondaggi ambientali realizzati presso il sito durante le campagne ARPAC 2007/2008 e APAT 2007/2008. Sono inoltre riportate la stima dei volumi di terreni contaminati da asportare e la massa dei parametri caratteristici presenti presso il sito (PCDD/PCDF). Complessivamente, sono stati presi in considerazione i campionamenti di suolo superficiale acquisiti nel corso delle diverse fasi d'indagine svolte nell'ambito dell'emergenza PCDD/PCDF; i dati sono stati archiviati e gestiti attraverso un database in un contesto cartografico georeferenziato secondo il Sistema UTM - WGS84 (Fuso 32 - O).

Le aree d'intervento sono quelle nelle quali sono state riscontrate concentrazioni di PCDD/PCDF superiori ai riferimenti normativi, ubicate:

- area adiacente alla discarica Calabricito [4 punti identificati dai campioni NATS032, NATS033, NATS028, e NAMCO27];
- area adiacente il punto di prelievo del campione NATS044;
- area adiacente il punto di prelievo del campione NAMC247.

Per la delimitazione delle aree d'intervento, poiché la distribuzione spaziale dei punti d'indagine non è regolare, tenendo presente inoltre la ridotta mobilità dei contaminanti d'interesse, non è stato ritenuto opportuno adottare un metodo basato sull'interpolazione (2D o 3D).

Anche con lo scopo di minimizzare la quantità di rifiuti prodotti e quindi i volumi di suolo da rimuovere si è preferito adottare un criterio basato su approfondimenti successivi, che prevede la rimozione dei suoli in corrispondenza dell'area individuata da celle quadrate di 15 m di lato, di profondità pari a 0,5 m, con centro nel punto di prelievo del campione risultato contaminato.

Una volta rimosso il suolo si procederà alla caratterizzazione delle pareti e del fondo scavo, con le modalità descritte nei successivi paragrafi. Nel caso in cui i terreni in posto dovessero mostrare concentrazioni di PCDD/PCDF inferiori ai riferimenti normativi, l'intervento di rimozione si riterrà concluso e si procederà al ripristino della morfologia originaria. Nel caso in cui, invece, le concentrazioni dei contaminanti d'interesse dovessero risultare ancora superiori ai riferimenti normativi, si procederà ad un ampliamento dello scavo per una fascia di 5 m di ampiezza.

Tabella 5.5: Calcolo dei volumi di suolo da asportare per bonifica.

Voci	u.m.	q.ta
lato cella	m	15
profondità	m	0,5
volume cella	m ³	113
numero di celle (siti da bonificare)	N	6
volume complessivo in posto	m ³	678
rigonfiamento	%	15%
volume su cumuli	m ³	780

Flussi di materia

Si può stimare che l'intervento riguardi la rimozione di circa 700 m³ di suoli in sito, corrispondenti a circa 800 m³ "sbancati", [considerando un effetto di rigonfiamento del 15%] con concentrazioni di PCDD/PCDF superiori alle CSC del D.Lgs. 152/06 Allegato 5, Tabella 1, colonna A.

Definizione delle fasi operative

L'intervento sarà eseguito secondo le seguenti fasi operative:

- predisposizione degli interventi - comprende le attività di allestimento del cantiere [recinzioni, eventuali piste di accesso, eventuale allestimento area di deposito temporaneo, allestimento presidi di protezione ambientale];
- rimozione dei rifiuti/ suoli - comprende lo scavo dei materiali contaminati ed il trasporto presso l'area di deposito temporaneo;
- smaltimento off site - comprende il campionamento dei cumuli, la caratterizzazione di laboratorio, l'attribuzione dei codici e il conferimento agli impianti di smaltimento; comprende inoltre le attività finalizzate al collaudo della bonifica [campionamento e analisi pareti e fondo scavo];
- ripristino delle aree - comprende il rinterro delle aree scavate, la rimozione impianti e mezzi d'opera, la rimozione e smaltimento di eventuali rifiuti presenti nell'area di cantiere e ripristino della morfologia originaria.

La descrizione di dettaglio di ciascuna delle fasi operative è riportata nei successivi capitoli.

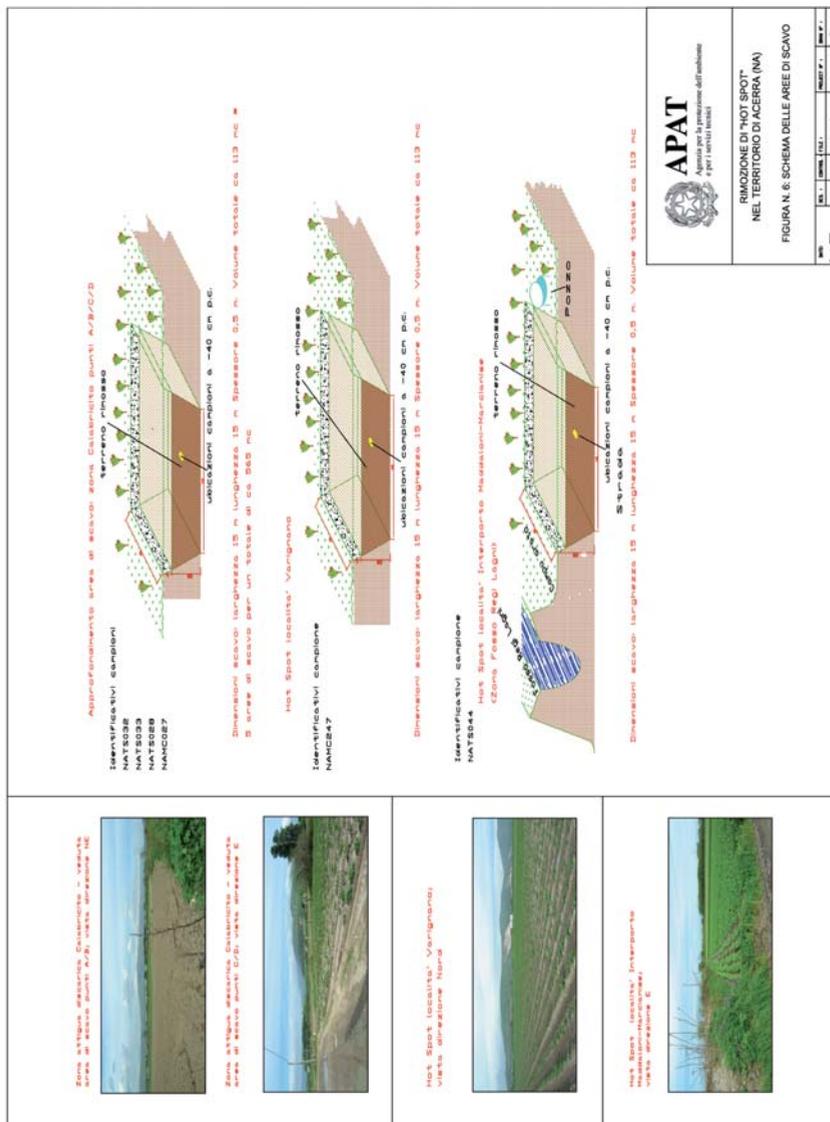


Figura 5. 10: Opere di intervento sul sito di Acerra

5.4.4 PREDISPOSIZIONE DEGLI INTERVENTI

Allestimento del cantiere ed area tecnica

L'intervento in oggetto s'inserisce nel piano più ampio di messa in sicurezza, caratterizzazione e bonifica dell'area di discarica, per il quale il Commissario delegato per l'emergenza bonifiche ha già appaltato i lavori alla società Jacorossi. Pertanto, per la rimozione dei suoli contaminati in corrispondenza dei sei punti di cui al presente progetto (rete di regimazione provvisoria delle acque di prima pioggia, sistema d'illuminazione, impianto di videosorveglianza, locali di servizio lavaggio ruote, pesa, ecc.) saranno utilizzate le opere accessorie realizzate nell'ambito dell'appalto commissionato dal Commissario delegato per l'emergenza bonifiche. In considerazione della modesta entità dei volumi di suoli da movimentare, di conseguenza della tipologia di macchinari utilizzati, e della ridotta durata delle operazioni dovrà essere valutata l'opportunità di realizzare un'apposita pista provvisoria per consentire l'accesso degli autocarri alle due aree d'intervento poste a nord della discarica che, al momento del sopralluogo, erano le uniche non direttamente raggiunte da viabilità.

Preliminarmente all'inizio delle operazioni sarà effettuato un rilievo plano-altimetrico dell'area della discarica e dell'area limitrofa (comprendente i 4 punti di intervento), per la realizzazione di una mappa in scala 1:500, per un'estensione di circa 20 ha. Contestualmente si provvederà alla materializzazione con picchetti dei punti di sondaggio.

Sulla base del rilievo, le aree d'asportazione saranno delimitate mediante apposita recinzione in rete plastica arancione d'altezza minima 1,8 m, irrobustita da rete metallica, attrezzata con cartellonistica monitoria d'avviso e divieto.

Caratteristiche tecniche dell'area di deposito temporaneo

Per la caratterizzazione dei suoli scavati si dovrà provvedere, qualora non fosse già stata realizzata nell'ambito dell'appalto del Commissario delegato, alla realizzazione dell'area d'allocazione temporanea, che potrà essere allestita all'interno dell'area di discarica e dovrà essere autorizzata ai sensi della vigente normativa in materia di rifiuti [art. 2 del D.Lgs. 16 gennaio 2008, n. 4 - Ulteriori disposizioni correttive ed integrative del D.Lgs. 152/06, recante norme in materia ambientale].

Per la realizzazione dovranno essere previste le seguenti operazioni:

- decespugliamento;
- livellamento e regolarizzazione superficiale; l'area dovrà presentare pendenze uniformi del 0,3-0,5% circa verso un pozzetto di raccolta terminale;
- realizzazione di argini perimetrali in terra, con un'altezza di circa 30 cm, per impedire l'afflusso e/o la fuoriuscita delle acque superficiali in caso di pioggia;
- posa di uno strato di geotessuto a protezione dal punzonamento del soprastante telo impermeabile. Il geotessuto sarà posato sormontando i lembi sul fondo ed in corrispondenza degli argini con sovrapposizione di almeno 0,5 m;
- impermeabilizzazione del fondo dell'area e degli argini mediante posa di teli in LDPE rinforzato;
- posa di uno strato di geotessuto con funzione drenante e di protezione dal punzonamento del sottostante telo impermeabile. Il geotessuto sarà posato sormontandone i lembi sul fondo ed in corrispondenza degli argini con sovrapposizione di almeno 0,5 m;

- posa di un pozzetto prefabbricato in cemento vibrato, per la raccolta della acque adeguatamente raccordato con il sistema di impermeabilizzazione precedentemente descritto;
- il pacchetto in materiali geosintetici sarà risvoltato sugli argini perimetrali e fissato all'esterno mediante parziale ricopertura con terreno.

Al fine di ridurre le quantità d'acque meteoriche da raccogliere e gestire si prevede di eseguire la copertura dei terreni sull'area d'allocazione temporanea, in caso d'eventi meteorici di particolare intensità, con teli in PE. Per tale scopo si prevede l'impiego di una geomembrana con le seguenti caratteristiche: materiale PE; spessore 0,5 mm; massa areica minima 500 g/m².

5.4.5 RIMOZIONE DEI RIFIUTI/SUOLI

Le modalità di scavo dettagliate nel seguito sono volte a gestire, in sicurezza ambientale ed antinfortunistica la necessità di rimuovere i suoli contaminati da PCDD/PCDF in corrispondenza delle sei aree, su un'area di 15x15 m, fino a profondità di circa 0,5 metri dal piano campagna. Date le dimensioni ridotte, se necessario, il fronte di scavo del singolo lotto potrà essere protetto con una copertura provvisoria, in attesa delle verifiche analitiche.

Il rinterro dei settori scavati avverrà al termine della rimozione dei materiali contaminati di ciascun settore, una volta effettuato il collaudo del fondo scavo e delle pareti.

Gli scavi saranno eseguiti mediante escavatore meccanico a braccio rovescio che caricherà direttamente il cassone dell'autocarro con la sola rotazione laterale. L'autocarro, con cassone chiuso e coperto, provvederà poi al trasporto alle aree di deposito temporaneo. Gli escavatori meccanici opereranno dall'esterno e nessun operatore entrerà nelle fosse di scavo.

Nel caso in cui, i risultati delle analisi di laboratorio effettuate su campioni di fondo scavo, evidenziassero la necessità di procedere ad un approfondimento, s'imposterà una gradonatura con scarpata di 45° e larghezza di 8 m; ove necessario saranno impostate opere di rinforzo quali paratie, palancole od opere simili, da definire in fase esecutiva.

In fase d'asportazione e movimentazione dei terreni contaminati, allo scopo di ridurre la formazione delle polveri, si provvederà, se necessario, ad una leggera bagnatura del fronte di scavo.

5.4.6 SMALTIMENTO OFF SITE

Come concordato con i responsabili del MATTM e del Commissariato bonifiche, nel corso delle riunioni tenute i giorni 8 e 9 aprile 2008, l'individuazione del sito di smaltimento finale e delle modalità di conferimento saranno a cura della società Jacorossi che, come più volte ricordato, risulta l'affidataria delle operazioni di bonifica dell'area di discarica.

Nel seguito sono fornite alcune indicazioni che potranno essere di supporto alla suddetta società nell'espletamento delle attività di smaltimento.

Classificazione e gestione dei materiali asportati

Sulla base dei dati attualmente disponibili, si presuppone che l'unica fonte di contaminazione presente nell'area in oggetto sia costituita da PCDD/PCDF, sarà quindi cura del produttore o dell'affidatario procedere ad eseguire le analisi di base per ciascuna categoria di rifiuti prodotti in fase di bonifica, come previsto dalla vigente normativa, al fine di determinarne le caratteristiche.

Sulla base delle informazioni disponibili e degli orientamenti impartiti dal MATTM nell'ambito delle Conferenze dei Servizi relative ai siti di bonifica di interesse nazionale (SIN), è possibile in via preliminare l'assegnazione ai rifiuti generati dalle attività in oggetto dei codici: CER 191301*, CER 191302.

Secondo il D.Lgs. 152/06, trattandosi di codifiche "a specchio", i criteri che ne definiscono la pericolosità dipendono dalla concentrazione delle sostanze pericolose contenute nel rifiuto stesso e, nel caso specifico, dalle concentrazioni di PCDD/PCDF.

Si ritiene opportuno utilizzare, in via cautelativa, il codice 191301* in attesa di effettuare le debite analisi e assegnare, quindi, il codice CER più appropriato tra i due previsti.

A tal fine, i suoli derivanti dalla bonifica saranno stoccati in appositi cumuli per il campionamento e le successive analisi di classificazione volte a determinare la destinazione finale degli stessi. Quest'attività sarà eseguita direttamente nell'area d'allocazione temporanea; inoltre vi sarà la produzione d'altri rifiuti i cui codici saranno definiti in funzione della natura stessa del rifiuto, legati soprattutto alla fase di cantierizzazione ed all'utilizzo di D.P.I..

Per l'ottenimento delle omologhe presso gli impianti di smaltimento finali, sarà necessaria la seguente documentazione:

- scheda descrittiva compilata e firmata dal produttore del rifiuto;
- rapporto di prova analitico emesso da laboratorio accreditato, che evidenzia oltre alle caratteristiche chimiche del rifiuto anche le modalità di smaltimento;
- campione rappresentativo del rifiuto.

Trasporto e smaltimento "off site"

Essendo i rifiuti generati dalle attività di bonifica contaminati da PCDD/PCDF, il loro conferimento potrà avvenire:

- in discariche per rifiuti non pericolosi se il contenuto di PCDD/PCDF., calcolati secondo i fattori di equivalenza della Tabella 3 del D.M. 3 agosto 2005, sarà in concentrazioni superiori a 0,002 mg/kg;
- in discariche per rifiuti pericolosi se il contenuto di diossine e furani, calcolati secondo i fattori di equivalenza della Tabella 3 del decreto stesso, sarà in concentrazioni superiori a 0,01 mg/kg.

Si ricorda che sono ammessi valori limite più elevati per il conferimento nelle suddette discariche nel caso in cui sia effettuata una valutazione di rischio, con particolare riguardo alle emissioni della discarica, che tenuto conto dei limiti per i parametri specifici previsti dal D.M. 3 agosto 2005, dimostri che non esistono pericoli per l'ambiente o che l'autorità competente conceda un'autorizzazione presa, caso per caso, per rifiuti specifici per la singola discarica tenendo conto delle caratteristiche della discarica stessa e delle zone limitrofe.

Il caricamento sui mezzi di trasporto sarà effettuato in modo da minimizzare dispersioni di polveri in aria e gli spandimenti a terra dei materiali.

Si dovrà provvedere ad effettuare le pesate dei vari automezzi di trasporto in partenza (tara in ingresso al cantiere e lordo in uscita, dopo caricamento). Il tagliando di pesata (bindella) sarà allegato ai documenti di trasporto e la Direzione Lavori dovrà controllare la corretta compilazione dei documenti di spedizione, assicurare la tenuta di tutta la documentazione in partenza dal cantiere e di ritorno, probante l'venuto smaltimento dei rifiuti, e garantire che siano rispettate le procedure prestabilite.

I documenti che accompagneranno il rifiuto verso lo smaltimento saranno:

- il formulario;
- l'analisi/omologa del rifiuto, la scheda di caratterizzazione, la bindella;
- il modulo TFS 54/B, nel caso del trasporto transfrontaliero;
- l'eventuale scheda ADR.

Nel caso di trasporto di rifiuti ad impianti esteri, occorrerà avviare le procedure di richiesta dell'autorizzazione all'esportazione e al transito presso le autorità competenti dei Paesi comunitari coinvolti, tenendo conto dei tempi necessari all'ottenimento della stessa.

Il ricevimento della quarta copia del formulario costituirà il certificato d'venuto smaltimento valido secondo la legge.

Il trasporto agli impianti di smaltimento esterni richiederà il caricamento su mezzi autorizzati e adeguati alla normativa ADR, ai fini della tutela della sicurezza nel cantiere e durante il trasporto e dovrà inoltre essere in accordo ad eventuali altre prescrizioni particolari richieste da normative locali, nel caso di transfrontaliero, da verificare con le autorità di riferimento.

Gli automezzi di trasporto saranno iscritti all'Albo Nazionale Smaltitori per le tipologie dei materiali contaminati di cui trattasi.

Pertanto, in relazione alle verifiche analitiche effettuate, il rifiuto potrà viaggiare sfuso in cassone utilizzando mezzi autorizzati al trasporto di merci e rifiuti pericolosi ADR sia per il trasporto su gomma sia per il trasporto su ferrovia.

Sulla base delle caratteristiche dei contaminanti e dei quantitativi di rifiuti da avviare allo smaltimento si possono prevedere differenti modalità di trasporto:

- su gomma, principalmente per quanto riguarda lo smaltimento di rifiuti in impianti italiani;
- intermodale/ferroviario per quanto riguarda lo smaltimento di rifiuti in impianti comunitari.

5.4.7 COLLAUDO DELL'AVVENUTA BONIFICA

Il collaudo dell'avvenuta bonifica sarà condotto in accordo alle procedure descritte nel documento redatto da APAT "Proposta di integrazione del "Protocollo Operativo" per il campionamento e l'analisi dei siti contaminati Fondo scavo e Pareti - Sito di Interesse Nazionale di Porto Marghera. Novembre 2006", in particolare come nel caso di "litologia uniforme, contaminazione omogenea per pareti e fondo scavo e in cui gli obiettivi di bonifica coincidono con le CSC o con i limiti del D.M. 471/99" (ora D.Lgs. 152/06).

Il protocollo prevede che il campione di verifica sia rappresentativo di un'area di 100 m². Nel caso in esame, avendo lo scavo dimensioni di circa 220 m², saranno analizzati per ciascuna area 2 campioni. Ciascun campione sarà ottenuto dalla miscelazione di 10 aliquote prelevate in conformità ad una griglia regolare sulla

sub area di circa 100 m², avendo cura di prelevare lo stesso quantitativo per ciascun'aliquota, alla stessa profondità.

La concentrazione del campione rappresentativo sarà confrontata con i valori di CSC o con i limiti del D.Lgs. 152/06.

Per le pareti di scavo, in considerazione della scarsa profondità dello scavo e della difficoltà di identificare delle vere e proprie pareti dello stesso, si ritiene di eseguire un campione composito, ottenuto dalla miscelazione di quattro aliquote, ognuna prelevata su una parete dello scavo, avendo cura di prelevare lo stesso quantitativo per ciascun'aliquota, alla stessa profondità. Ciascuna aliquota prelevata in corrispondenza delle quattro pareti dello scavo sarà divisa in due campioni identici, uno sarà opportunamente conservato e il secondo andrà a formare il campione composito che sarà sottoposto ad un primo accertamento analitico.

La concentrazione del campione composito sarà confrontata con i valori di CSC, riferiti alla destinazione d'uso "verde pubblico, privato e residenziale", di cui alla Tabella 1, colonna A dell'Allegato 5 al Titolo V del D.Lgs. 152/06. Nel caso in cui la concentrazione dei parametri rilevati sia superiore ai limiti fissati dalla normativa vigente in materia di bonifiche per la specifica destinazione d'uso, si procederà all'analisi di tutti e quattro i campioni prelevati e conservati.

Il campionamento dei terreni sarà eseguito con le seguenti operazioni di campo:

- prima di effettuare il campionamento, tutta l'attrezzatura dovrà essere accuratamente decontaminata per rimuovere eventuali contaminanti organici;
- i sub-campioni saranno raccolti utilizzando una spatola di acciaio inossidabile e guanti monouso. Prima di procedere al prelievo si rimuoverà dalla superficie della stazione di campionamento lo strato superficiale, nonché eventuali detriti e la frazione superiore a 2 cm;
- si procederà quindi alla composizione del campione composito: da ciascuno dei sub-campioni sarà prelevata una uguale aliquota di suoli; le aliquote di suolo saranno miscelate in un apposito contenitore in acciaio inox, eventuali frammenti di roccia o resti vegetali saranno rimossi in campo;
- si dovrà prevedere la formazione di 2 campioni composti identici che saranno utilizzati per le analisi di verifica da parte dell'Ente di Controllo;
- il campione raccolto sarà fotografato e quindi descritto come riportato nella scheda di campionamento.

Protocollo analitico

Su ciascun campione di suolo, prelevato dal fondo e dalle pareti dello scavo, si procederà alla determinazione delle concentrazioni di tutti i gruppi congeneri di PCDD/PCDF e DL-PCB riportati nella *Tabella 2.1* [cfr. *Capitolo 2*]. L'analisi dovrà essere effettuata mediante gas cromatografia accoppiata alla spettrometria di massa ad alta risoluzione, seguendo metodologie la cui validità sia riconosciuta a livello nazionale o internazionale. Su ciascun campione di matrice suolo dovranno essere determinati i parametri specificati nelle tabelle che seguono.

I certificati analitici riporteranno i valori di concentrazione di ciascun congenere e la determinazione analitica totale sarà riferita ad una concentrazione di tossicità equivalente (TEQ) data dalla relazione:

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

Dove C_i e TEFi sono rispettivamente la concentrazione e il fattore di tossicità equivalente del singolo congenere.

Qualora per uno o più analiti la concentrazione C_i , sia inferiore ai limiti di rilevabilità strumentale (D.L.), nel calcolo di TEQ sarà posto $C_i = D.L.$

Per i campioni di suolo saranno determinati anche la granulometria, lo scheletro, il Carbonio Organico Totale, il pH ed il residuo a 105°C.

Il ripristino morfologico delle aree bonificate avverrà con il rinterro dei settori scavati ed una modellazione finale dell'area, conferendo alla superficie la morfologia preesistente agli interventi.

Le volumetrie mancanti, precedentemente occupate dai materiali contaminati smaltiti all'esterno, saranno reintegrate mediante apporti di suolo vegetale da individuare in prossimità del sito.

5.4.8 CRITERI DI PROTEZIONE DEI LAVORATORI

Preliminarmente all'inizio dei lavori di bonifica sarà adeguatamente affrontato il tema della salute e sicurezza per i lavoratori coinvolti nell'attività e sarà opportunamente disciplinata l'interferenza tra le varie fasi operative e le normali attività che si svolgono ordinariamente nelle aree oggetto dell'intervento.

Questo avverrà mediante la redazione e l'applicazione di un Piano di Sicurezza dei lavoratori, così come previsto dalla normativa per la sicurezza dei lavoratori nei luoghi di lavoro.

Il documento recepirà il D.Lgs. 81/08 s.m.i. ove applicabili, e comprenderà la valutazione dei rischi connessi alle attività da svolgere in sito e la predisposizione di misure di protezione e prevenzione.

Elementi essenziali del piano saranno:

- la definizione di una struttura organizzativa incaricata della valutazione e della gestione della problematica della sicurezza;
- l'individuazione di sistemi di protezione, definiti sulla base di una analisi dei rischi per la salute e la sicurezza dei lavoratori e finalizzati alla minimizzazione di tali rischi;
- la definizione di un protocollo di verifica dell'applicazione delle prescrizioni del piano.

La valutazione dei rischi sarà incentrata sulle specifiche attività svolte in sito, prescrivendo le misure di protezione da attuare per ridurre al minimo il rischio per il personale.



MATRICE SUOLO

Coordinamento: **M. G. SIMEONE**

ISPRA – Servizio di Metrologia Ambientale - Dipartimento Stato dell'Ambiente e Metrologia Ambientale

6.1 INTRODUZIONE

M. G. SIMEONE

ISPRA – Servizio di Metrologia Ambientale Dipartimento Stato dell’Ambiente e Metrologia Ambientale

A valle dei risultati della prima fase di monitoraggio sui suoli, tesa a stabilire i livelli delle CZC di un’eventuale contaminazione diffusa sul territorio campano di policlorodibenzo-*p*-diossine (PCDD), policlorodibenzofurani (PCDF) e policlorobifenili (PCB), si è proceduto a completare il quadro conoscitivo con una seconda campagna mirata a valutare la possibile contaminazione in particolari aree della Regione.

In questa seconda campagna, oltre ad una valutazione analitica dello stato di contaminazione, è stato effettuato anche uno studio, affidato all’Università del Piemonte Orientale “*Amedeo Avogadro*”, sulla valutazione della tossicità dei suoli della Campania con approccio Triad, basato sull’integrazione di dati relativi ad analisi chimiche, ecotossicologiche ed ecologiche [cfr. *Capitolo 11*].

Il progetto per la valutazione del potenziale livello di contaminazione dei suoli è stato articolato secondo lo schema che segue.

Tabella 5.5: Calcolo dei volumi di suolo da asportare per bonifica.

Attività	Azioni	Gruppo di Lavoro
Individuazione dei criteri da adottare per il campionamento	<ul style="list-style-type: none">• Identificazione dei punti di campionamento	ISPRA - Dipartimento Acque Interne e Marino Costiere, Dipartimento Suolo
Definizione e attuazione del piano di indagine	<ul style="list-style-type: none">• Piano e protocollo per il campionamento<ul style="list-style-type: none">• Approccio Analitico• Protocollo con i metodi analitici per l’esecuzione delle analisi dei suoli• Attività per l’assicurazione della qualità del dato	ISPRA - Dipartimento Acque Interne e Marino Costiere, Dipartimento Stato dell’Ambiente e Metrologia Ambientale
Fase analitica	<ul style="list-style-type: none">• Analisi di PCDD/PCDF e PCB	ARPA/APPA: Piemonte, Lombardia, Umbria, Lazio, Sicilia, Puglia, Toscana, Liguria, Veneto, Emilia Romagna, Bolzano
	<ul style="list-style-type: none">• Analisi granulometriche• Esecuzione di 2 circuiti di interconfronto	ISPRA - Dipartimento Stato dell’Ambiente e Metrologia Ambientale
Analisi dei risultati	<ul style="list-style-type: none">• Elaborazione dei risultati	ISPRA - Dipartimento Stato dell’Ambiente e Metrologia Ambientale, Dipartimento Acque Interne e Marino Costiere

continua

segue Tabella 5.5: Calcolo dei volumi di suolo da asportare per bonifica.

Attività	Azioni	Gruppo di Lavoro
Valutazione della rappresentatività dei risultati	<ul style="list-style-type: none"> • Studio per le PCDD e PCDF • Studio per i PCB 	ISPRA - Dipartimento Stato dell'Ambiente e Metrologia Ambientale, ISS - Dipartimento Ambiente e connessa Prevenzione Primaria
Caratterizzazione della contaminazione	• Studio della contaminazione in funzione delle destinazioni d'uso del suolo	ISS - Dipartimento Ambiente e connessa Prevenzione Primaria
Analisi ecotossicologiche	• Valutazione della tossicità e del relativo rischio ambientale nei suoli	Università del Piemonte Orientale

La scelta dei siti oggetto d'indagine, a cura del Dipartimento Acque Interne e Marino Costiere in collaborazione con il Dipartimento Suolo, si è basata sull'analisi dei risultati della campagna del 2004 insieme ad una valutazione della pressione ambientale legata alla presenza, ad esempio, di siti industriali o di aree soggette ad incendi casuali. Complessivamente i siti individuati per le diverse categorie di uso del suolo sono pari a 132, suddivisi tra Aree di Sviluppo Industriale, zone con presenza di impianti industriali, aree soggette a incendi ed infine campioni scelti sulla base di un criterio stratificato casuale¹ basato sull'uso del suolo [Tabella 6. 1].

Il personale del Dipartimento ACQ ha eseguito preventivi sopralluoghi al fine di georeferenziare i punti di campionamento nelle zone ASI, nell'intorno dei siti industriali e in alcune zone soggette ad incendi casuali; in alcuni casi durante il sopralluogo si è verificata l'impossibilità di pianificare il campionamento (presenza di infrastrutture, proprietà private, etc.), in altri casi l'impossibilità del campionamento è stata causata dalla variazione dello stato dei luoghi dal momento del sopralluogo al momento dell'indagine in campo.

I punti d'indagine dei "siti casuali" sono stati individuati in base alle analisi dei dati della campagna d'indagine 2004 [cfr. *Capitolo 4*].

Tabella 6. 1: Suddivisione dei campioni per tipologia di sito

Tipologia di sito	N° siti	N° campioni prelevati/misurati	N° campioni in doppio	N° di campioni non prelevati	Tipologia di misure
ASI	29	190	24	10	PCB
Casuali	66	66	4	0	PCDD/PCB
Siti Industriali	22	125	19	40	PCB
					PCDD/PCB
Incendi	15	106	12	15	PCDD/PCB
Totale	132	487	59	65	

¹ Prevede un campione per ogni maglia ma in posizione casuale all'interno di essa.

La fase analitica della campagna è stata affidata ai laboratori delle Rete delle Agenzie Ambientali coordinate dal Servizio di Metrologia Ambientale. Quest'ultimo ha curato il piano per l'assicurazione di qualità e la comparabilità dei dati analitici definendo procedure armonizzate per il campionamento, per la preparazione dei campioni e per il processo analitico e organizzando due esercizi di interconfronto sulla determinazione dei contaminanti oggetto dell'indagine. Il Servizio di Metrologia si è poi occupato della valutazione della rappresentatività dei risultati ottenuti, adottando la procedura elaborata dal Dipartimento Ambiente e connessa Prevenzione Primaria dell'Istituto Superiore di Sanità. Quest'ultimo ha inoltre eseguito uno studio statistico dei dati per ciascuna delle destinazioni d'uso del suolo. Per la gestione e archiviazione di tutti i risultati della fase analitica della campagna è stata realizzata, in collaborazione con il Servizio Raccolta e Gestione Dati, una banca dati i cui dettagli sono riportati nel *Capitolo 3*.

6.2 CAMPIONAMENTO

6.2.1 CRITERI E IDENTIFICAZIONE DEI PUNTI DI CAMPIONAMENTO

F. PASCARELLA, M. FRATINI

ISPRA - Dipartimento Difesa del Suolo

Il piano di campionamento descritto rappresenta un approfondimento e, al tempo stesso, un'evoluzione dello studio condotto da ISPRA nel periodo 2004/2005. Nella prima fase dell'indagine, infatti, l'obiettivo del lavoro era compiere uno "screening" sull'eventuale presenza di Diossine, Furani e DL-PCB nelle diverse matrici ambientali (suolo, sedimenti, acque superficiali e aria) della Regione Campania. In altre parole le indagini non avevano voluto definire il quadro esaustivo del potenziale stato di contaminazione, né verificare ipotesi specifiche, ma fornire un quadro generale della presenza dei contaminanti d'interesse nella Regione.

Nella seconda fase dell'indagine, si è viceversa puntata l'attenzione sulle aree in cui la contaminazione delle sostanze d'interesse potesse essere più probabile.

In quest'ottica si è cominciato con l'approfondire le conoscenze nelle aree individuate nel documento "*Emergenza diossina nel territorio della Regione Campania - Interventi ed attività specialistiche - Diossine, Furani e PCB diossina simile in Campania: inquadramento spaziale e temporale [Giugno 2007]*". Tale rapporto individuava, sulla base d'elaborazioni geostatistiche, tre aree a contaminazione decrescente per le diossine (Z1, Z2 e Z3), come riportato nella figura seguente [*Figura 6. 1a - PCDD/PCDF (ngWHO98-TEQ/kg s.s., n.d.=D.L.)*; Z1: contaminazione medio-alta (> 1,4); Z2: contaminazione medio bassa (< 1,4 e >1,0); Z3: contaminazione bassa (<1,0)].

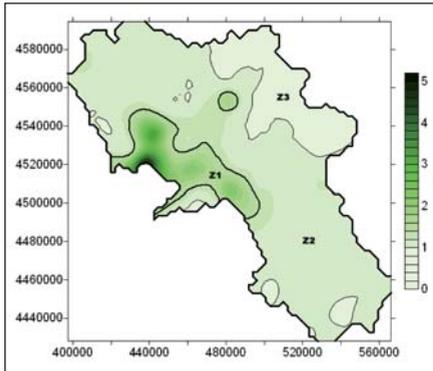


Figura 6. 1a: Mappa della concentrazione di PCDD/PCDF in ngWHO98-TEQ /kg s.s. relativa alla contaminazione diffusa dei suoli stimata coi dati della I campagna.

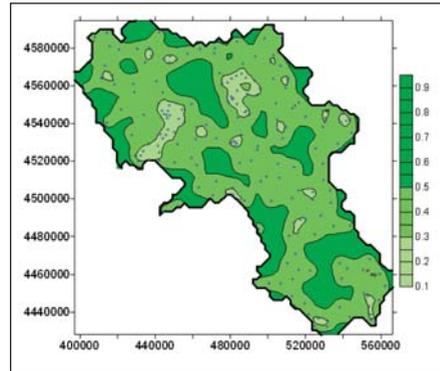


Figura 6. 1b: Mappa della deviazione standard di stima associata alla mappa di Figura 6. 1a.

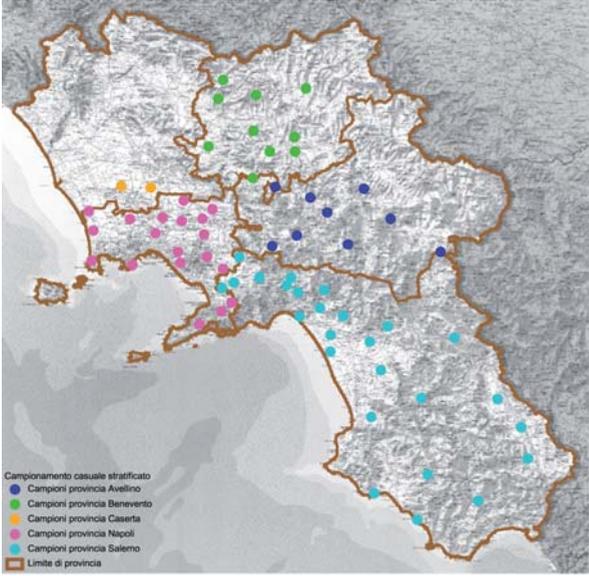
Nelle aree a contaminazione maggiore sono stati definiti, utilizzando un criterio stratificato casuale basato sull'uso del suolo ed escludendo i punti già oggetto della prima campagna d'indagine, 66 punti di prelievo [Tabella 6. 2].

Tabella 6.2: Punti d'indagine per campionamento casuale stratificato

Provincia Caserta	Marcianise (Località Palmentata), Villa di Briano (Località Starzella - Masseria Paladini).
Provincia Napoli	Acerra (Area di Settembre), Acerra (Località Pantano), Afragola (Via Salicelli), Bacoli (Via Giulio Cesare - ex Via Fusaro), Ercolano (Via Cupa Monti), Giugliano in Campania (Località Ischitella), Giugliano in Campania (Via I Maggio), Giugliano in Campania (Località Via Madonna Del Pantano), Lettere (Via Canale), Marigliano (Località Via Isonzo), Napoli (Viale Iv Aprile - Area A Verde Pubblico), Napoli (Piazza Salvatore Di Giacomo), Nola (Via Bosco Fangone), Ottaviano (Via Santa Maria la Croce), Pimonte (Via Micciano), Poggioreale (Via Passanti Flocco), San Sebastiano Al Vesuvio (Via Falcone - adiacenze Liceo Scientifico S. Di Giacomo), Somma Vesuviana (Via Alaia), Vico Equense (Via Raffaele Bosco - Località Prezzano).
Provincia Benevento	Benevento (Contrada San Chirico), Benevento (Via Avellino), Castelpoto (Contrada San Mauro), Cusano Mutri, Faicchio (Massa Di Faicchio), Montesarchio, Reino, San Lupo, Sant'Agata De' Goti, Vitulano.
Provincia Avellino	Aiello Del Sabato (Via Bosco S. Raffaele), Conza Della Campania (Contrada Seta), Fontanarosa (Località Fosso Cavalò), Forino (Nord Del Vallone Le Grotte), Lapio (Contrada Saudoni), Montella (Contrada Cruci), Prata Di Principato Ultra, Roccabascerana (Via Miranda), Sant'angelo Dei Lombardi (Località Codacchio).

continua

segue Tabella 6.2: Punti d'indagine per campionamento casuale stratificato

<p>Provincia Salerno</p>	<p>Altavilla Silentina (Località Quercioni), Angri (Via S. Maria), Aquara (Località Piano), Baronissi (Località Fusara), Battipaglia (Via Orto Grande), Bellizzi (Traversa Interpodereale Via Cilento), Buccino, Buonabitacolo (Via Pennino), Campagna (Via Palazzo - SS 91 Km 123), Castel San Giorgio (S.S. 266 Nocerina), Eboli (Via Serracapilli), Fisciano (Località Macchione), Giffoni Sei Casali (Località Ponte Molinello), Giffoni Sei Casali (Edicola Votivamadonna S.S. Paradiso Ingresso Da Via Olmo), Giungano (Località San Giuseppe), Mercato San Severino (Località Acigliano), Montecorvino Pugliano (Località Parapoti), Pisciotta (Località Fiori - Strada Provinciale), Pollica (Località Porto Del Fico), Roccagloriosa (Località Viole), Salerno (Via Roberto Volpe), Sant'Arzenio (Località Campo - Ponte Tre Pioppi), Sarno (Località Foce Trav. Strada Sarno-Palma), Sassano (Via Canneto), Scafati (Via Giuseppe Di Vittorio), Vallo Della Lucania (Via Longobardi).</p>  <p>Campionamento casuale stratificato</p> <ul style="list-style-type: none"> ● Campioni provincia Avellino ● Campioni provincia Benevento ● Campioni provincia Caserta ● Campioni provincia Napoli ● Campioni provincia Salerno ■ Limite di provincia
---------------------------------	---

Si è quindi puntata l'attenzione su quelle che sono riconosciute in campo internazionale come potenziali sorgenti di contaminazione.

Sono state censite le ASI (Aree di Sviluppo Industriale) e tra queste individuate tramite sopralluoghi quelle potenzialmente oggetto di contaminazione, a causa della presenza di sorgenti d'emissione. La *Tabella 6.3* riporta l'elenco delle ASI, pari a 29.

Tabella 6.3: ASI (Aree di Sviluppo Industriale) soggette ad indagine

Provincia Caserta	Alife, Marcianise, San Marco Evangelista, Sessa Aurunca.
Provincia Napoli	Foce Sarno, Frattamaggiore, Giugliano, Nola-Marigliano, Pascarola, Pomigliano D'Arco.
Provincia Benevento	Amorosi Puglianello, Benevento Paduli, Valle Ufita.
Provincia Avellino	Avellino, Calabritto, Calaggio, Calitri, Conza Della Campania, Lioni - Nusco - S.Angelo Lombardi, Morra De Santics, Solofra, Valle Caudina.
Provincia Salerno	Battipaglia, Buccino, Contursi Terme, Olivetro Citra, Palomonte, Salerno, Sarno.

In aggiunta a tali aree sono stati verificati gli impianti industriali, estratti dall'inventario nazionale emissioni e sorgenti (INES), tra i quali sono stati selezionati quelli relativi a: fonderie, cementifici e impianti di produzione termoelettrica, per un totale di 22 [Tabella 6.4].

Tabella 6.4: Impianti estratti dall'inventario nazionale emissioni e sorgenti (INES) soggetti ad indagine

<p>Provincia Caserta</p>	<p>Beton Campania, Cementir, Centro Energia Teverola Centrale Termoelettrica Ciclo Combinato, Ecobat, Enel Produzione, Icimen Due, Italcementi, Lame Sud, Moccia Cementificio, Siemens.</p>
<p>Provincia Napoli</p>	<p>Centrale Turbogas, Fondeuropa, R&C Trade, Zanniello Fonderia (Zona Asi Giuliano-Qualiano).</p>
<p>Provincia Benevento</p>	<p>Snam Rete Gas.</p>
<p>Provincia Salerno</p>	<p>Agc Flat Glass, Fonderia Pisano, Fonderia G.Pisano e Figli, Ideal-clima, Italcementi.</p>

★ Cementi Adriano (AV)
★ Snam Rete GAS (BN)
★ CET - Centrale Ciclo Combinato Teverola (CE) Impianto Siemens Marcianise (CE)
★ Cementir (CE) Fonderia Lame SUD (CE) Impianto ECO-MAT (CE) Impianto ICEM-DUE (CE)
★ Impianto Italcementi (CE) Moccia Cementificio (CE) Impianto Beton Campania (CE)
★ Enel Produzione - Centrale turbo Gas Giuliano (NA) Impianto R&C Trade (NA)
★ Enel Produzione - Centrale Turbogas Maddaloni (NA) Fondeuropa (NA) Zanniello Fonderia (NA)
★ AGC FLAT GLASS (SA) Fonderia Pisano (SA) Italcementi (SA)
★ Ideal Clima S.p.A. (SA) Impianto Fondeco (SA) Fonderia G. Pisano & Figli S.r.l. (SA)
■ Limite di provincia

Nella zona del casertano sono stati inoltre effettuati dei sopralluoghi mirati all'individuazione di aree oggetto di ripetuti incendi, che sono risultate pari a 15 [Tabella 6.5].

Tabella 6.5: Aree oggetto di ripetuti incendi soggette ad indagine

<p>Provincia Caserta</p>	<p>Maddaloni - Via Carrarone, Marcianise - Località Sacche o Chiese Vecchie Lorianò, Marcianise - Località Cappelluccia, Marcianise - SS265/SP335, Marcianise - Località Santa Venere, Maddaloni - Località Aritonna, San Marcellino, S. Marco Evangelista, San Tammaro, Succivo.</p>
<p>Provincia Napoli</p>	<p>Afragola - Località Salicelle, Caivano - Campo Nomadi, Caivano - Località Casolla, Crispano - Località Tavernola, Qualiano - Località Masseria Del Cardinale.</p>
<p> ▲ Maddaloni (CE) Maddaloni - aut. CE-SA (CE) Marcianise (CE) Marcianise - Colonna (CE) ▲ Afragola (NA) Caivano (NA) Qualiano (NA) ▲ Crispano (NA) Caivano - campo Nomadi (NA) ▲ Marcianise - Tav. (CE) Marcianise (CE) San Marcellino (CE) San Marco Evangelista (CE) San Tammaro (CE) Succivo (CE) </p> <p> Limite di provincia </p>	

In tutte le aree appena descritte, zone ASI, impianti estratti dall'inventario INES e aree soggette a ripetuti incendi, le indagini sono state effettuate seguendo le procedure riportate nel sottoparagrafo successivo.

6.2.2 STRATEGIA E METODI DI CAMPIONAMENTO

P. de ZORZI

ISPRA - Dipartimento Stato dell'Ambiente e Metrologia Ambientale

Il campionamento si è basato su una duplice strategia:

- **campionamento stratificato casuale**, finalizzato ad integrare le informazioni disponibili circa la distribuzione dei contaminanti (PCB e PCDD/PCDF). La strategia ha previsto la suddivisione delle aree di campionamento secondo una griglia a maglia quadrata 1 km × 1 km (strati) e selezione casuale del punto di campionamento al suo interno (unità fondamentale di campionamento 40 × 40 m). Per ciascuna unità fondamentale sono stati prelevati cinque incrementi, in corrispondenza dei quattro vertici dell'unità fondamentale e del punto centrale

della stessa. I cinque incrementi sono stati riuniti a formare un campione composito, rappresentativo dell'area di interesse. Il campionamento è stato eseguito sullo strato più profondo, 0-40 cm (suolo agricolo/rimaneggiato) o sullo strato superficiale, 0-5 cm (altre tipologie di suolo).

– ***campionamento ragionato***, valido per le sorgenti puntuali di possibile contaminazione di origine industriale o da incendi di rifiuti. Ove disponibili informazioni circa la direzione prevalente dei venti, si è proceduto con:

- ***campionamento con vento prevalente***: i punti di campionamento sono stati posizionati sopra-vento e sotto-vento rispetto al punto di emissione di ciascuna installazione industriale. In corrispondenza di ogni sito industriale sono stati individuati quattro punti di campionamento, di cui uno sopra-vento e tre sotto-vento. Il punto sopra-vento è stato posizionato entro 1 km dal punto di emissione, mentre i tre punti sotto-vento sono stati posizionati approssimativamente lungo un transetto, comunque confinato in un settore angolare non superiore a 60° (con vertice corrispondente al punto stimato di emissione). I punti di campionamento sotto-vento sono stati posti ad una distanza dal punto di emissione pari rispettivamente a 5, 10 e 15 volte l'altezza stimata del punto di emissione.

- ***campionamento senza vento prevalente***: in assenza di informazioni sul vento prevalente, per ciascuna sorgente puntuale sono stati individuati otto punti di campionamento lungo una circonferenza di raggio pari a 10-15 volte l'altezza stimata del punto di emissione. In corrispondenza dei quattro punti cardinali (N, S, E, O) sono stati prelevati altrettanti campioni destinati alle misure di PCB e PCDD/PCDF. I restanti quattro campioni, destinati alle misure di soli PCB, sono stati prelevati in punti individuati ruotando sulla circonferenza di 45° rispetto a ciascun punto cardinale.

Nelle zone interessate da incendi di rifiuti, è stata adottata la strategia di campionamento predisposta per le emissioni puntuali, trattate come emissioni da "ciminiere ad altezza zero". Su questa base la circonferenza interessata dal campionamento ha previsto un raggio pari a 10-15 m.

In ogni punto di campionamento è stato costituito un campione composito formato da tre incrementi prelevati all'interno di un'unità fondamentale di forma quadrata e lato 5 m. Il campionamento è stato eseguito, a seconda della tipologia di suolo:

- sullo strato, 0-40 cm (suolo agricolo);
- sullo strato superficiale, 0-5 cm (altre tipologie).

I campioni di suolo sono stati raccolti utilizzando una sessola in acciaio o alluminio, per campioni di suolo superficiale (0-5 cm), ed una trivella manuale (Edelman Auger, con sonda di diametro 7 cm e lunghezza 20 cm), nel caso di suoli nello strato più profondo (0-40 cm).

Tutti i campioni di laboratorio sono stati conservati in contenitori di vetro (capacità circa 1 L), con interposto un foglio di alluminio tra tappo e contenitore, e riposti all'interno di sacchetti di plastica neri per prevenire effetti di fotodegradazione. Per ogni punto di campionamento sono state prelevate 5 aliquote, di cui 1 destinata alle analisi granulometriche, 1 alle analisi di PCB, PCDD/PCDF e le altre 2 conservate per eventuali attività di riscontro.

Le attività di campionamento sono state effettuate da ISPRA, ARPA-Piemonte, ARPA-Campania ed ARPA-Sicilia.

Sono state adottate procedure di assicurazione e controllo qualità delle attività di campionamento con riferimento alle modalità di preparazione, esecuzione e di regi-

strazione delle operazioni di campionamento (scheda di campionamento, pulizia dell'attrezzatura, formazione del campione, sottocampionamento, ecc.) dettagliatamente riportate nel protocollo operativo di campionamento utilizzato dai campionatori. Su un limitato numero di punti di campionamento (10% del totale), in punti posti alla distanza minima tecnicamente possibile dal punto originario, è stato effettuato un campionamento in doppio (duplicato) ripetendo pedissequamente le operazioni di campionamento (raccolta incrementi mediante sessola o trivella manuale, formazione campione composito, formazione campione di laboratorio). Complessivamente sono stati prelevati 59 campioni in doppio rappresentativi di diverse tipologie di aree (incendi, aree ASI, siti industriali). In considerazione dei bassi valori delle frazioni di massa (< LOQ) dei congeneri misurati in tali campioni non si dispone di una serie di dati statisticamente sufficiente per poter eseguire alcuna valutazione significativa circa la possibile variabilità associata alle operazioni di campionamento (riproducibilità di campionamento).

6.3 APPROCCIO ANALITICO

6.3.1 INTRODUZIONE

S. BALZAMO, P. de ZORZI

ISPRA - Dipartimento Stato dell'Ambiente e Metrologia Ambientale

L'analisi di PCDD/PCDF e PCB dei campioni prelevati in terreno campano sono state analizzate da 15 Laboratori del Sistema delle Agenzie Ambientali Regionali e Provinciali (ARPA/APPA).

Tutto il lavoro analitico è stato regolato da un sistema di assicurazione di qualità per garantire la comparabilità e la compatibilità dei risultati ottenuti dai diversi laboratori. Per la fase analitica si sono utilizzate procedure armonizzate sia per la preparazione dei campioni, che per il processo analitico seguito dai laboratori ARPA/APPA. I protocolli definiti si sono basati su metodi normati a livello internazionale e/o su procedure documentate e convalidate dai laboratori partecipanti alle misure.

Il controllo di qualità ha previsto l'utilizzo delle stesse soluzioni di riferimento, fornite da ISPRA a tutti i laboratori, e di materiali di riferimento, con matrice analoga a quella dei campioni reali, per monitorare l'intero processo di analisi. I materiali di riferimento sono materiali in matrice in cui i valori di una o più proprietà sono sufficientemente omogenei e ben stabiliti da misurazioni adeguate. L'impiego di materiali di riferimento consente di valutare le prestazioni analitiche all'interno del laboratorio (controllo di qualità interno) e di individuare eventuali scostamenti tra valori misurati e valori di riferimento.

Come "controllo di qualità esterno" sono stati pianificati e organizzati due esercizi di interconfronto tra tutti i laboratori coinvolti nel progetto tramite l'analisi di materiali di riferimento certificati su PCB, PCDD/PCDF. Lo scopo e i risultati di questi interconfronti sono descritti nel paragrafo successivo [cfr. § 6.4].

6.3.2 METODI

S. BALZAMO

ISPRA - Dipartimento Stato dell'Ambiente e Metrologia Ambientale

La tecnica strumentale utilizzata per PCDD e PCDF è la gascromatografia/spettrometria di massa ad alta risoluzione (HRGC-HRMS), mentre per i PCB sono state usate anche la gascromatografia/spettroscopia di massa (GC/MS) a bassa risoluzione (HRGC-LRMS) e la gascromatografia con spettrometria di massa a triplo quadrupolo (HRGC-MS/MS).

Tutti i laboratori partecipanti all'indagine hanno implementato nel corso degli anni sistemi propri di assicurazione della qualità, in particolare 5 laboratori su 15 hanno l'accreditamento di queste prove secondo la UNI EN ISO 17025 2005, si è così scelto che ognuno seguisse il proprio metodo.

Per assicurare una confrontabilità dei dati i metodi adottati dovevano rispettare due requisiti imprescindibili:

- diluizione isotopica (uso degli standard interni marcati, per l'identificazione e la quantificazione dei vari congeneri)
- analisi in spettrometria di massa

Per l'identificazione e la quantificazione attraverso la diluizione isotopica dei vari congeneri tutti i laboratori hanno utilizzato soluzioni di riferimento di:

- PCB o PCDD/PCDF nativi;
- PCB o PCDD/PCDF marcati utilizzati come riferimenti interni di estrazione;
- PCB o PCDD/PCDF marcati utilizzati come riferimenti interni di siringa.

Sempre per garantire la consistenza e la comparabilità dei dati analitici prodotti dai diversi laboratori, è stato seguito un programma di controllo di qualità che comprende:

- a) armonizzazione dei metodi analitici (preparazione del campione di prova, essiccazione etc.) a livello della rete dei laboratori partecipanti all'indagine;
- b) utilizzo da parte di tutti i laboratori di soluzioni per la taratura della strumentazione e delle soluzioni marcate richieste dal metodo provenienti da un'unica ditta e da un unico lotto;
- c) utilizzo da parte di tutti i laboratori di uno stesso materiale di riferimento per il controllo di qualità interno;
- d) partecipazione di tutti i laboratori a due circuiti di interconfronto organizzato da ISPRA.

Le soluzioni sono state acquistate da ISPRA da un unico fornitore e con lo stesso lotto e sono state distribuite a tutti i laboratori partecipanti. In questo modo sono state minimizzate le differenze dovute all'utilizzo di soluzioni di riferimento diverse. ISPRA ha fornito un materiale di riferimento, con matrice analoga a quella dei campioni reali, per utilizzarlo durante l'intero processo di analisi al fine di valutare il controllo di qualità interno dei diversi laboratori e individuare eventuali scostamenti tra valori misurati e valori di riferimento.

La procedura analitica, concordata tra tutte le Agenzie partecipanti, è mostrata in sintesi nella *Figura 6.2*.

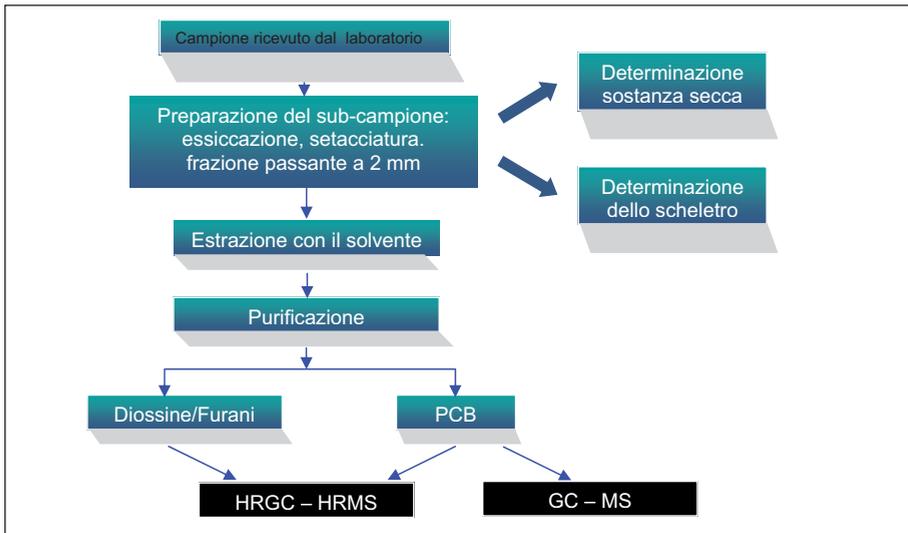


Figura 6.2: Procedura di analisi dei campioni di suolo della Regione Campania utilizzato da tutti i laboratori delle ARPA/APPA

Sono inoltre stati definiti concordemente:

- il metodo di calcolo per stimare le rese di recupero [%] delle soluzioni di riferimento interne;
- il metodo di calcolo per il limite di quantificazione (LOQ) utilizzando:
 - il punto più basso della retta di taratura iniziale del HRGC-LRMS o del HRGC-HRMS,
 - il rapporto segnale rumore sulla linea di base vicino al picco dell'analita marcato di estrazione;
- l'utilizzo di un bianco procedurale che ha seguito tutti i passaggi del campione incognito e che è stato sottratto al valore dell'analita considerato. La sottrazione può avvenire o attraverso la differenza delle aree o dopo il calcolo della concentrazione;
- il metodo di calcolo per l'incertezza. Tutti i laboratori che hanno calcolato l'incertezza hanno utilizzato il metodo Horwitz-Thompson ed hanno riportato il dato come incertezza estesa $k=2$. Le incertezze variano dal 20 al 44%. Per l'analisi dei PCB, 6 laboratori su 12 hanno riportato la misura dell'incertezza, mentre per l'analisi di PCDD e PCDF 5 laboratori su 8;
- quale materiale di riferimento e quali soluzioni di taratura utilizzare. Sono stati definiti quanti e quali congeneri analizzare. In particolare per i PCB sono stati decisi i 28 congeneri definiti nella UNI EN 1948.

Pretrattamento del campione

I campioni inviati dal Servizio di Metrologia Ambientale ai laboratori ARPA/APPA sono stati seccati in stufa al massimo a 40°C per almeno un giorno e quindi setacciati con un vaglio da 2 mm e quantificato lo scheletro. Su una aliquota a parte veniva determinata l'umidità a 105°C. Le analisi erano quindi condotte sulla frazione passante a 2 mm e i risultati della concentrazione in massa espressi rispetto alla sostanza secca.

Procedura di analisi

La procedura di analisi di PCDD/PCDF e PCB ha previsto tre diverse fasi: a) l'estrazione, b) la purificazione e c) l'analisi strumentale. Tutti i laboratori hanno utilizzato la diluizione isotopica e determinato i congeneri definiti all'interno della norma UNI EN 1948 ovvero 28 PCB, 7 PCDD e 10 PCDF [cfr. *Capitolo 2, Tabelle 2.1 e 2.2*]. Il metodo di analisi utilizzato è quello descritto nella norma tecnica EPA 1613B. La strumentazione utilizzata dai laboratori ARPA/APPA è riportata in *Tabella 6.6*. L'estrazione del campione è stata condotta prevalentemente mediante ASE (Accelerated Solvent Extractor), un solo laboratorio ha usato il Soxhlet e due la sonicazione. Poiché la norma tecnica EPA 1613B prevede l'utilizzo del Soxhlet, negli altri casi i laboratori hanno utilizzato procedure differenti dopo averne dimostrato l'equivalenza. La purificazione viene eseguita dai diversi laboratori con fasi leggermente differenti ma tutte descritte nella norma sopra citata.

Notevoli differenze si notano nelle caratteristiche delle colonne gascromatografiche, che differiscono sia per fase che per lunghezza.

Tabella 6.6: Tecniche e condizioni di analisi utilizzate dai laboratori delle diverse ARPA/APPA partecipanti al progetto "Campionamento Diossina in Campania" per la determinazione dei PCB e delle Diossine/Furani.

LAB	PCB			PCDD/PCDF				
	Estrazione	Purificazione	Tecnica strumentale	Colonna	Estrazione	Purificazione	Tecnica strumentale	Colonna
Bolzano	ASE esano	Multistrato	GC-MS	HT8-60m				
Campania					ASE toluene	PowerPrep	HRGC-HRMS	DB 5ms 60m (0,25mm x 0,25µm)
Lazio	Ultrasuoni esano, acetone (4:1)	Multistrato allumina	GC-MS	HP5ms 30m				
Liguria					ASE esano, acetone (1:1)	Multistrato PowerPrep silice, allumina, carbone	HRGC-HRMS	DB 5ms 60m (0,25mm x 1µm)
Lombardia Dip.Milano	ASE toluene	PowerPrep	HRGC-HRMS	HP 5MS 60m				
Lombardia Dip.Brescia					ASE toluene	PowerPrep silice, allumina, carbone	HRGC-HRMS	DB 5ms 60m (0,25mm x 0,25µm)
Emilia Romagna	ASE esano, diclorometano (1:1)	Multistrato allumina	GC/MS/MS	DB 5-MS 60m (0,25mm x 0,25µm)				
Veneto					ASE toluene	Retro-estrazione acido solforico	HRGC-HRMS	DB 5ms 60m (0,25mm x 0,25µm)

continua

segue Tabella 6.6: Tecniche e condizioni di analisi utilizzate dai laboratori delle diverse ARPA/APPA partecipanti al progetto "Campionamento Diossina in Campania" per la determinazione dei PCB e delle Diossine/Furani.

LAB	PCB			PCDD/PCDF				
	Estrazione	Purificazione	Tecnica strumentale	Colonna	Estrazione	Purificazione	Tecnica strumentale	Colonna
Sicilia Dip.Palermo	Ultrasuoni	Acido-base	GC-MS	TR-50ms 30m				
Sicilia Dip.Catania	ASE esano acetone	Acido-base ac. solforico- permanganato	GC/MS/MS	HP5ms 30m				
Puglia	ASE toluene	Multistrato PowerPrep allumina, carbone	HRGC-HRMS	DB 5ms 60m (0,25mm x 0,25µm)	ASE toluene	Multistrato PowerPrep allumina, carbone	HRGC-HRMS	DB 5ms 60m (0,25mm x 0,25µm)
Toscana Dip.Firenze	Soxhlet esano acetone	Multistrato allumina	HRGC-HRMS	DB 5ms 60m (0,32mm x 0,25µm)	Soxhlet esano acetone	Multistrato allumina	HRGC-HRMS	DB 5ms
Toscana Dip. Massa	ASE toluene	Multistrato allumina	HRGC-HRMS	VF Xms 60 m	ASE toluene	Multistrato allumina	HRGC-HRMS	VF Xms 60 m
Piemonte Dip. Torino	ASE esano diclorometano [1:1]	Multistrato allumina	HRGC-HRMS	DB 5ms 60m (0,25mm x 1µm)	ASE	Multistrato PowerPrep allumina, silice	HRGC-HRMS	DB 5ms 60m (0,25mm x 1µm)
Piemonte Dip. Alessandria	ASE toluene	PowerPrep allumina, silice	GC-MS	HT8 60m	ASE toluene	PowerPrep allumina, silice	HRGC-HRMS	DB 5ms 60m (0,25mm x 1µm)
Umbria	Ultrasuoni esano	Florisil	GC-MS	HP5ms 30m				

6.3.3 QUALITÀ DEL DATO

P. de ZORZI, S. BARBIZZI

ISPRA - Dipartimento Stato dell'Ambiente e Metrologia Ambientale

L'attività di assicurazione e controllo di qualità ha previsto l'organizzazione da parte del Servizio di Metrologia Ambientale ISPRA di due circuiti d'interconfronto (di seguito denominato CI) cui hanno partecipato tutti i laboratori che hanno eseguito le misure nell'ambito delle attività per l'emergenza diossina nella Regione Campania. I CI, denominati p59-2008 "Misura di PCB e PCDD/PCDF in suolo", si sono svolti in due fasi:

- 1^a fase nel periodo novembre-dicembre 2008;
- 2^a fase nel periodo aprile-maggio 2009.

Alla 1^a fase del CI hanno partecipato 16 laboratori ARPA/APPA insieme al laboratorio SGS Belgium N.V. responsabile delle misure nelle campagne d'indagine per l'emergenza diossina in Campania condotte negli anni precedenti e nelle analisi di alcune matrici nell'attuale campagna d'indagine.

Alla 2^a fase hanno partecipato 11 laboratori ARPA/APPA ed il laboratorio dell'Istituto Superiore di Sanità coinvolto nella esecuzione di ulteriori misure su PCDD/PCDF e PCB su matrici ambientali nell'ambito della stessa emergenza diossina. In questa seconda fase hanno partecipato alcuni laboratori che nella prima fase non avevano determinato il contenuto di PCDD/PCDF o non avevano partecipato al CI.

Ai laboratori sono stati distribuiti, in funzione delle tecniche strumentali di misura adottate (spettrometria di massa magnetica in Alta Risoluzione (HRGC-HRMS), in Bassa Risoluzione (HRGC-LRMS) e triplo quadrupolo (GC-/MS-MS), diversi materiali di prova con livelli di concentrazione/frazione di massa diversificati:

- 1^a fase:

- ISPRA-0830/08 [IRMM BCR-481 Industrial soil]: suolo contenente 7 PCB,
- ISPRA-0828/08 [IRMM BCR-529 Industrial soil-sandy soil]: suolo contenente 4 PCDD e 4 PCDF,
- 2 Soluzioni di riferimento a concentrazione di massa incognita in n-nonano, prodotte da Wellington Laboratories Inc., contenenti rispettivamente 12 PCB (Solution B) e 12 PCB, 7 PCDD e 10 PCDF (Solution D);

- 2^a fase:

- ISPRA-0829/08 [IRMM BCR-530 Industrial soil]: suolo contenente 2 PCDD e 5 PCDF;
- Soluzioni di riferimento a concentrazione di massa incognita in n-nonano, prodotte da Wellington Laboratories Inc., contenente 12 PCB, 7 PCDD e 10 PCDF (Solution C).

I risultati delle misure eseguite dai laboratori sono stati valutati statisticamente in accordo alle norme internazionali ISO 13528:2005 sulla base dei punteggi di z-score, considerando uno scarto tipo obiettivo dei circuiti pari al 20% dei valori di riferimento assegnati a ciascun misurando dei materiali di prova. Valori di z-score ≤ 2 corrispondono a misure accettabili, valori compresi tra 2 e 3 sono discutibili, valori > 3 corrispondono a misure non accettabili.

Il quadro generale delle misure fornite dal sistema delle agenzie nell'ambito del circuito p59-2008 "PCB e PCDD/PCDF nei suoli" è positivo avendo i laboratori rispettato, nella larga maggioranza dei casi, i criteri di accettabilità fissati dalla norma ISO 13528:2005 [z-score]. In sintesi:

- **1ª fase - dicembre 2008**

• Misure di PCDD/PCDF:

- le misure relative ai congeneri di maggiore tossicità sono largamente accettabili con percentuali minime di laboratori con z-score > 3;
- ad eccezione del 1,2,3,7,8,9-HxCDF, non si supera la percentuale del 20% di valori di z-score > 3 per gli altri congeneri determinati nel materiale solido;
- ottima risposta dei laboratori relativamente alle soluzioni.

• Misure di PCB:

- buona risposta dei laboratori per il materiale solido (massimo il 15% dei laboratori presenta risultati non accettabili).
- per quanto riguarda le misure eseguite sulle soluzioni, si è in presenza di una scarsa significatività statistica, benché singolarmente le risposte ottenute siano accettabili.

- **2ª fase - maggio 2009**

• Misure di PCDD/PCDF:

- tutti i laboratori hanno eseguito le determinazioni richieste sul materiale solido;
- per il solido le misure relative a quattro congeneri su sette sono largamente accettabili con percentuali di laboratori con z-score < 3 comprese tra il 70% ed oltre il 90%, mentre per tre congeneri si osservano frequenze di valori di z-score > 3 (non accettabili) del 50%;
- ottima risposta dei due laboratori impegnati nella misura relativamente alla soluzione.

• Misure di PCB:

- si è in presenza di una scarsa significatività statistica delle misure eseguite sulla soluzione, benché singolarmente le risposte dei laboratori siano ottime.

Ai livelli di concentrazione di massa osservati, emerge un'ottima risposta delle prestazioni dei laboratori che utilizzano il triplo quadrupolo come tecnica strumentale di misura rispetto ad una maggioranza di laboratori che adottano la spettrometria di massa magnetica in alta risoluzione.

Le prestazioni dei laboratori nella seconda fase del circuito, benché sempre su livelli positivi, presentano maggiori criticità, con riferimento alle misure di PCDD/PCDF nel suolo per i quattro congeneri misurati in entrambe le fasi. In *Figura 6.3* sono poste a confronto le frequenze percentuali dei valori di z-score < 3 (corrispondenti a valori accettabili e discutibili) conseguiti dai laboratori per i diversi congeneri determinati.

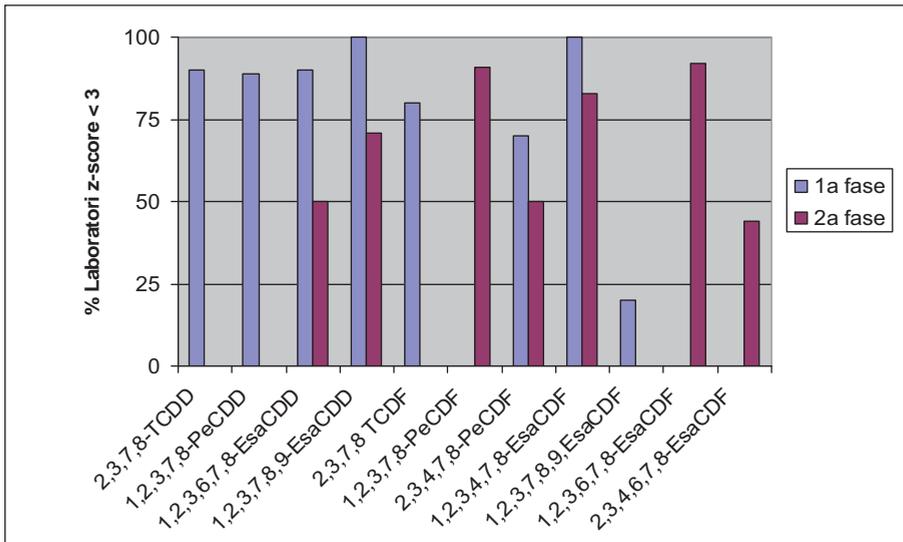


Figura 6.3: Confronto tra le frequenze di z-score nelle due fasi del circuito

6.4 RISULTATI

M.G. SIMEONE, S. BARBIZZI, V. UBALDI

ISPRA - Dipartimento Stato dell'Ambiente e Metrologia Ambientale

6.4.1 ANALISI DEI RISULTATI

Nella valutazione dei risultati si sono prese come riferimento le Concentrazioni Soglia di Contaminazione [CSC] previste dalla Tabella 1, Colonna A [siti ad uso verde pubblico, privato, e residenziale], Allegato 5, D.Lgs. 152/06, Parte IV. Tali concentrazioni limite sono espresse per diossine e furani come "sommatoria di PCDD e PCDF convertite in unità tossicologiche equivalenti" e per i policlorobifenili totali come "PCB totali in concentrazione in massa".

Questo approccio non è però esaustivo, ad esempio non prende in considerazione i suoli ad uso agricolo e quelli destinati al pascolo. In questi casi è ragionevole ipotizzare che una certa quantità di suolo possa essere ingerita dagli animali al pascolo o alimentati con foraggi stagionati e passare così nella catena alimentare. Potrebbe pertanto essere più indicato un approccio, nella valutazione del livello di contaminazione, ispirato a una protezione igienico sanitaria. In questo caso potrebbe essere più appropriato considerare la concentrazione dei DL-PCB espressa in unità tossicologica come un elemento integrativo della sommatoria di PCDD e PCDF. Per questo motivo nel capitolo che segue sono considerati entrambi gli approcci (bonifica dei siti contaminati e protezione igienico sanitaria).

Complessivamente è stato calcolato il contenuto di PCDD/PCDF in 236 campioni, la concentrazione è stata espressa sia in unità di massa che in equivalenti tossicologici. I fattori di tossicità equivalente utilizzati per le PCDD/PCDF sono quelli indi-

cati come I-TEF [NATO/CCMS, 1988], WHO98-TEF [Van den Berg, M. *et al.*, 1997] e WHO05-TEF [Van den Berg, M. *et al.*, 2006] [cfr. *Capitolo 2, Tabella 2.1*]. L'analisi dei dati relativi alle diossine/furani ha mostrato che la percentuale di congeneri con concentrazione inferiori al valore del limite di quantificazione (LOQ), contributi "virtuali", è pari a poco meno del 50%; [vedi *Tabella 6.7*].

Tabella 6.7: Percentuale di congeneri PCDD/PCDF con concentrazione inferiori al LOQ ripartiti per tipologia di campioni

Tipologia di sito	Numero di campioni	Numero complessivo di congeneri	Percentuale di congeneri < LOQ
Casuale stratificato	66	1.122	53
Impianti industriali	65	1.105	66
Incendi	105	1.785	37

Nel caso dei PCB le misure hanno riguardato un numero di campioni complessivo pari a 451 articolati per tipologia secondo la *Tabella 6.8*, dove è indicata anche la percentuale di congeneri, per tipologia di sito, con valori minori a quello di LOQ calcolato sul totale dei congeneri analizzati.

Per i DL-PCB è stata calcolata anche la concentrazione in tossicità equivalente utilizzando le scale WHO98-TEF e WHO05-TEF [*Tabella 6.9*].

Tabella 6.8: Percentuale di congeneri PCB con concentrazione inferiori al LOQ ripartiti per tipologia di campioni.

Tipologia di sito	Numero di campioni	Numero complessivo di congeneri	Percentuale di congeneri < LOQ
Casuale stratificato	66	1.848	38
Impianti industriali	114	3.192	57
Incendi	105	2.940	31
Zona ASI	166	4.648	52

Tabella 6.9: Percentuale di congeneri DL-PCB con concentrazione inferiori al LOQ ripartiti per tipologia di campioni

Tipologia di sito	Numero di campioni	Numero complessivo di congeneri	Percentuale di congeneri < LOQ
Casuale stratificato	66	792	40
Impianti industriali	114	1.368	68
Incendi	105	1.260	41
Zona ASI	165	1.992	68

6.4.2 VALUTAZIONE DELLE RESE DI RECUPERO

Per i metodi di conferma, il Regolamento 1883/2006/CE prevede che, in campo alimentare, i recuperi dei singoli standard interni debbano essere compresi tra il 60% e il 120%. Recuperi inferiori o superiori per singoli congeneri, in particolare per alcune dibenzodiossine e alcuni dibenzofuranalcuni PCDD e PCDF epta e octa-clorati, sono accettabili, purché il loro contributo al valore TEQ non superi il 10% del valore totale TEQ (tenendo conto della somma di PCDD/PCDF e di DL-PCB). Per quanto concerne invece i metodi di screening, i recuperi devono essere compresi tra il 30% e il 140%.

La qualità analitica dei dati è stata valutata rispetto alle rese di recupero dichiarate dalle Agenzie per il singolo congenero. Dall'analisi di tutti i recuperi pervenuti ed inseriti nella banca dati, si è constatato che il 98,98% delle rese dei recuperi si trovano all'interno dell'intervallo compreso tra 30% e 140%. Una piccola percentuale dei valori dei recuperi si trova al di fuori del range considerato: lo 0,71% per valori minori al 30% e lo 0,29% per valori sopra 140%. La percentuale di valori di recupero resta elevata (82,14%) anche considerando l'intervallo di accettabilità tra 60% e 120%.

6.4.3 ANALISI GRANULOMETRICA MEDIANTE SETACCIATURA

Le prove granulometriche sono state eseguite su tutti i campioni pervenuti. L'analisi della distribuzione granulometrica dei campioni in esame è stata verificata selezionando tre classi granulometriche riportate nella tabella seguente:

frazione	diametro
G0	> 2 mm
G1	2 mm > x > 0,090 mm
G2	< 0,090 mm

Sono state scelte queste classi granulometriche perché la frazione inferiore a 2 mm è quella indicata dalla normativa quale frazione granulometrica su cui effettuare le analisi ai fini delle bonifiche, D.Lgs. 152/06.

La procedura seguita per la determinazione delle frazioni granulometriche espresse in percentuale, prevedeva l'essiccazione preliminare dei campioni in stufa ventilata a 40°C. Successivamente per la determinazione della frazione G0, G1 e G2 i campioni sono stati sottoposti a setacciatura su setaccio da 2 mm ed in sequenza su setaccio da 0,090 mm. La frazione G2 < 0,090 mm è stata ulteriormente caratterizzata mediante la determinazione, con granulometro laser, della curva di distribuzione granulometrica tra 0 e 0,090 mm.

6.5 RAPPRESENTATIVITÀ DEI DATI

S. BARBIZZI¹ A. DI DOMENICO², N. IACOVELLA², A. L. IAMICELI², R. MINIERO²,
M. G. SIMEONE¹, V. UBALDI¹

¹ ISPRA - Dipartimento Stato dell'Ambiente e Metrologia Ambientale

² Istituto Superiore di Sanità - Dipartimento Ambiente e connessa Prevenzione Primaria

Le concentrazioni delle famiglie chimiche multicomponenti quali quelle rappresentate dalle classi delle sostanze d'interesse sono in genere espresse come somme o valori cumulativi di risultati congenere- o composto-specifici espressi in unità analitiche o, ove si applica, dopo conversione in unità analitico-tossicologiche (TEQ). Poiché è possibile che alcuni congeneri non siano determinabili — ovvero siano al di sotto del limite di quantificazione (< LOQ) — la somma dei risultati analitici può essere eseguita ponendo ogni LOQ uguale a:

- $LOQ \times 0$, approccio *lower bound* (LB);
- $LOQ \times 0,5$, approccio *medium bound* (MB);
- $LOQ \times 1$, approccio *upper bound* (UB).

Un rilevamento di composti ad azione diossina-simile, ad esempio, ove vi siano solo dati espressi come “< LOQ” darà una somma LB pari a 0 pgWHO-TEQ/g che in genere sarà una sottostima della contaminazione presente. La corrispondente somma UB, del resto, può essere anche relativamente alta e rappresenterà ragionevolmente una sovrastima di tale contaminazione. La somma MB, in generale, cade fra le stime LB e UB, e può considerarsi maggiormente rappresentativa della contaminazione presente quanto più lo scarto relativo Δ tra le stime LB e UB è modesto: per esempio $\Delta \approx 22\%$ ($[UB] \times [LB]^{-1} \approx 1,25$) preferibile a $\Delta \approx 40\%$ ($[UB] \times [LB]^{-1} \approx 1,5$). La condizione ideale di coincidenza delle tre stime ($LB \approx MB \approx UB$) implica in sostanza che tutti, o quasi, i congeneri analizzati abbiano fornito risultati quantitativi (assenza di < LOQ nel calcolo del valore cumulativo).

Poiché dalla semplice lettura delle stime MB o UB (analitici o TEQ), non è possibile valutare se il valore cumulativo calcolato rappresenti reali quantità o quantità solo virtuali (in tal senso, per esempio, tutte le refertazioni MB dovrebbero essere accompagnate dai valori LB e UB), è opportuno chiedersi quale sia la soglia di rappresentatività associata ai risultati cumulativi. Si pone, cioè, il quesito di quanti rilevamenti congenere-specifici quantificati siano necessari per rendere il risultato cumulativo rappresentativo ovvero capace di render conto della reale contaminazione presente. A tal fine, lo studio della rappresentatività è stato eseguito ricorrendo alle “quantità frazionarie” f_A o f_{TEQ} , che indicano il contributo relativo dei livelli analiticamente definiti senza o con la conversione mediante un'opportuna scala TEF. Per definizione, dunque, f è espresso come rapporto fra le stime LB e MB (se il valore cumulativo viene dato seguendo l'approccio MB) o come rapporto fra le stime LB e UB (se il valore cumulativo viene dato seguendo l'approccio UB). Le “quantità frazionarie” f_A o f_{TEQ} può assumere valori da 0 (valore associato alla presenza di soli contributi “virtuali”) a 1 (valore associato alla presenza di contributi esclusivamente definiti). È stato osservato come i contributi “virtuali” al valore cumulativo tendano a fornire sovrastime piuttosto che sottostime del valore finale [di Domenico *et al.*, 1995].

Tali sovrastime tendenzialmente aumentano con il diminuire della “quantità frazionaria” f , tanto che per valori di $f < 0,6$ — soglia utilizzata per i valori MB riportati in questo Rapporto — i valori cumulativi MB possono essere considerati essenzialmente sovrastime con rappresentatività scarsa o nulla. In proposito, è importante precisare che la non-rappresentatività di una stima cumulativa non è necessariamente sintomatica di una scarsa qualità analitica del dato, quanto piuttosto sta ad indicare che la stima fornita potrebbe non riflettere a pieno la reale contaminazione del campione in studio rappresentando, probabilmente, una sovrastima di essa. In effetti il valore $f = 0,6$ utilizzato quale discriminante empirica per distinguere risultati rappresentativi ($f \geq 0,6$) da risultati non o scarsamente rappresentativi ($f < 0,6$) corrisponde all’identificazione di un LOQ multicomponente espresso in modo cumulativo.

6.5.1 STUDIO PER PCDD/PCDF

Nei successivi grafici sono riportati gli andamenti della concentrazione MB (utilizzando una scala logaritmica) in funzione di f , calcolato utilizzando i fattori di tossicità seguendo le scale I-TEF, WHO98-TEF e WHO05-TEF [cfr. *Capitolo 2, Tabella 2.1*], rispettivamente *Figure 6.4, 6.5 e 6.6*. Passando da una scala di tossicità all’altra l’andamento della curva è invariante; nelle *Figure 6.7, 6.8 e 6.9* è mostrato, in percentuale, il contributo alla singola tipologia dei campioni con $f \geq 0,6$. Rispetto al totale questa passa dal 55% al 46% utilizzando nell’ordine come fattori di tossicità quelli indicati nella scala I-TEF, WHO98-TEF e WHO05-TEF.

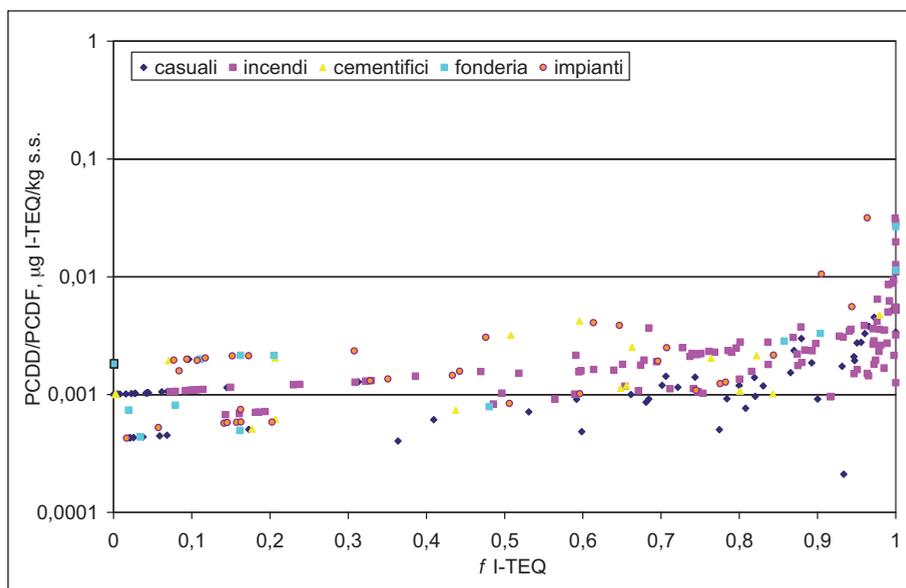


Figura 6.4: Dati cumulativi Medium Bound di PCDD/PCDF espressi in I-TEQ e riportati in funzione dei pertinenti valori di f I-TEQ.

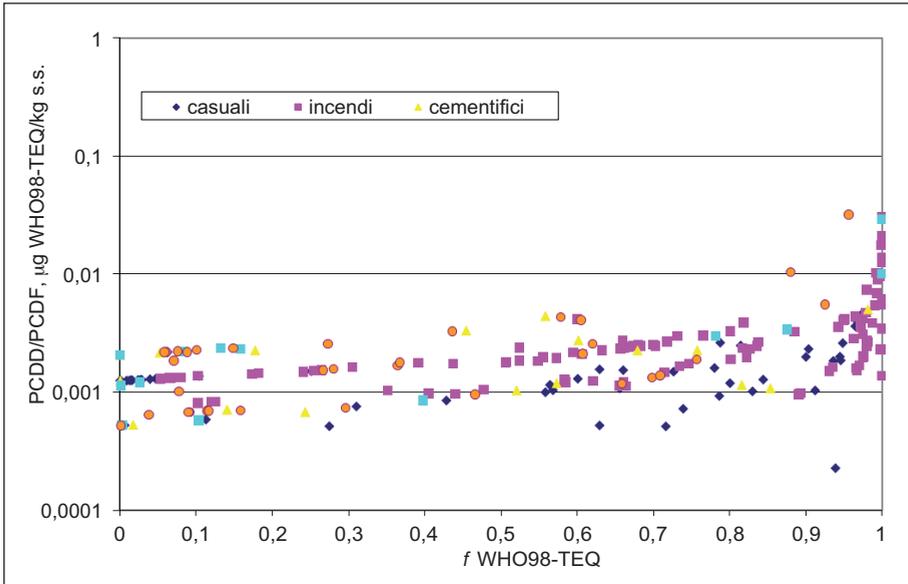


Figura 6.5: Dati cumulativi Medium Bound di PCDD/PCDF espressi in WHO98-TEQ e riportati in funzione dei pertinenti valori di f WHO98-TEQ.

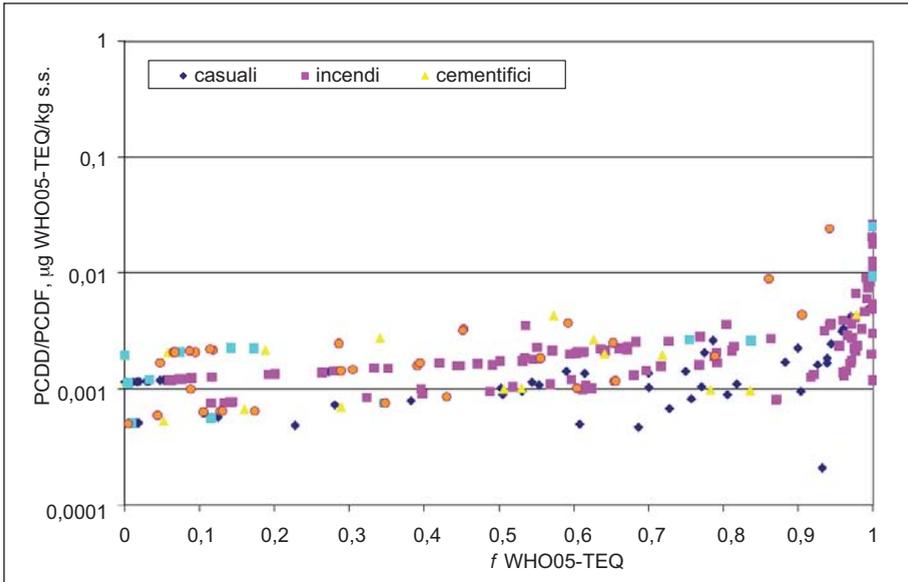


Figura 6.6: Dati cumulativi Medium Bound di PCDD/PCDF espressi in WHO05-TEQ riportati in funzione dei pertinenti valori f WHO05-TEQ.

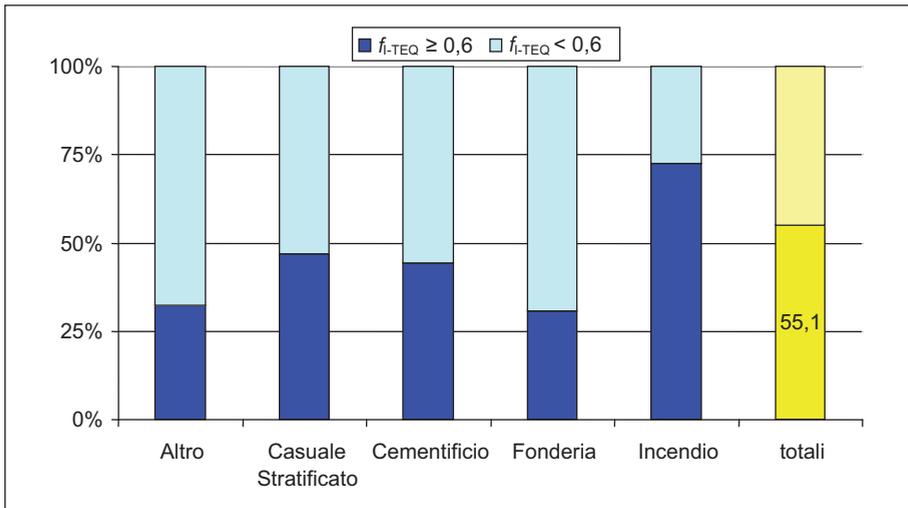


Figura 6.7: PCDD/PCDF - Contributo percentuale rispetto al totale dei campioni singole classi e dell'insieme complessivo con $f_{I-TEQ} \geq 0,6$.

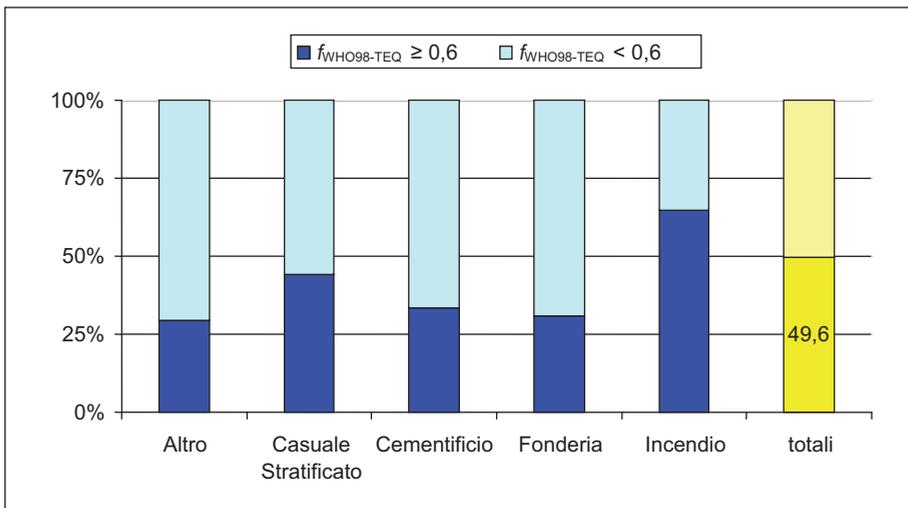


Figura 6.8: PCDD/PCDF: Contributo percentuale rispetto al totale dei campioni delle singole classi e dell'insieme complessivo con $f_{WHO98-TEQ} \geq 0,6$.

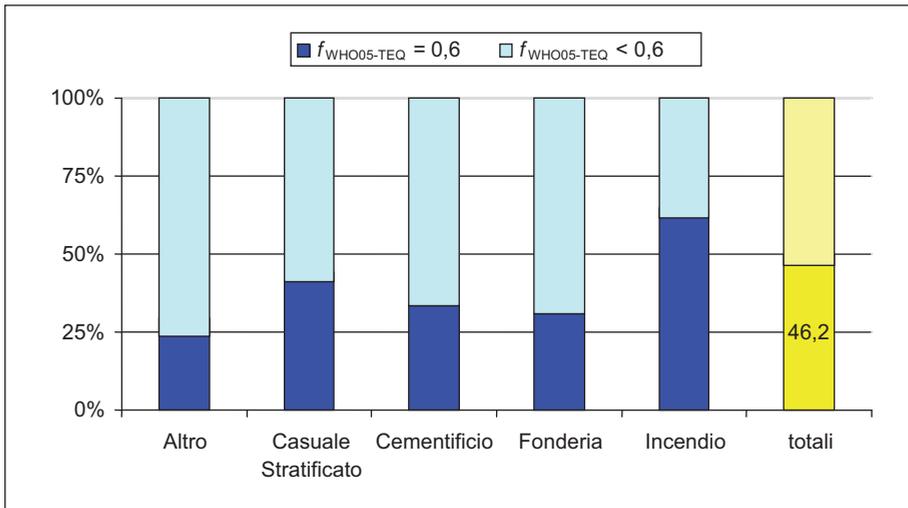


Figura 6.9: PCDD/PCDF: Contributo percentuale rispetto al totale dei campioni delle singole classi e dell'insieme complessivo con $f_{WHO05-TEQ} \geq 0,6$.

6.5.2 STUDIO PER PCB

Per i PCB, seguendo quanto detto per l'analisi dei risultati, sono state considerate sia le stime cumulative relative alla somma NDL-PCB + DL-PCB, sia le stime cumulative relative ai NDL-PCB e DL-PCB separatamente, quest'ultime espresse in unità tossicologiche. [cfr. *Capitolo 2, Tabelle 2.1 e 2.2*].

In *Figura 6.10* sono riportati i valori della concentrazione stimata MB, calcolati rispetto alla concentrazione analitica per l'intero insieme, in funzione del corrispondente f_A . Come si vede la percentuale di campioni rappresentativi è oltre il 75%.

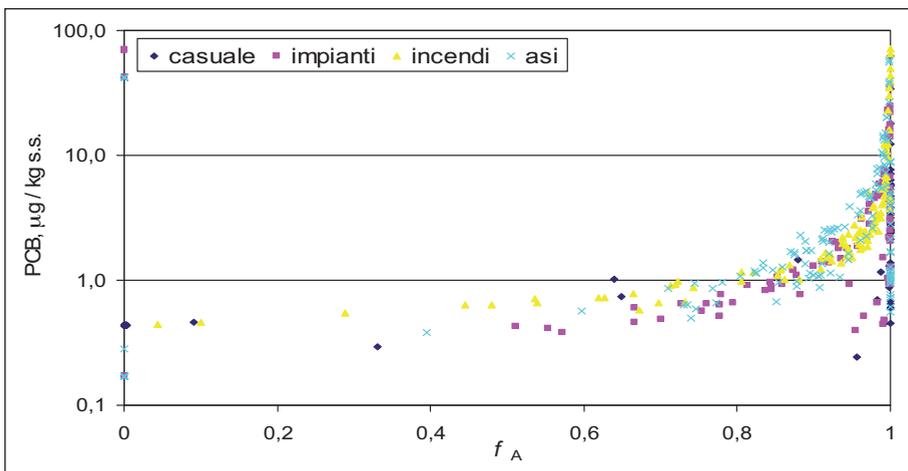


Figura 6.10: Dati cumulativi Medium Bound di PCB totali espressi in unità di massa e riportati in funzione dei pertinenti valori di f_A .

Nella *Figura 6.11* sono mostrati i valori dei contributi espressi in percentuale per ciascuna tipologia di campioni.

Per i DL-PCB nelle *Figure 6.12* e *6.13* è riportato il valore della concentrazione MB (utilizzando una scala logaritmica) in funzione di f . Dai grafici si vede che i valori delle concentrazioni sono piuttosto dispersi; per ogni determinato valore delle ascisse queste coprono intervalli di concentrazioni che differiscono tra loro tra uno e due ordini di grandezza. Questo potrebbe essere legato all'uso delle due tecniche di analisi la HRGC/HRMS e la GC/MS, caratterizzate da valori di LOQ diversi. La percentuale

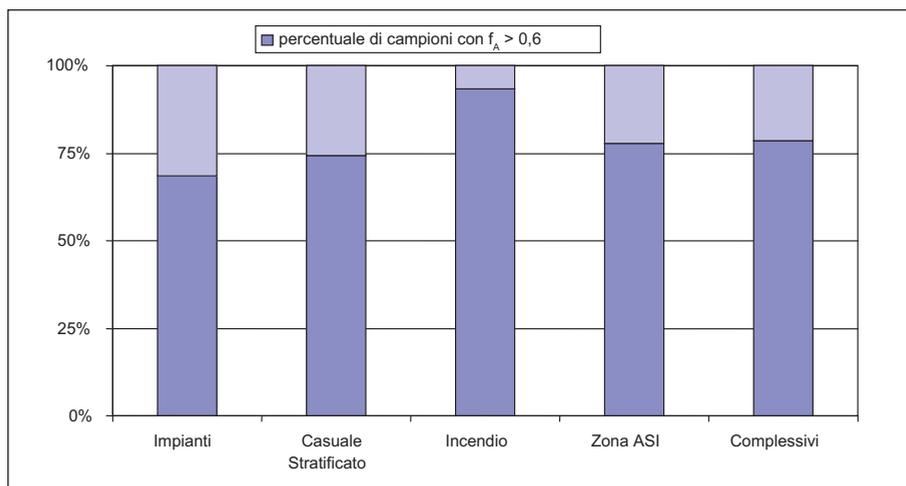


Figura 6.11: PCB totali - Dati cumulativi medium bound: contributo percentuale dei risultati rappresentativi ($f_A > 0,6$) rispetto al totale dei dati delle singole classi e dell'insieme complessivo.

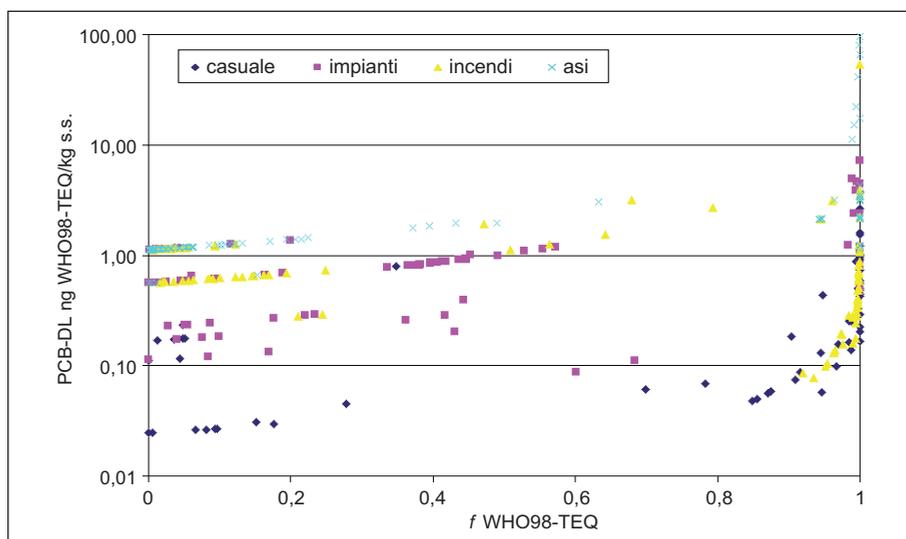


Figura 6.12: Dati cumulativi Medium Bound di DL-PCB espressi in unità WHO98-TEQ e riportati in funzione dei pertinenti valori di $f_{WHO98-TEQ}$.

rispetto al totale di campioni con un valore di $f \geq 0,6$ è tra il 35% ed il 40%. Nelle Figure 6.14 e 6.15 tale percentuale è riportata anche per tipologia di sito.

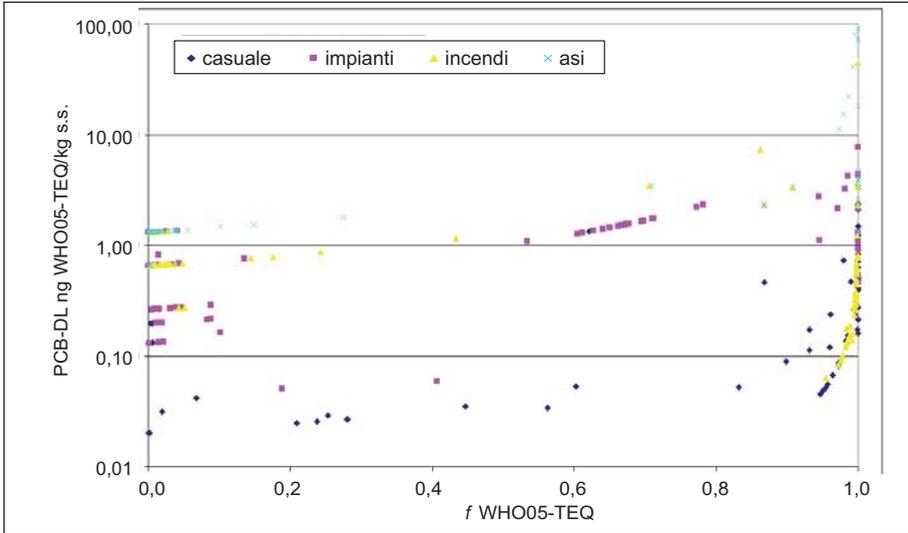


Figura 6.13: Dati cumulativi Medium Bound di DL-PCB espressi in unità WHO05-TEQ e riportati in funzione dei pertinenti valori di $f_{\text{WHO05-TEQ}}$.

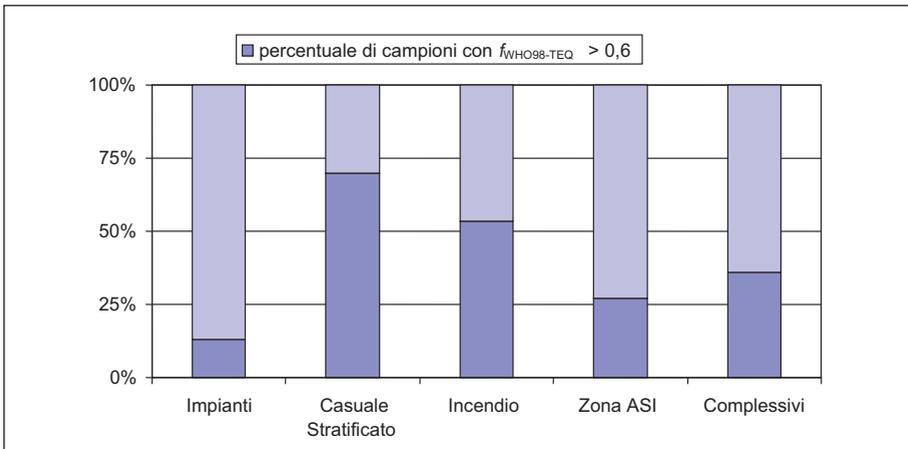


Figura 6.14: PCB totali - Dati cumulativi medium bound: contributo percentuale dei risultati rappresentativi ($f_{\text{WHO98-TEQ}} > 0,6$) rispetto al totale dei dati delle singole classi e dell'insieme complessivo.

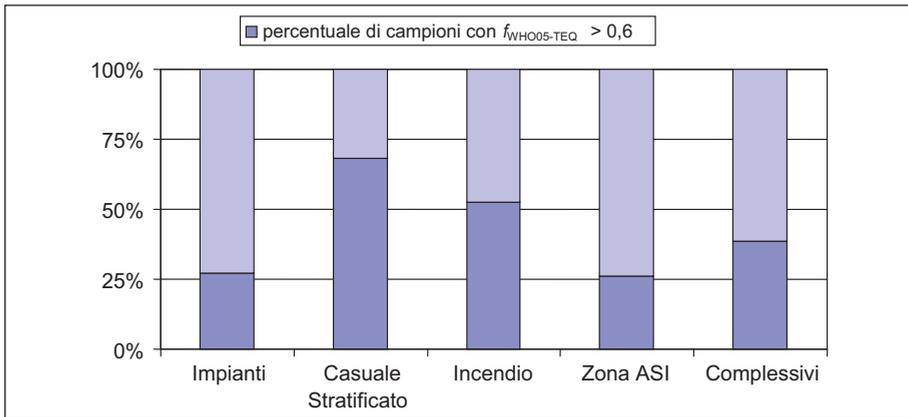


Figura 6.15: PCB totali - Dati cumulativi medium bound: contributo percentuale dei risultati rappresentativi ($f_{WHO05-TEQ} > 0,6$) rispetto al totale dei dati delle singole classi e dell'insieme complessivo.

Per i NDL-PCB ($\sum_{16}(\text{NDL-PCB})$), la Figura 6.16 illustra i dati cumulativi *medium bound* dopo log-trasformazione (ordinate) in funzione dei valori di f_A (ascisse). Come si osserva, i dati sperimentali associati a un valore di f_A inferiore rispetto al limite di rappresentatività ($f_A = 0,6$) sono molto pochi. Per lo più, i dati disponibili si dispongono graficamente all'estremità destra dell'asse delle ascisse, essendo caratterizzati da alti valori di f_A . Nel complesso, risulta che il numero di dati rappresentativi sia pari a 361, corrispondente al 75,5% dei dati totali.

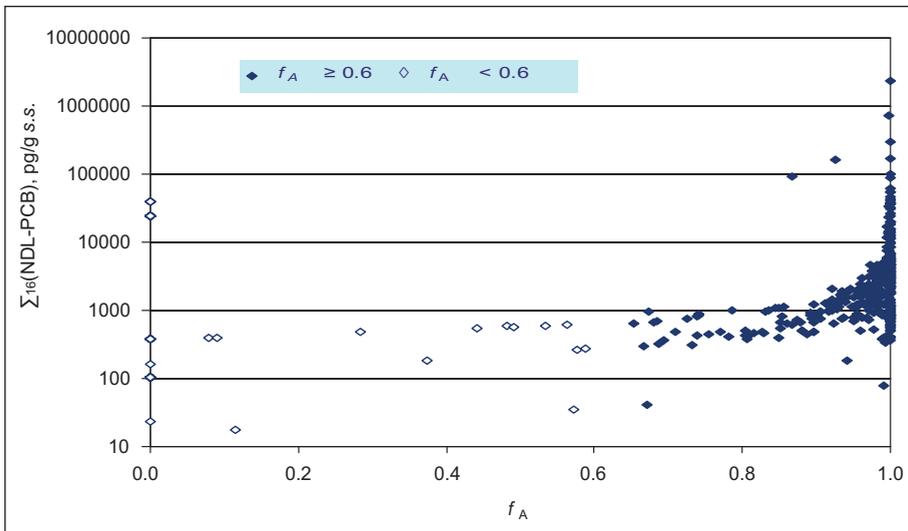


Figura 6.16: Risultati relativi alla II campagna di monitoraggio per 450 campioni di prova di suolo della Regione Campania: dati cumulativi medium bound di $\sum_{16}(\text{NDL-PCB})$ espressi in unità WHO98-TEQ e WHO05-TEQ, dopo log-trasformazione (ordinate), riportati in funzione dei pertinenti valori di $f_{WHO-TEQ}$ (ascisse).

6.6 CARATTERIZZAZIONE DELLA CONTAMINAZIONE DA PCDD/PCDF E PCB

G. BRAMBILLA, E. DELLATTE, A. di DOMENICO, N. IACOVELLA, A. L. IAMICELI,
R. MINIERO

*Istituto Superiore di Sanità – Dipartimento Ambiente e connessa Prevenzione
Primaria*

Per ciascuna delle destinazioni d'uso del suolo si è tentato di caratterizzare la popolazione di dati al fine di valutare la contaminazione legata alle sostanze d'interesse nel territorio della Regione Campania. Pertanto, i valori cumulativi espressi in equivalenti di tossicità (pgWHO98-TEQ/g s.s.) per DL-PCB e PCDD/PCDF e in concentrazioni analitiche (pg/g s.s.) per $\sum_{16}(\text{NDL-PCB})$ e i dati da essi derivati dopo log-trasformazione sono stati sottoposti al test di Kolmogorov-Smirnov per verificarne la conformità a una distribuzione normale. Sull'insieme dei dati originali eventuali dati anomali (*outliers*) sono stati individuati attraverso il *test* non parametrico di Huber alla sua prima applicazione. Ai fini della caratterizzazione di ogni dato anomalo, si è controllata la sua rappresentatività analitica tramite il valore della "quantità frazionaria" f , tenendo presente che il valore-soglia di 0,6 costituisce la discriminante tra non-rappresentatività e rappresentatività. In effetti, previa ulteriore valutazione in merito al peso di tali dati anomali all'interno del *dataset* di appartenenza, la rimozione è avvenuta solo in casi particolari e per dati per cui $f \approx 0$.

La caratterizzazione statistica dei dati, dopo eventuale eliminazione di quelli anomali, ha comportato la determinazione dei seguenti descrittori in coordinate lineari:

- quantili (Q.₁₀, Q.₂₅, Q.₅₀, Q.₇₅, Q.₉₀, e Q.₉₅)
- media [$\langle X \rangle$]
- deviazione standard (SD)
- intervallo fiduciale (CI_{95%})

I dati sperimentali qui discussi sono stati confrontati con i pertinenti limite di legge [cfr. *Capitolo 2, § 2.3*] stabiliti dal D.Lgs. del 3 Aprile 2006, n. 152 [Allegato 5, Tabella 1, Colonne A e B]. Come già detto è stato stabilito dal legislatore un limite normativo per i PCB totali e non per i DL-PCB. Qui per i PCB_{Tot} si sono considerati i contributi dei soli congeneri non diossine simili NDL. I congeneri dei DL-PCB, 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. Di conseguenza, si precisa che in questa elaborazione per PCB totali si è inteso il dato cumulativo analitico ai soli $\sum_{16}(\text{NDL-PCB})$.

Nel presente capitolo, i dati inerenti PCDD/PCDF e DL-PCB verranno riportati e discussi esclusivamente in unità WHO98-TEQ. I dati congenere specifici inferiori al LOQ costituiscono in genere una frazione non trascurabile dei dati disponibili. Tuttavia, le percentuali di tali dati sono sempre inferiori al 60%, ciò consentendo l'approccio *medium bound*, in accordo con il documento GEMS/Food [2003].

6.6.1 SUOLO AGRICOLO

Come precedentemente illustrato, i 265 campioni di prova appartenenti a questa tipologia d'uso del suolo sono stati raccolti secondo un criterio casuale (nel *data-*

base vengono caratterizzati come “casuali stratificati”) o in prossimità di sorgenti puntuali quali impianti industriali, zone ASI e incendi (nel *database* vengono caratterizzati come “impianti”, “zone ASI”, e “incendi”).

Il *test* di Kolmogorov-Smirnov condotto sui dati originali e dopo log-trasformazione ha dimostrato la non-conformità della distribuzione in esame a una distribuzione normale o log-normale.

DL-PCB

La popolazione di dati di DL-PCB relativi al suolo agricolo è costituita complessivamente da un insieme di 251 risultati cumulativi riconducibili ad altrettanti campioni di prova analitici. La distribuzione di frequenza di tali dati è rappresentata in *Figura 6.17* (in *Figura 6.18* è mostrata la stessa distribuzione nell'intervallo di concentrazione 0–5 pgWHO98-TEQ/g s.s.).

Il *test* di Huber condotto sui dati originali ha evidenziato la presenza di 26 dati anomali, riferibili a campioni di prova agricoli raccolti in zone potenzialmente sotto impatto (impianti industriali, zone ASI, e incendi). Tali dati sono collocati all'estremità superiore della distribuzione, essendo caratterizzati da una concentrazione di DL-PCB compresa fra ca. 2,7 e 280 pgWHO98-TEQ/g s.s. [*Figura 6.17*]. Si precisa che tra i 26 dati anomali individuati, 17 presentano stime cumulative tra 168 e 280 pgWHO98-TEQ/g s.s. e sono caratterizzati da rappresentatività nulla ($f_{TE} \approx 0$) a causa dell'esclusiva presenza di contributi “virtuali” al valore cumulativo eccessivamente alti. In virtù dell'assenza di significatività che caratterizza tali dati, questi sono stati eliminati dalla trattazione statistica come *outlier* analitici.

Il numero di dati non rappresentativi è risultato essere pari a 138, corrispondente al 59,0 % dei dati totali.

Alla luce di quanto precedentemente detto e di quanto riportato in *Tabella 6.10*, i dati cumulativi dei DL-PCB nei suoli a uso agricolo forniscono le seguenti indicazioni:

- (a) l'insieme copre un intervallo di concentrazioni che si estende da ca. 0,02 a 80,4 pgWHO98-TEQ/g s.s.;
- (b) il livello di concentrazione medio è 1,08 pgWHO98-TEQ/g s.s. ($CI_{95\%}$, 0,407–1,76 pgWHO98-TEQ/g s.s.);
- (c) i dati relativi ai soli campioni di prova raccolti secondo un criterio definito casuale presentano un intervallo di concentrazione compreso fra \approx 0,02 e 3,10 pgWHO98-TEQ/g s.s., con un livello di contaminazione medio di 0,377 pgWHO98-TEQ/g s.s..

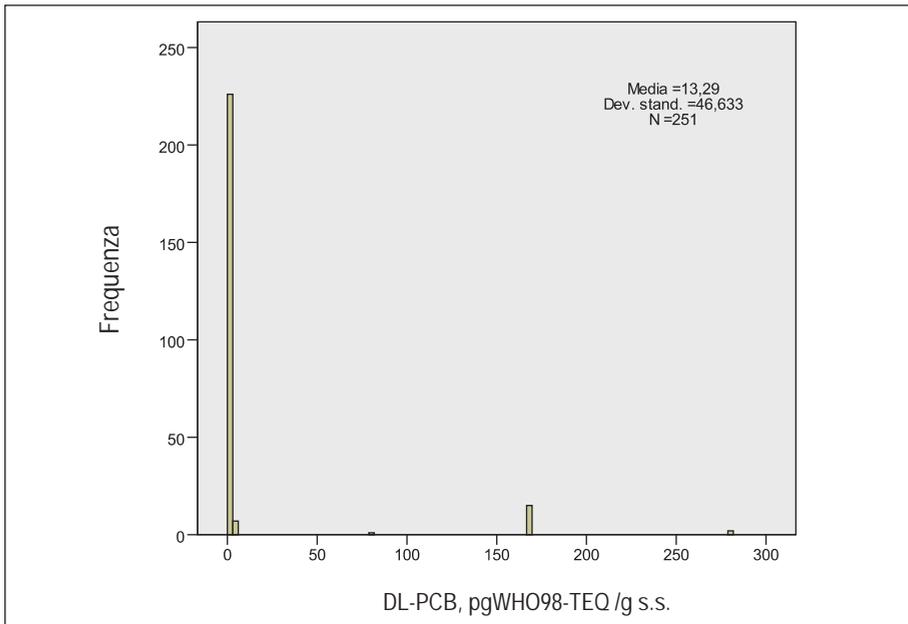


Figura 6.17: Risultati relativi alla II campagna di monitoraggio per campioni di prova di suolo agricolo della Regione Campania: distribuzione di frequenza della popolazione originale dei dati relativi a DL-PCB, espressi come stime cumulative medium bound (N = 251).

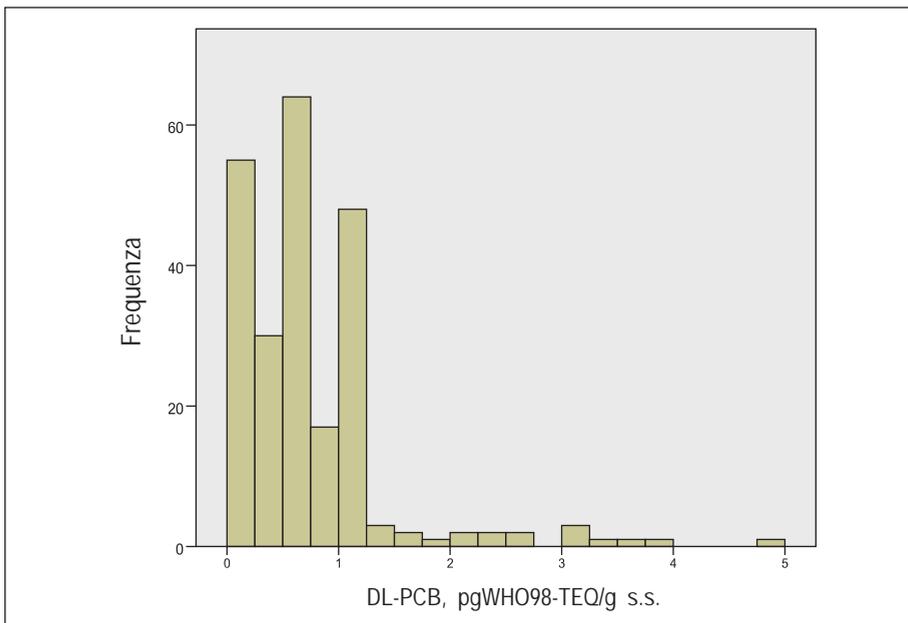


Figura 6.18: Risultati relativi alla II campagna di monitoraggio per campioni di prova di suolo agricolo della Regione Campania: espansione della distribuzione presentata in Figura 6.17 nell'intervallo 0-5 pgWHO98-TEQ/g s.s..

Tabella 6.10: Caratterizzazione statistica dei gruppi di dati relativi a DL-PCB nelle diverse tipologie di suolo. Le concentrazioni di DL-PCB sono espresse in pgWHO98-TEQ/g s.s.. I dati preceduti dal simbolo "≈" sono non-rappresentativi ($f_{TEQ} < 0,6$).

Descrittore	Agricolo	Boschivo	Industriale	Urbano
N a	234 [251]	4	147 [163]	28 [29]
NNR b	138 [59,0 %]	0	99 [67,3 %]	15 [53,6 %]
NOUT c	26 [17]	—	30 [16]	2 [1]
XMIN	≈ 0,02	0,131	0,111	0,130
Q.10	0,0868	—	≈ 0,6	0,157
Q.25	0,276	—	≈ 1	0,458
Q.50	≈ 0,6	0,611	≈ 1	≈ 0,6
<X>	1,08	0,593	6,45	0,754
SD	5,26	0,466	27,4	0,661
CI95%	0,407-1,76	—	1,98-10,9	0,498-1,01
Q.75	≈ 1	—	2,14	1,11 d
Q.90	≈ 1	—	3,97	≈ 1 d
Q.95	2,31	—	20,4	2,62 d
XMAX	80,4	1,02	273	3,50

- (a) Numero di dati relativi a ciascuna delle destinazioni d'uso del suolo sottoposti a trattazione statistica dopo eventuale eliminazione dei dati anomali. In parentesi numero di dati componenti la popolazione originale.
- (b) Numero di dati non rappresentativi ($f_{TEQ} < 0,6$) presenti nella popolazione di dati sottoposta a trattazione statistica. In parentesi percentuale di dati non rappresentativi.
- (c) Numero di dati anomali individuati dal *test* di Huber nella popolazione originale. In parentesi numero di dati anomali eliminati dalla trattazione statistica.
- (d) Stima indicativa a causa del numero limitato di dati.

$\sum_{16}(\text{NDL-PCB})$

L'insieme di dati di $\sum_{16}(\text{NDL-PCB})$ relativi al suolo agricolo è costituita complessivamente da un insieme di 250 risultati cumulativi la cui distribuzione è rappresentata in *Figura 6.19*.

L'applicazione del *test* di Huber sui dati originali ha evidenziato la presenza di 37 dati anomali con livelli di $\sum_{16}(\text{NDL-PCB})$ compresi fra ca. 7.000 e 87.300 pg/g s.s. [*Figura 6.19*], riferibili a campioni di prova raccolti in prossimità di impianti industriali, zone ASI, e incendi. All'interno di tale gruppo di dati, 17 presentano rappresentatività nulla ($f_A \approx 0$) con stime cumulative calcolate sulla base di contributi "virtuali" particolarmente elevati. A differenza di quanto stabilito per i DL-PCB, i dati anomali non rappresentativi relativi ai $\sum_{16}(\text{NDL-PCB})$ sono stati, in via cautelativa, comunque utilizzati nella trattazione statistica poiché ampiamente compresi nel *range* di conformità rispetto al limite di legge pertinente e comunque ben all'interno del gruppo dei dati anomali. In ogni caso l'esclusione dei 17 dati predetti non appare modificare significativamente i descrittori analitici del *dataset*.

Il numero di dati non rappresentativi è risultato essere pari a 65, corrispondente al 26,0% dei dati totali.

Come mostrato in *Tabella 6.11*, i dati cumulativi di $\sum_{16}(\text{NDL-PCB})$ nei suoli a uso agricolo forniscono le seguenti indicazioni:

- (a) l'insieme dei dati copre un intervallo di concentrazioni che si estende da ca. 20 a 87.300 pg/g s.s.;

- (b) il livello di concentrazione medio è 5.250 pg/g s.s. ($CI_{95\%}$, 3.930–6.470 pg/g s.s.);
- (c) un solo campione di prova (campione di prova 405) appartenente a questa tipologia di suolo presenta un livello di $\sum_{16}(\text{NDL-PCB})$ superiore al limite normativo di 60.000 pg/g s.s. [cfr. *Capitolo 2, § 2.3*] stabilito per i PCB totali;
- (d) i dati relativi ai soli campioni di prova raccolti in aree potenzialmente lontane da sorgenti di contaminazione (i.e. campioni classificati come casuali) presentano un intervallo di concentrazione compreso fra ≈ 20 e 46.900 pg/g s.s., con un livello di contaminazione medio pari a 2.490 pg/g s.s..

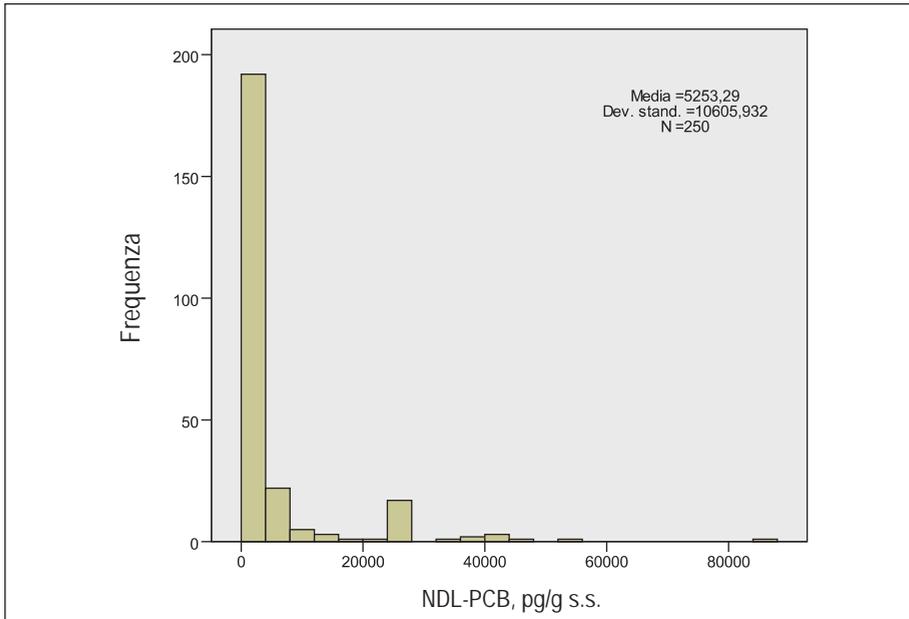


Figura 6.19: Risultati relativi alla II campagna di monitoraggio per campioni di prova di suolo agricolo della Regione Campania: distribuzione di frequenza della popolazione originale dei dati relativi a NDL-PCB, espressi come stime cumulative medium bound ($N = 250$).

Tabella 6.11: Caratterizzazione statistica dei gruppi di dati relativi a $\sum 16(\text{NDL-PCB})$ nelle diverse tipologie di suolo. Le concentrazioni di $\sum 16(\text{NDL-PCB})$ sono espresse in pg/g s.s.. I dati preceduti dal simbolo "≈" sono non-rappresentativi ($f_{\text{TEQ}} < 0,6$).

Descrittore	Agricolo	Boschivo	Industriale	Urbano
N a	250 (250)	4	163 (163)	28 (29)
NNR b	65 (26,0 %)	0	23 (14,1 %)	6 (21,4 %)
NOUT c	37 (0)	—	37 (0)	2 (1)
XMIN	≈ 20	958	105	≈ 100
Q.10	≈ 100	—	454	≈ 100
Q.25	500	—	840	≈ 500
Q.50	1.320	2.540	2.020	2.040
<X>	5.250	2.270	30.500	3.340
SD	10.600	971	194.000	3.710
CI95%	3.930-6.570	—	523-60.400	1.900-4.780
Q.75	3.710	—	8.440	4.690 d
Q.90	≈ 20.000	—	27.900	11.300 d
Q.95	≈ 20.000	—	59.000	12.900 d
XMAX	87.300	3.040	2.340.000	13.900

- (a) Numero di dati relativi a ciascuna delle destinazioni d'uso del suolo sottoposti a trattazione statistica dopo eventuale eliminazione dei dati anomali. In parentesi numero di dati componenti la popolazione originale.
- (b) Numero di dati non rappresentativi ($f_{\text{TEQ}} < 0,6$) presenti nella popolazione di dati sottoposta a trattazione statistica. In parentesi percentuale di dati non rappresentativi.
- (c) Numero di dati anomali individuati dal *test* di Huber nella popolazione originale. In parentesi numero di dati anomali eliminati dalla trattazione statistica.
- (d) Stima indicativa a causa del numero limitato di dati.

PCDD/PCDF

La popolazione di dati di PCDD/PCDF relativi al suolo agricolo è costituita da un insieme di 188 risultati cumulativi la cui distribuzione è mostrata in *Figura 6.20*. Il *test* di Huber sui dati cumulativi originali ha mostrato la presenza di 14 dati anomali collocati all'estremità superiore della distribuzione e caratterizzati da un livello di PCDD/PCDF a partire da 5,43 pgWHO98-TEQ/g s.s.. A differenza di quanto osservato per i DL-PCB e i $\sum 16(\text{NDL-PCB})$, tutti i dati anomali relativi a PCDD+PCDF mostrano una rappresentatività molto elevata ($f_{\text{TEQ}} > 0,9$), e pertanto non sono stati rimossi. Il numero di dati non rappresentativi è risultato essere pari a 94, corrispondente al 50,0% dei dati totali.

Come riportato in *Tabella 6.12*, i dati cumulativi relativi a PCDD/PCDF nei suoli a uso agricolo forniscono le seguenti indicazioni:

- (a) l'insieme dei dati varia da 0,227 a 31,9 pgWHO98-TEQ/g s.s.;
- (b) il livello di concentrazione medio è 2,57 pgWHO98-TEQ/g s.s. (CI_{95%}, 2,03-3,12 pgWHO98-TEQ/g s.s.);
- (c) sei dei 188 campioni di prova appartenenti a questa tipologia di suolo presentano livelli di contaminazione superiori al limite normativo di 10 pgWHO98-TEQ/g s.s. [cfr. *Capitolo 2, § 2.3*] stabilito per PCDD/PCDF; tali dati sono riconducibili ad altrettanti campioni di prova raccolti in zone adiacenti a incendi (campioni di prova 590, 594, 596, 609 e 781) e in un'area limitrofa a un impianto industriale (campione di prova 433);
- (d) per i campioni di prova prelevati secondo un criterio definito casuale i livelli di contaminazione vanno da 0,227 a 5,51 pgWHO98-TEQ/g s.s., con un valore medio di 1,41 pgWHO98-TEQ/g s.s..

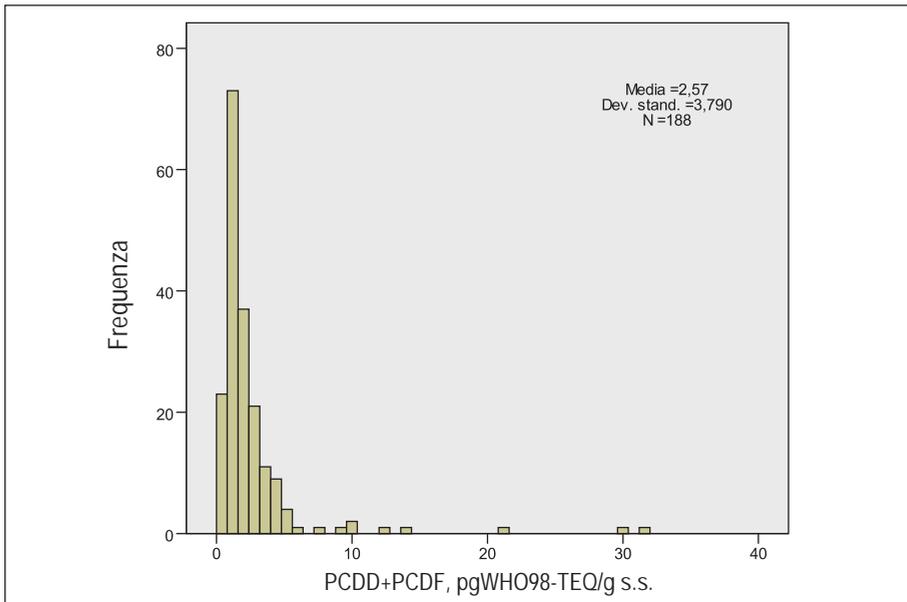


Figura 6.20: Risultati relativi alla II campagna di monitoraggio per campioni di prova di suolo agricolo della Regione Campania: distribuzione di frequenza della popolazione originale dei dati relativi a PCDD/PCDF, espressi come stime cumulative medium bound (N = 188).

Tabella 6.12: Caratterizzazione statistica della popolazione di dati relativi a PCDD+PCDF nelle diverse tipologie di suolo. Le concentrazioni di PCDD+PCDF sono espresse in pgWHO98-TEQ/g s.s.. I dati preceduti dal simbolo "≈" sono non rappresentativi ($f_{TEQ} < 0,6$).

Descrittore	Agricolo	Boschivo	Industriale	Urbano
N a	188 [188]	4	23 [23]	20 [20]
NNR b	94 (50,0 %)	2 (50,0 %)	15 (65,2 %)	8 (40,0 %)
NOUT c	14 [0]	—	5 [0]	3 [0]
XMIN	0,227	≈ 0,9	1,20	≈ 0,5
Q.10	≈ 0,7	—	≈ 2	≈ 0,6
Q.25	1,16	—	≈ 2	≈ 1
Q.50	1,53	1,57	2,27	≈ 1
<X>	2,57	1,62	4,23	2,72
SD	3,79	0,707	6,01	3,77
CI95%	2,03-3,11	—	1,64-6,83	0,955-4,48
Q.75	2,60	—	2,58 d	3,13 d
Q.90	4,19	—	10,2 d	5,60 d
Q.95	6,78	—	25,5 d	16,9 d
XMAX	31,9	2,49	29,2	17,5

- (a) Numero di dati relativi a ciascuna delle destinazioni d'uso del suolo sottoposti a trattazione statistica dopo eventuale eliminazione dei dati anomali. In parentesi numero di dati componenti la popolazione originale.
- (b) Numero di dati non rappresentativi ($f_{TEQ} < 0,6$) presenti nella popolazione di dati sottoposta a trattazione statistica. In parentesi percentuale di dati non rappresentativi.
- (c) Numero di dati anomali individuati dal *test* di Huber nella popolazione originale. In parentesi numero di dati anomali eliminati dalla trattazione statistica.
- (d) Stima indicativa a causa del numero limitato di dati.

PCDD/PCDF e DL-PCB

I 188 dati cumulativi di PCDD/PCDF relativi al suolo agricolo sono stati sommati ai corrispondenti dati di DL-PCB per ottenere una popolazione di 188 risultati cumulativi globali (PCDD/PCDF+DL-PCB) la cui distribuzione è mostrata in *Figura 6.21* [§ 6.1]

L'applicazione del *test* di Huber sui dati cumulativi originali ha evidenziato la presenza di 13 dati anomali, riconducibili agli stessi campioni di prova — tranne per un caso — le cui stime cumulative erano risultati *outlier* anche per PCDD/PCDF. Si precisa che i campioni di prova relativi ai dati cumulativi di DL-PCB risultati anomali ed eliminati dalla trattazione statistica perché dotati di rappresentatività nulla già all'origine non erano stati sottoposti ad analisi per PCDD/PCDF. Il numero di dati non rappresentativi è risultato essere pari a 130, corrispondente al 69,3% dei dati totali.

Come riportato in *Tabella 6.13*, i dati cumulativi relativi a PCDD/PCDF+DL-PCB nei suoli a uso agricolo forniscono le seguenti indicazioni:

- (a) l'insieme dei dati varia da 0,273 a 32,7 pgWHO98-TEQ/g s.s.;
- (b) il livello di concentrazione medio è 3,28 pgWHO98-TEQ/g s.s. [CI_{95%}, 2,69–3,86 pgWHO98-TEQ/g s.s.];
- (c) otto dei 188 campioni di prova appartenenti a questa tipologia di suolo presentano livelli di contaminazione superiori al limite normativo di 10 pgWHO98-TEQ/g s.s. [cfr. *Capitolo 2, § 2.3*] stabilito per PCDD/PCDF; tali dati sono riconducibili ad altrettanti campioni di prova afferenti raccolti in zone adiacenti ad incendi (campioni di prova 590, 594, 596, e 781) e in un'area limitrofa ad un impianto industriale (campione di prova 433);
- (d) i dati relativi ai campioni di prova raccolti secondo un criterio casuale presentano un intervallo di concentrazione compreso fra \approx 0,6 e 7,66 pgWHO98-TEQ/g s.s., con un livello di contaminazione medio di 1,79 pgWHO98-TEQ/g s.s..

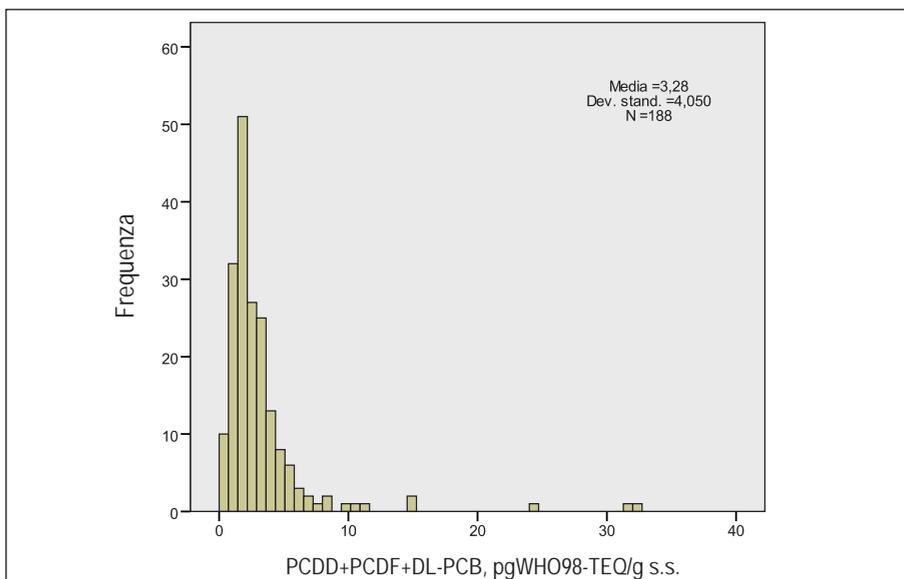


Figura 6.21: Risultati relativi alla II campagna di monitoraggio per campioni di prova di suolo industriale della Regione Campania: distribuzione di frequenza della popolazione originale dei dati relativi a PCDD+PCDF+DL-PCB, espressi come stime cumulative medium bound (N = 188).

Tabella 6.13: Caratterizzazione statistica della popolazione di dati relativi a PCDD/PCDF+DL-PCB nelle diverse tipologie di suolo. Le concentrazioni di PCDD/PCDF+DL-PCB sono espresse in pgWHO98-TEQ/g s.s.. I dati preceduti dal simbolo "≈" sono non rappresentativi ($f_{TEQ} < 0,6$).

Descrittore	Agricolo	Boschivo	Industriale	Urbano
N a	188 [188]	4	23 [23]	20 [20]
NNR b	130 [69,3 %]	2 [50 %]	15 [65,2 %]	8 [40,0 %]
NOU c	13 [0]	—	5 [0]	1 [0]
XMIN	0,273	0,851	≈ 1	≈ 0,7
Q.10	1,17	—	≈ 2	≈ 1
Q.25	≈ 1	—	≈ 2	≈ 1
Q.50	≈ 2	1,57	≈ 3	≈ 2
<X>	3,28	1,62	7,96	3,55
SD	4,05	0,707	13,4	3,94
CI95%	2,69-3,86	—	2,17-13,8	1,70-5,39
Q.75	3,47	—	6,35 d	4,59 d
Q.90	5,54	—	26,1 d	6,18 d
Q.95	8,38	—	54,8 d	18,1 d
XMAX	32,7	2,49	60,1	18,8

(a) Numero di dati relativi a ciascuna delle destinazioni d'uso del suolo sottoposti a trattazione statistica dopo eventuale eliminazione dei dati anomali. In parentesi numero di dati componenti la popolazione originale.

(b) Numero di dati non rappresentativi ($f_{TEQ} < 0,6$) presenti nella popolazione di dati sottoposta a trattazione statistica. In parentesi percentuale di dati non rappresentativi.

(c) Numero di dati anomali individuati dal *test* di Huber nella popolazione originale. In parentesi numero di dati anomali eliminati dalla trattazione statistica.

(d) Stima indicativa a causa del numero limitato di dati.

6.6.2 SUOLO BOSCHIVO

Poiché la popolazione di dati relativi al suolo boschivo è costituito da un insieme di soli 4 valori cumulativi, la caratterizzazione statistica di tale popolazione non è stata eseguita. Stime indicative relative a media, deviazione standard e mediana sono comunque riportate in *Tabella 6.10*, *Tabella 6.11*, *Tabella 6.12* e *Tabella 6.13*.

6.6.3 SUOLO INDUSTRIALE

I 185 campioni di prova appartenenti a questa tipologia d'uso del suolo sono stati raccolti all'interno di impianti industriali, zone ASI e in aree industriali interessate da incendi (nel *database* vengono indicati rispettivamente come "impianti", "zone ASI", e "incendi").

Il *test* di Kolmogorov-Smirnov condotto sui dati originali e dopo log-trasformazione ha dimostrato la non-conformità della distribuzione in esame a una distribuzione normale o log-normale.

DL-PCB

L'insieme di risultati cumulativi di DL-PCB relativi alla tipologia di suolo industriale è costituita da 163 dati la cui distribuzione è riportata nelle *Figura 6.22* e *6.23*.

Il *test* di Huber ha individuato 30 dati anomali corrispondenti a stime cumulative comprese fra 4,27 e 280 pgWHO98-TEQ/g s.s.. All'estremità superiore di tale gruppo si notano 16 dati caratterizzati da significatività nulla o pressoché nulla ($0 \leq f_{TEQ} \leq 0,33$) che sono stati eliminati dalla trattazione statistica in quanto *outlier* analitici.

Il numero di dati rappresentativi nel *dataset* ottenuto dopo eliminazione degli *outlier* analitici è risultato essere pari a 99, corrispondente al 67,3% dei 147 dati finali.

La *Tabella 6.10* riassume i risultati della trattazione statistica condotta sui dati cumulativi relativi alla determinazione di DL-PCB nei campioni di prova di suolo industriale, dalla quale si ricavano le seguenti indicazioni:

- (a) l'insieme varia da 0,111 a 148 pgWHO98-TEQ/g s.s., con un ulteriore valore isolato pari a 273 pgWHO98-TEQ/g s.s.;
- (b) il livello di concentrazione medio è 6,45 pgWHO98-TEQ/g s.s. ($CI_{95\%}$, 1,98–10,9 pgWHO98-TEQ/g s.s..)

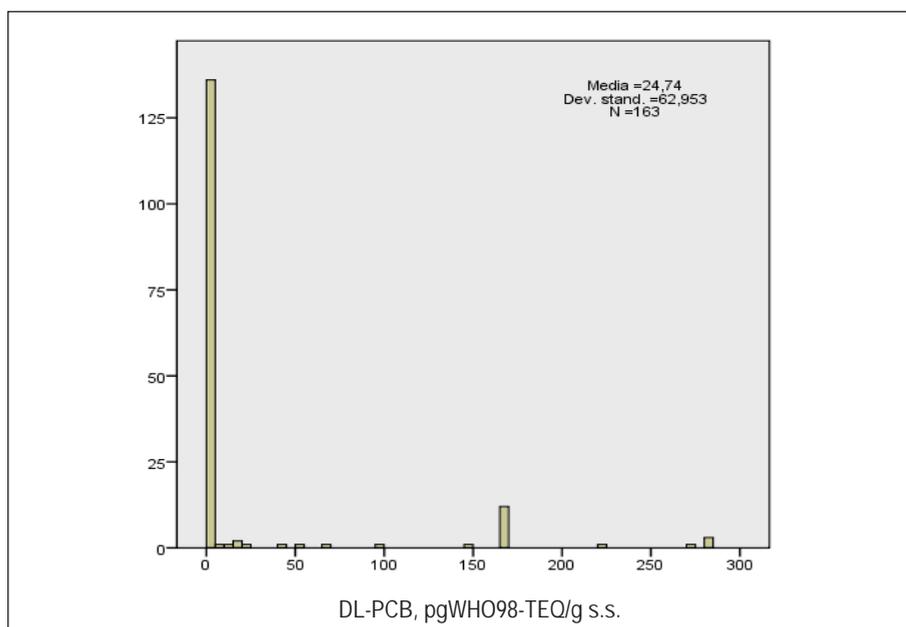


Figura 6.22: Risultati relativi alla II campagna di monitoraggio per campioni di prova di suolo industriale della Regione Campania: distribuzione di frequenza della popolazione originale dei dati relativi a DL-PCB, espressi come stime cumulative medium bound (N = 163).

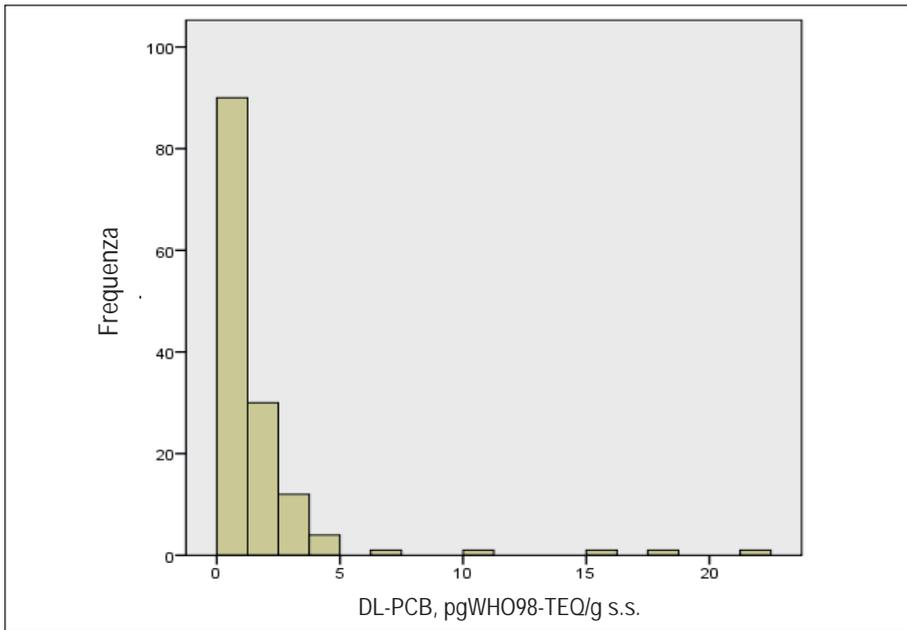


Figura 6.23: Risultati relativi alla II campagna di monitoraggio per campioni di prova di suolo industriale della Regione Campania: espansione della distribuzione presentata in Figura 6.22 nell'intervallo 0-25 pgWHO98-TEQ/g s.s..

$\sum_{16}(\text{NDL-PCB})$

I risultati cumulativi di $\sum_{16}(\text{NDL-PCB})$ afferenti alla tipologia di suolo industriale costituiscono un insieme di 163 dati la cui distribuzione è riportata nelle Figure 6.24 e 6.25.

Il *test* di Huber ha evidenziato la presenza di 37 dati anomali, collocati all'estremità superiore della distribuzione e caratterizzati da stime cumulative comprese fra 10.300 e 2.340.000 pg/g s.s.. Sebbene all'interno di tale gruppo 13 dati siano stime cumulative con rappresentatività nulla ($f_A \approx 0$) (*outlier* analitici), tali dati sono stati, in via cautelativa, comunque utilizzati nella trattazione statistica. Infatti, i 13 *outlier* analitici sono ampiamente compresi nel *range* di conformità rispetto al limite di legge pertinente e comunque ben all'interno del gruppo dei dati anomali. Si precisa che, in ogni caso, la loro esclusione non appare modificare significativamente i descrittori analitici del *dataset*.

Il numero di dati rappresentativi è risultato essere pari a 23, corrispondente al 14,1% dei dati totali.

La trattazione statistica condotta sui 163 dati cumulativi relativi alla determinazione di $\sum_{16}(\text{NDL-PCB})$ nei campioni di prova di suolo industriale forniscono le seguenti indicazioni [Tabella 6.10]:

- (a) l'insieme dei dati analizzati varia da 105 a 2.340.000 pg/g s.s.;
- (b) il livello di concentrazione medio è 30.500 pg/g s.s. ($CI_{95\%}$, 523-60.400 pg/g s.s.);
- (c) nessuno dei campioni di prova appartenenti a questa tipologia di suolo presenta livelli di contaminazione superiori al limite normativo stabilito per i PCB totali [cfr. Capitolo 2, § 2.3].

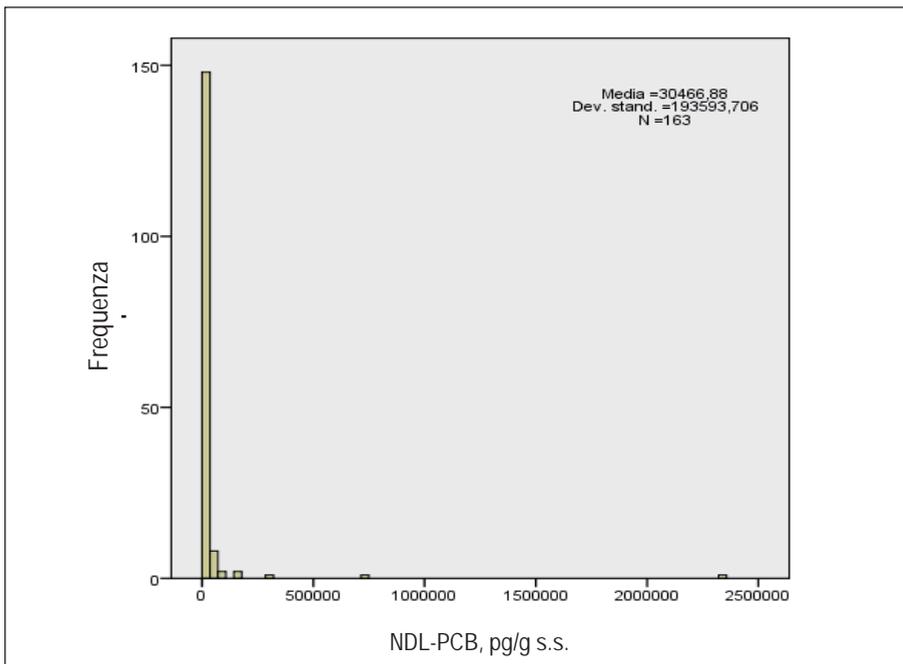


Figura 6.24: Risultati relativi alla II campagna di monitoraggio per campioni di prova di suolo industriale della Regione Campania: distribuzione di frequenza della popolazione originale dei dati relativi a ND-L-PCB, espressi come stime cumulative medium bound (N = 163).

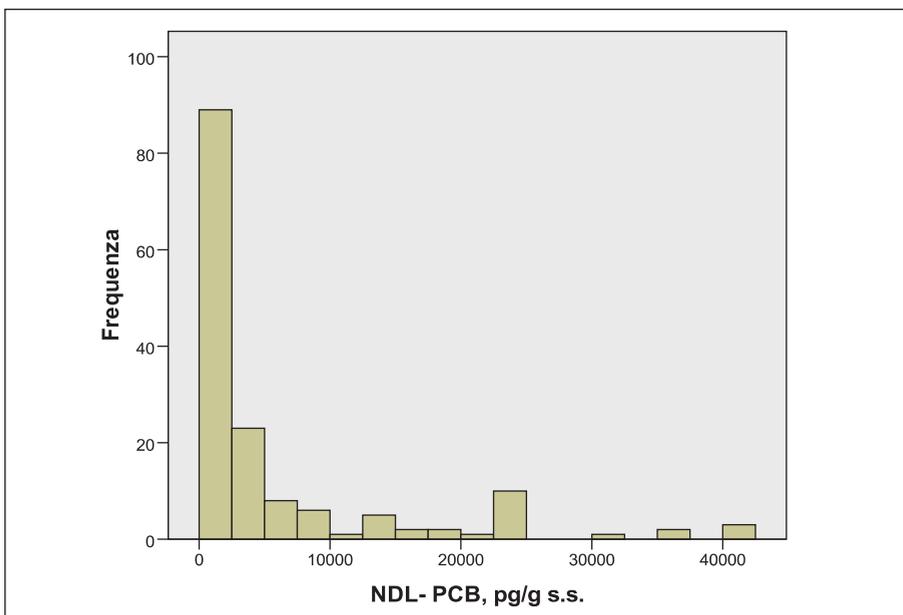


Figura 6.25: Risultati relativi alla II campagna di monitoraggio per campioni di prova di suolo industriale della Regione Campania: espansione della distribuzione presentata in Figura 6.24 nell'intervallo 0-42.500 pg/g s.s..

PCDD/PCDF

I risultati cumulativi di PCDD/PCDF che costituiscono la popolazione di dati relativi al suolo industriale sono 23. La distribuzione di tale popolazione è rappresentata in *Figura 6.26*.

Il *test* di Huber condotto sui dati originali ha individuato la presenza di cinque dati anomali corrispondenti a valori cumulativi compresi fra ca. 4 e 29,2 pgWHO98-TEQ/g s.s. Poiché tali dati risultano caratterizzati da una rappresentatività elevata ($f_{TEQ} > 0,8$) o comunque prossima al limite di rappresentatività stabilito ($f_{TEQ} = 0,6$), in via cautelativa, la trattazione statistica eseguita è stata condotta non escludendo alcun dato.

Complessivamente risulta che il numero di dati non rappresentativi sia pari a 15, corrispondente al 62,5% dei dati totali.

Alla luce di quanto riportato in *Tabella 6.12*, i dati cumulativi di PCDD/PCDF nei suoli a uso industriale forniscono le seguenti indicazioni:

- (a) l'insieme dei 23 dati analizzati varia da ca. 1 a 29,2 pgWHO98-TEQ/g s.s.;
- (b) il livello di concentrazione medio è 4,23 pgWHO98-TEQ/g s.s. (CI_{95%}, 1,64–6,83 pgWHO98-TEQ/g s.s.);
- (c) nessuno dei campioni di prova appartenenti a questa tipologia di suolo presentano livelli di contaminazione superiori al limite normativo stabilito per PCDD/PCDF [cfr. *Capitolo 2, § 2.3*].

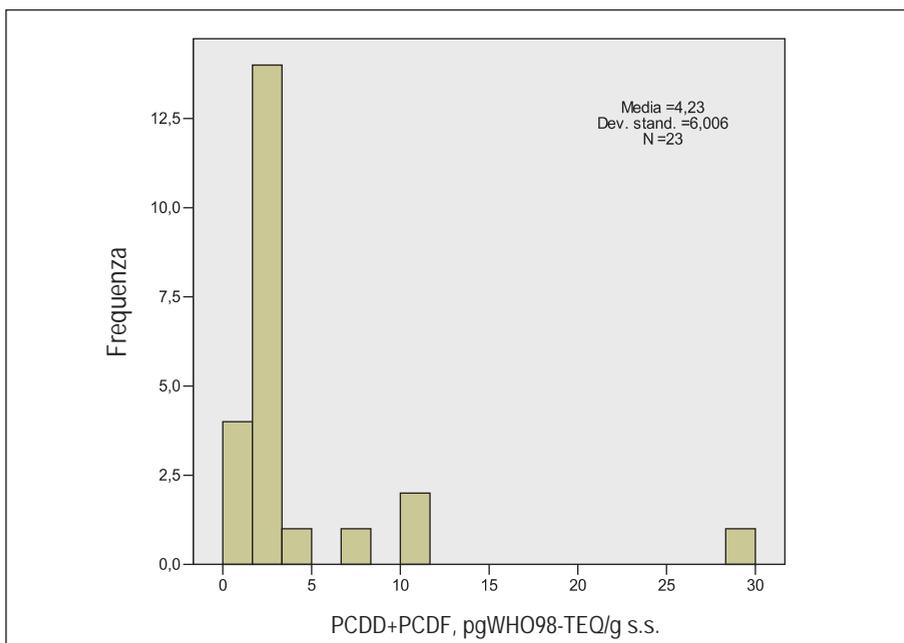


Figura 6.26: Risultati relativi alla II campagna di monitoraggio per campioni di prova di suolo industriale della Regione Campania: distribuzione di frequenza della popolazione originale dei dati relativi a PCDD/PCDF, espressi come stime cumulative medium bound (N = 23).

PCDD/PCDF e DL-PCB

I 23 dati cumulativi di PCDD/PCDF relativi al suolo industriale sono stati sommati ai corrispettivi dati di DL-PCB per ottenere una popolazione di 23 risultati cumulativi globali (PCDD/PCDF+DL-PCB) la cui distribuzione è mostrata in *Figura 6.27*. L'applicazione del *test* di Huber sui dati cumulativi originali ha evidenziato la presenza di cinque dati anomali, riferibili agli stessi referti le cui stime cumulative erano già state individuate come dati anomali anche nel *dataset* relativo a PCDD/PCDF. Si precisa che i campioni di prova relativi ai dati cumulativi di DL-PCB risultati anomali ed eliminati dalla trattazione statistica perché dotati di rappresentatività nulla non sono stati sottoposti ad analisi per PCDD/PCDF.

Il numero di dati non rappresentativi di PCDD/PCDF+DL-PCB relativi alla tipologia di suolo considerata risulta essere pari a 15, rappresentando il 62,5% dei dati totali.

Come riportato in *Tabella 6.13*, i dati cumulativi relativi a PCDD/PCDF+DL-PCB nei suoli a uso agricolo fornisce le seguenti indicazioni:

- (a) l'insieme varia da ca. 1 a 60,1 pgWHO98-TEQ/g s.s.;
- (b) il livello di concentrazione medio è 7,96 pgWHO98-TEQ/g s.s. (CI_{95%}, 2,17 - 13,8 pgWHO98-TEQ/g s.s.);
- (c) nessuno dei campioni di prova appartenenti a questa tipologia di suolo presentano livelli di contaminazione superiori al limite normativo di 10 pgWHO98-TEQ/g s.s.) stabilito per PCDD/PCDF [cfr. *Capitolo 2, § 2.3*].

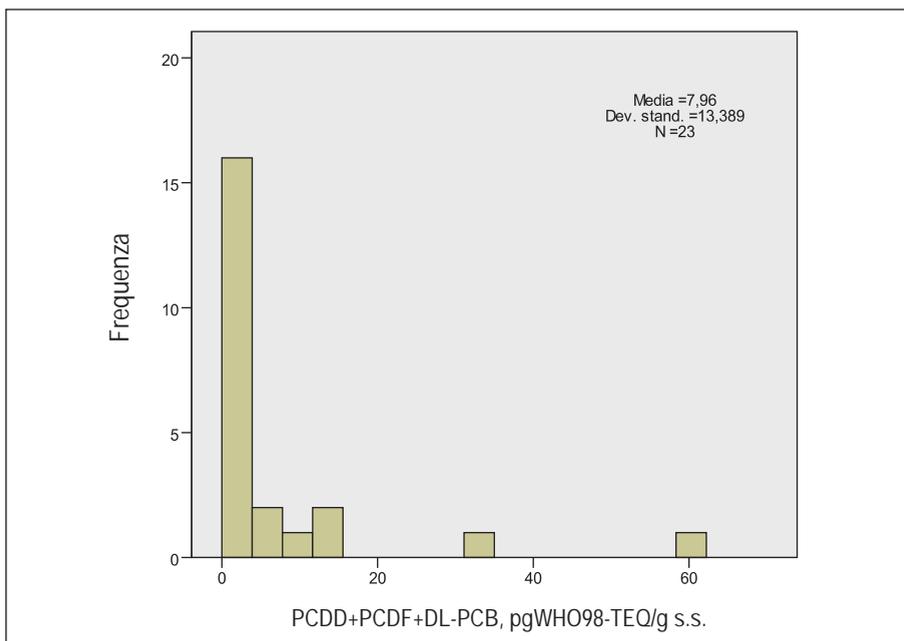


Figura 6.27: Risultati relativi alla campagna di monitoraggio per campioni di prova di suolo industriale della Regione Campania: distribuzione di frequenza della popolazione originale dei dati relativi a PCDD+PCDF+DL-PCB, espressi come stime cumulative medium bound (N = 23).

6.6.4 SUOLO LIBERO

I due campioni di prova di suolo libero hanno fornito risultati non rappresentativi ($f = 0$) per DL-PCB e \sum_{16} NDL-PCB e, pertanto, non sono stati discussi. PCDD/PCDF non sono stati analizzati.

6.6.5 SUOLO URBANO

I 29 campioni di prova appartenenti a questa tipologia d'uso del suolo sono stati raccolti secondo un criterio casuale (nel *database* vengono caratterizzati come "casuali stratificati") o in prossimità di sorgenti puntuali quali impianti industriali, zone ASI e incendi (nel *database* vengono caratterizzati come "impianti", "zone ASI", e "incendi").

Il *test* di Kolmogorov-Smirnov condotto sui dati originali e dopo log-trasformazione ha dimostrato la non-conformità della distribuzione in esame a una distribuzione normale o log-normale.

DL-PCB

I risultati cumulativi di DL-PCB appartenenti alla tipologia di suolo urbano costituiscono un insieme di 29 dati la cui distribuzione è rappresentata nelle *Figura 6.28* e *6.29*.

Il *test* di Huber applicato ai dati originali ha mostrato la presenza di due dati anomali riferibili ad altrettanti campioni di prova caratterizzati da stime cumulative pari a 3,50 pgWHO98-TEQ/g s.s. ($f_{TEQ} = 1$) e a ca. 300 pgWHO98-TEQ/g s.s. ($f_{TEQ} = 0$). Come stabilito, il dato anomalo non rappresentativo è stato eliminato dalla trattazione statistica in quanto *outlier* analitico.

Il numero di dati non rappresentativi di DL-PCB relativi alla tipologia di suolo considerata risulta essere pari a 15, rappresentando il 53,6% dei dati totali.

La trattazione statistica condotta sui dati cumulativi relativi alla determinazione di DL-PCB nei 28 campioni di prova di suolo urbano fornisce le seguenti indicazioni [*Tabella 6. 1*]:

- (a) l'insieme varia da 0,130 a 3,5 pgWHO98-TEQ/g s.s.;
- (b) il livello di concentrazione medio è 0,754 pgWHO98-TEQ/g s.s. ($CI_{95\%}$, 0,498 - 1,01 pgWHO98-TEQ/g s.s.).

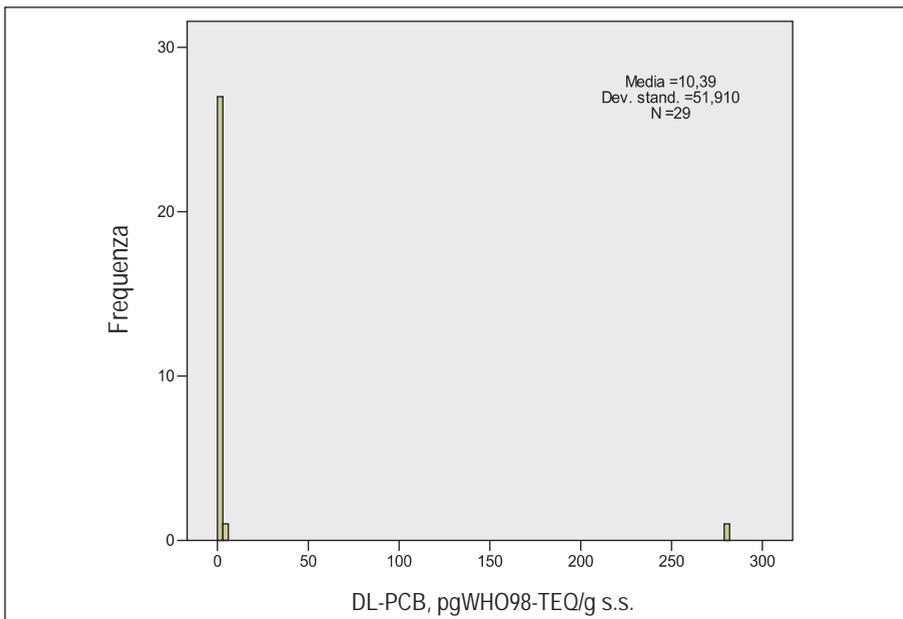


Figura 6.28: Risultati relativi alla II campagna di monitoraggio per campioni di prova di suolo urbano della Regione Campania: distribuzione di frequenza della popolazione originale dei dati relativi a DL-PCB, espressi come stime cumulative medium bound (N = 29).

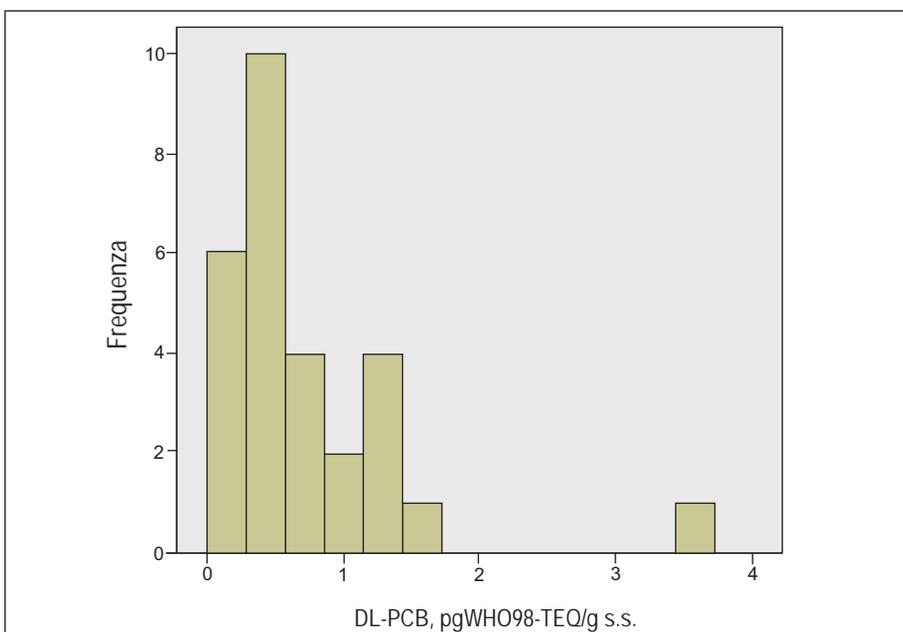


Figura 6.29: Risultati relativi alla II campagna di monitoraggio per campioni di prova di suolo urbano della Regione Campania: espansione della distribuzione presentata in Figura 6.28 nell'intervallo 0-4 pgWHO98-TEQ/g s.s..

\sum_{16} (NDL-PCB)

I risultati cumulativi di \sum_{16} (NDL-PCB) appartenenti alla tipologia di suolo urbano costituiscono un insieme di 29 dati. La *Figura 6.30* mostra la distribuzione di tale popolazione di dati.

Il *test* di Huber applicato ai dati originali ha mostrato la presenza di due dati anomali riferibili ad altrettanti campioni di prova caratterizzati da stime cumulative pari a 13.900 pg/g s.s. ($f_{TE} = 1$) e a ca. 40.000 pgWHO98-TEQ/g s.s. ($f_{TEQ} = 0$). A causa della rappresentatività nulla (*outlier* analitico) che caratterizza il dato anomalo più estremo, questo è stato eliminato dalla trattazione statistica.

Il numero di dati non rappresentativi di \sum_{16} (NDL-PCB) relativi alla tipologia di suolo considerata risulta essere pari a sei, rappresentando il 21,4% dei dati totali.

La trattazione statistica condotta sui dati cumulativi relativi alla determinazione di \sum_{16} (NDL-PCB) nei 28 campioni di prova di suolo urbano fornisce le seguenti indicazioni [*Tabella 6.11*]:

- (a) l'insieme dei dati varia da ca 100 a ca 40.000 pg/g s.s. ;
- (b) il livello di concentrazione medio è 3.340 pg/g s.s. ($CI_{95\%}$, 1.900–4.780 pg/g s.s.);
- (c) nessuno dei campioni di prova appartenenti a questa tipologia di suolo presenta livelli di contaminazione superiori al limite normativo stabilito per i PCB totali [cfr. *Capitolo 2, § 2.3*].

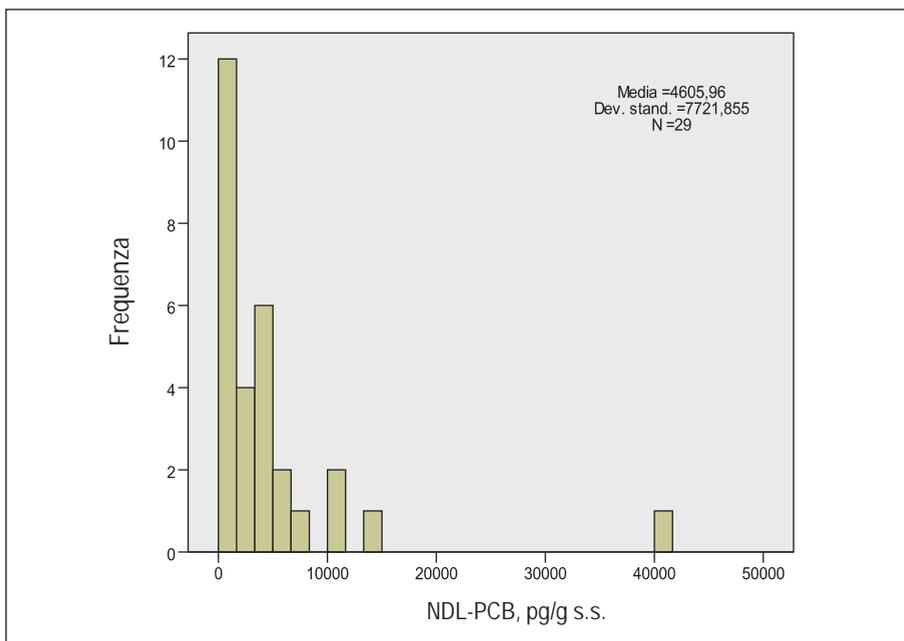


Figura 6.30: Risultati relativi alla II campagna di monitoraggio per campioni di prova di suolo urbano della Regione Campania: distribuzione di frequenza della popolazione originale dei dati relativi a NDL-PCB, espressi come stime cumulative medium bound (N = 29).

PCDD/PCDF

PCDD/PCDF sono rappresentati da 20 stime cumulative la cui distribuzione è riportata in *Figura 6.31*.

Il *test* di Huber ha individuato tre dati anomali collocati all'estremo superiore della distribuzione, riferibili a campioni di prova caratterizzati da livelli di PCDD+PCDF compresi fra 5,04 e 17,5 pgWHO98-TEQ/g s.s.. Tali dati, però, non risultando *outlier* analitici ($f_{TEQ} \approx 1$), non sono stati eliminati dalla trattazione statistica.

Il numero di dati non rappresentativi di PCDD/PCDF relativi alla tipologia di suolo considerata risulta essere pari a otto, rappresentando il 40,0% dei dati totali.

Come mostrato in *Tabella 6.12*, la trattazione statistica condotta sui dati cumulativi relativi alla determinazione di PCDD/PCDF nei 20 campioni di prova di suolo urbano fornisce le seguenti indicazioni:

- (a) l'insieme dei dati analizzati varia da ca. 0,5 a 17,5 pgWHO98-TEQ/g s.s.;
- (b) il livello di concentrazione medio è 2,72 pgWHO98-TEQ/g s.s. (CI_{95%}, 0,955-4,48 pgWHO98-TEQ/g s.s.);
- (c) un solo campione di prova presenta livelli di contaminazione superiori al limite normativo stabilito per PCDD/PCDF in suoli ad uso pubblico, privato, e residenziale [cfr. *Capitolo, § 2.3*].

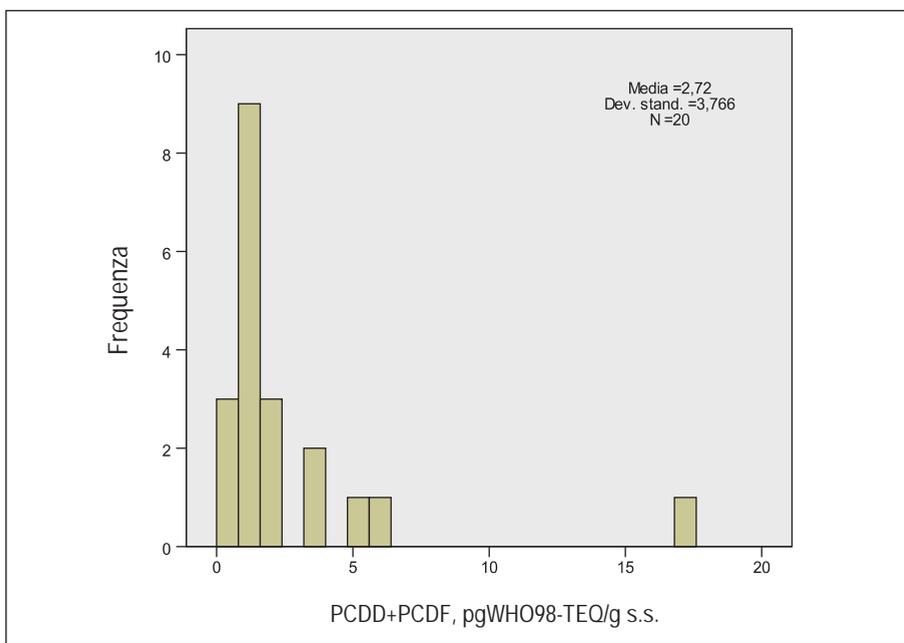


Figura 6.31: Risultati relativi alla II campagna di monitoraggio per campioni di prova di suolo urbano della Regione Campania: distribuzione di frequenza della popolazione originale dei dati relativi a PCDD/PCDF, espressi come stime cumulative medium bound (N = 20).

PCDD/PCDF e DL-PCB

I 20 dati cumulativi di PCDD+PCDF relativi al suolo urbano sono stati sommati ai corrispettivi dati di DL-PCB per ottenere una popolazione di 20 risultati cumulativi globali (PCDD/PCDF+DL-PCB). La distribuzione di tale popolazione di dati è mostrata in *Figura 6.32*.

L'applicazione del *test* di Huber sui dati cumulativi originali ha evidenziato la presenza di un solo dato anomalo, riconducibile allo stesso reperto già osservato per PCDD/PCDF, caratterizzato da un livello di contaminazione pari a 18,8 pgWHO98-TEQ/g s.s.. Si precisa che il reperto relativo al dato cumulativo di DL-PCB risultato anomalo ed eliminato dalla trattazione statistica perché dotato di rappresentatività nulla non era stato sottoposto ad analisi per PCDD+PCDF.

Il numero di dati non rappresentativi è risultato essere pari a otto, corrispondente al 40,0 % dei dati totali.

Come riportato in *Tabella 6.13*, i dati cumulativi relativi a PCDD+PCDF+DL-PCB nei suoli a uso urbano forniscono le seguenti indicazioni:

- (a) l'insieme dei dati varia da ca. 0,7 a 18,8 pgWHO98-TEQ/g s.s.;
- (b) il livello di concentrazione medio è 3,55 pgWHO98-TEQ/g s.s. (CI_{95%}, 1,70-5,39 pgWHO98-TEQ/g s.s.);
- (c) un solo campione di prova presenta livelli di contaminazione superiori al limite normativo stabilito per PCDD+PCDF in suoli ad uso pubblico, privato, e residenziale [cfr. *Capitolo 2, § 2.3*].

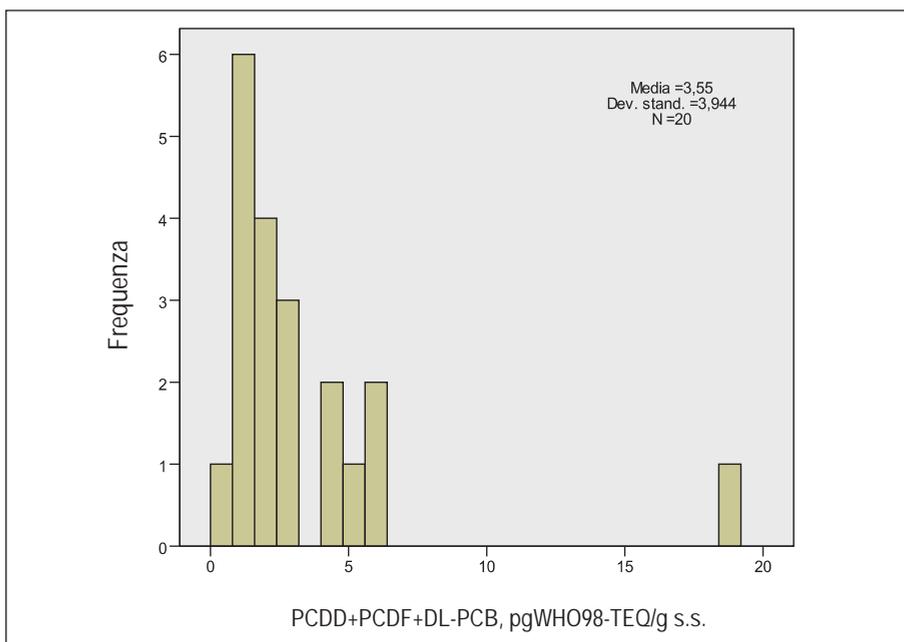


Figura 6.32: Risultati relativi alla II campagna di monitoraggio per campioni di prova di suolo urbano della Regione Campania: distribuzione di frequenza della popolazione originale dei dati relativi a PCDD/PCDF + DL-PCB, espressi come stime cumulative medium bound (N = 20).

6.7 CONCLUSIONI

L'analisi dei suoli, condotta in collaborazione con il sistema ISPRA/ARPA/APPA, è stato un significativo contributo allo sviluppo e alla taratura della rete integrata dei Laboratori Ambientali del Servizio pubblico per attività analitiche complesse. Questa scelta ha fornito una maggiore autorevolezza del risultato e un contestuale rafforzamento della capacità analitica del sistema, oltre che un risparmio economico ed una ottimizzazione della spesa.

Il programma di QA/QC messo in atto con il coordinamento del Servizio di Metrologia Ambientale di ISPRA, ha assicurato una adeguata accuratezza e comparabilità dei risultati di misura, come emerge dai risultati dei due diversi circuiti di interconfronto. A commento dei risultati ottenuti dai circuiti va rimarcato che i materiali certificati presenti attualmente in commercio non hanno permesso di valutare la qualità dei laboratori a concentrazioni di DL-PCB prossime ai limiti di quantificazione (LOQ). Differenze nei metodi di calcolo dei LOQ sono chiaramente emerse nell'analisi dei risultati per i DL-PCB, che hanno mostrato valori di concentrazioni piuttosto dispersi [cfr. § 6.4.2 Figura. 6.12 e 6.13], ed hanno evidenziato la necessità di armonizzazione per il calcolo di questo parametro.

Lo studio di caratterizzazione della contaminazione da PCB, PCDD/PCDF nel suolo della Regione Campania ha fornito risultati analitici relativi a 611 campioni di prova di suolo caratterizzati in funzione della loro destinazione d'uso (agricolo, boschivo, industriale, libero, e urbano) e campionati secondo un criterio casuale o in prossimità di sorgenti puntuali (impianti industriali, zone ASI, e incendi). I risultati ottenuti forniscono le seguenti indicazioni:

- complessivamente i livelli di contaminazione di DL-PCB trovati nel suolo agricolo coprono un ampio intervallo di concentrazione ($\approx 0,02 - 80,4$ pgWHO98-TEQ/g s.s.) come mostrato in *Tabella 6.10*. Tuttavia se si limita l'attenzione ai dati relativi ai soli campioni di prova raccolti secondo un criterio casuale, che costituiscono un sottogruppo dei suoli agricoli insieme con altri campioni di prova prelevati in prossimità di eventuali sorgenti d'impatto, l'intervallo di concentrazione osservato si riduce notevolmente ($\approx 0,02 - 3,10$ pgWHO98-TEQ/g s.s.). In tal caso, anche il livello di contaminazione medio subisce una diminuzione molto marcata da 1,08 a 0,377 pgWHO98-TEQ/g s.s.; quest'ultimo valore risulta pari a ca. la metà di quello osservato nel suolo urbano (0,754 pgWHO98-TEQ/g s.s.) e ca. 20 volte inferiore rispetto a quello trovato per il suolo industriale (6,45 pgWHO98-TEQ/g s.s.) [*Tabella 6.10*];
- in relazione ai NDL-PCB, il suolo agricolo presenta complessivamente una concentrazione compresa fra ≈ 20 e 87.300 pg/g s.s. [*Tabella 6.11*]. Tale intervallo si restringe se si considerano esclusivamente i campioni di prova raccolti in aree potenzialmente lontane da sorgenti di contaminazione ($\approx 20 - 46.900$ pg/g s.s.), come osservato precedentemente. In tal caso la contaminazione media (2.490 pg/g s.s.) risulta pari a ca. tre quarti di quella osservata nel suolo urbano (3.340 pg/g s.s.), e ca. un decimo di quella relativa al suolo industriale (30.500 pg/g s.s.) [*Tabella 6.11*].
- per ciò che concerne PCDD/PCDF, i valori osservati nel suolo agricolo sono compresi fra 0,227 e 31,9 pgWHO98-TEQ/g s.s. [*Tabella 6.12*]. Escludendo i dati relativi ai campioni di prova raccolti in prossimità di eventuali sorgenti d'impatto, anche in questo caso l'intervallo di concentrazione osservato si riduce note-

volmente [0,227–5,51 pgWHO98-TEQ/g s.s.], con un valore medio che passa da 2,57 [Tabella 6. 12] a 1,41 pgWHO98-TEQ/g s.s.. Tale valore risulta pari a ca. la metà di quello calcolato per il suolo urbano [2,72 pgWHO98-TEQ/g s.s.] e un terzo di quello trovato per il suolo industriale [4,23 pgWHO98-TEQ/g s.s.] [Tabella 6. 12];

- similmente a quanto osservato per DL-PCB e PCDD/PCDF, i livelli di contaminazione di tutti i composti ad azione diossina-simile (PCDD+PCDF+DL-PCB) osservati per il suolo agricolo presentano un intervallo di concentrazione compreso tra 0,273 e 32,7 pgWHO98-TEQ/g s.s. [Tabella 6. 13]. Considerando esclusivamente i dati relativi ai campioni di prova prelevati secondo il criterio casuale sopra menzionato, tale intervallo si restringe tra un minimo di $\approx 0,6$ pgWHO98-TEQ/g s.s. e un massimo pari a 7,66 pgWHO98-TEQ/g s.s., con un valore medio pari a 1,79 pgWHO98-TEQ/g s.s. che risulta essere pari a ca. la metà della concentrazione media relativa al suolo urbano (3,55 pgWHO98-TEQ/g s.s.), e ca. un quarto rispetto al suolo industriale (7,96 pgWHO98-TEQ/g s.s.) [Tabella 6. 13];
- Lo studio ha inoltre evidenziato alcune criticità nella valutazione e gestione dei dati in relazione alla normativa vigente [D.Lgs. del 3 Aprile 2006, n. 152], soprattutto per ciò che concerne i PCB. Ad esempio per quanto riguarda i limiti dei suoli da bonificare si parla genericamente di PCB. Diversamente nel settore del biomonitoraggio e della sicurezza alimentare la tendenza è quella di trattare separatamente i DL-PCB dai NDL-PCB a causa delle caratteristiche tossicologiche, sensibilmente diverse. In tal senso, anche in campo ambientale sembrerebbe logico effettuare la valutazione e la gestione di rischio dei DL-PCB congiuntamente a PCDD+PCDF (come avviene nella normativa alimentare e negli studi di biomonitoraggio), utilizzando la scala WHO98-TEF [Van den Berg *et al.*, 1998] o la sua revisione WHO05-TEF [Van den Berg *et al.*, 2006] per la conversione delle concentrazioni analitiche in unità tossicologiche.

Altro problema aperto riguarda i NDL-PCB; in questo caso la scelta di 16, 17, o più congeneri NDL è alquanto arbitraria, in quanto tale scelta deve essere necessariamente correlata al riferimento normativo pertinente. Stabilito un livello di rischio sanitario tollerabile, il numero che definisce il limite normativo sarà tanto più alto quanto maggiore è il numero di congeneri di NDL-PCB che deve essere dosato. A parità di livello di rischio, ridurre il numero di NDL-PCB da dosare significa anche abbassare il limite normativo ma contestualmente aumentare l'incertezza che caratterizza la rappresentatività del dosaggio. Nel settore alimentare e nel biomonitoraggio si tende a utilizzare i sei NDL-PCB indicatori (28, 52, 101, 138, 153, e 180), il cui uso per le matrici biologiche è consolidato da tempo. Per quanto riguarda l'ambiente, e in particolare il suolo, l'impiego di soli sei congeneri potrebbe essere insufficiente: essi però devono essere inclusi comunque nel ventaglio dei NDL-PCB utilizzati per tali accertamenti al fine di poter ricercare eventuali correlazioni con i risultati di biomonitoraggio e di indagini di esposizione alimentare.

Bibliografia

- DECRETO LEGISLATIVO 3 APRILE 2006, n. 152 "Norme in materia ambientale" (G.U. 88 del 14 aprile 2006 Supplemento Ordinario n. 96).
- DI DOMENICO A., LUPI C., DE FELIP E., FERRI F., IACOVELLA N., MINIERO R., SCOTTO DI TELLA E., TAFANI P., TURRIO BALDASSARRI L., VOLPI F. [1995]. Cluster of kin analytes:

- detection thresholds of individual components and representativeness of cumulative results. *Organohalogen compounds*, 23, 165-170.
- EPA 1613B/94 [1994]. Metodologia per la determinazione di Policlorodibenzo-diossine/furani (PCDD/F).
- ISO 13528 [2005] Statistical methods for use in proficiency testing by interlaboratory comparisons.
- LA ROCCA C., IACOVELLA N., QUATTROCCHI W., BALDASSARRI L. T., Rapporti ISTISAN 02/38.
- IACOVELLA N., IAMICELI A.L., DI DOMENICO A., Analisi e monitoraggio ambientale in relazione alla situazione emergenza diossina nella regione Campania. Relazione tecnica ISS, 2009.
- 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.
- REGOLAMENTO 1883/2006/CE del 19 dicembre 2006: metodi di campionamento per il controllo ufficiale di diossine e PCB diossino-simili nei prodotti alimentari.
- UNI CEI EN ISO/IEC 17025 [2005]. Requisiti generali per la competenza dei laboratori di prova e taratura.
- UNI EN 1948-1-2 [2006]. Emissioni da sorgente fissa - Determinazione della concentrazione in massa di PCDD/PCDF e PCB diossina simili.
- VAN DEN BERG, M., BIRNBAUM, L., BOSVELD, A.T.C., BRUNSTROEM, 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. AND ZACHAREWSKI, T.; [1997]. *Environmental Health Perspect.* 106, 775-92.
- 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. AND 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.



REPERTI AMBIENTALI DI RESIDUI D'INCENDI

Coordinamento: **A. L. IAMICELI**

ISS - Istituto Superiore di Sanità, Dipartimento Ambiente e connessa Prevenzione Primaria

7.1 INTRODUZIONE

V. ABATE, A. di DOMENICO, N. IACOVELLA, A.L. IAMICELI, R. MINIERO

Istituto Superiore di Sanità - Dipartimento Ambiente e connessa Prevenzione Primaria

Secondo quanto emerso dal progetto “European Dioxin Emission Inventory, Stage II” che ha valutato le emissioni prodotte dalle principali sorgenti di policlorodibenzo-*p*-diossine (PCDD) e policlorodibenzofurani (PCDF) in 17 Stati Membri Europei fino al 1995 e ha condotto una valutazione su quelle potenzialmente prodotte fino al 2005, i processi industriali che in passato erano considerati le sorgenti di emissione più rilevanti in futuro tenderanno a contribuire in maniera sempre meno significativa all'emissione di PCDD e PCDF [Quass *et al.*, 2000]. È stata prevista, ad esempio, una diminuzione intorno al 95% nel periodo 1985–2005 per l'emissione da inceneritori di rifiuti solidi urbani grazie alle misure di abbattimento sugli impianti messe in atto dalla maggior parte degli Stati Membri. Si ricorda in proposito che l'Unione Europea nell'ambito del V Programma Quadro aveva stabilito l'obiettivo di ridurre del 90%, entro il 2005, i livelli di emissione di PCDD+PCDF rispetto ai valori del 1985. Contrariamente a quanto precedentemente osservato per le sorgenti industriali, le emissioni prodotte da sorgenti non-industriali quali quelle legate agli impianti di riscaldamento domestico e alla combustione illegale e incontrollata dei rifiuti sembrano destinate a diminuire in maniera molto più contenuta, tanto che potrebbero diventare nel prossimo futuro tra le principali sorgenti di PCDD e PCDF in Europa [Quaß *et al.*, 2004].

La combustione incontrollata di rifiuti domestici e industriali è pratica non inusuale nella Regione Campania. Pertanto, nell'ambito delle attività di monitoraggio di PCDD, PCDF e policlorobifenili (PCB) nell'ambiente della Regione, l'ISPRA in collaborazione con l'Istituto Superiore di Sanità (ISS) ha organizzato uno studio-pilota finalizzato a valutare il potenziale impatto sul territorio in conseguenza dell'attività sopra citata. A tale scopo, lo studio ha previsto l'accertamento dei livelli di contaminazione nei siti interessati a processi di combustione e l'individuazione delle caratteristiche analitiche dei contaminanti presenti (*inprinting*) al fine di costituire un inventario di profili da impiegare nelle procedure di tracciabilità delle sorgenti responsabili della contaminazione sul territorio. Pertanto sono stati dapprima individuati nove siti dove erano visibili i residui di incendi o dove i medesimi erano ancora in atto. Successivamente si è intervenuti con campionamenti casuali della parte superficiale dei materiali residui che hanno dato luogo a 10 reperti ottenuti aggregando diversi prelievi elementari per sito. I reperti sono stati trasferiti all'ISS per le attività laboratoristiche e le valutazioni conseguenti.

Ai fini della valutazione di congruità ambientale, i risultati sperimentali sono stati discussi in relazione ai pertinenti limite di legge [cfr. *Capitolo 2, § 2.3*] stabiliti dal D.Lgs. del 3 Aprile 2006, n. 152 [Allegato 5, Tabella 1, Colonne A e B].

7.2 PARTE SPERIMENTALE

7.2.1 CAMPIONAMENTO

I dieci reperti d'interesse sono stati raccolti da personale dell'ISS e dell'ISPRA nel Novembre 2008 e del 2009, in altrettanti siti georeferenziati nei comuni di Marcianise (CE), Succivo (CE), Acerra (NA), e Caivano (NA). In ciascun sito, il prelievo del reperto è stato eseguito raccogliendo porzioni superficiali (entro i primi 5 cm di spessore dalla superficie esposta) dal cumulo di residui di rifiuti bruciati in almeno cinque punti accessibili del cumulo stesso utilizzando protocolli propri [di Domenico *et al.* 1980a,b]. Ad eccezione dei reperti INC/004 e INC/008 costituiti da cumuli apparentemente omogenei di materiali combustibili, tutti i rimanenti reperti presentavano la compresenza di ceneri, terreno sottostante, e materiale vario incombusto o solo parzialmente combusto. Le informazioni relative alla possibile tipologia originale dei rifiuti sono state ottenute sulla base di sopralluoghi condotti sul posto e da indicazioni del personale dell'ISPRA esperto delle problematiche relative ai luoghi scelti e alla tipologia dei rifiuti abbandonati più frequentemente nei siti d'interesse. Le caratteristiche dei 10 reperti e dei rispettivi siti di campionamento sono descritte di seguito e riassunte in *Tabella 7.1*:

- *Reperto INC/001* - Il reperto è stato raccolto nel comune di Marcianise (CE) in una zona caratterizzata dalla presenza di rifiuti misti, con prelievi effettuati da più cumuli di rifiuti combustibili distanti pochi metri l'uno dall'altro.
- *Reperto INC/002* - Il reperto, raccolto nel comune di Marcianise in una piccola strada sterrata, era verosimilmente costituito da residui di combustione di pneumatici.
- *Reperto INC/003* - Il reperto è stato raccolto nel comune di Marcianise (CE) ai margini di una strada passante sotto il ponte della TAV il cumulo di residui da cui è stato prelevato proveniva probabilmente dalla combustione di pneumatici.
- *Reperto INC/004* - Il reperto è stato raccolto nel comune di Marcianise (CE) sotto il ponte della TAV a pochi metri dal punto di raccolta del reperto INC/003. Si tratta di probabili residui di fonderia combustibili nel luogo del prelievo.
- *Reperto INC/005* - Il reperto, raccolto nel comune di Succivo (CE), è costituito da terreno superficiale sotto ricaduta diretta dell'incendio di materiale tessile.
- *Reperto INC/007* - Il reperto, prelevato nel comune di Caivano (NA), è stato raccolto da un cumulo di materiale costituito da varie componenti a diverso grado di combustione. Si evidenzia la presenza di fibre probabilmente derivanti da tessuti sintetici e di svariati sacchi contenenti un materiale fine, uniforme e grigiastro.
- *Reperto INC/008* - Il reperto, raccolto nel comune di Caivano (NA), è costituito dal materiale fine indicato nel precedente campione.
- *Reperto INC/009* - Il reperto, raccolto nel comune di Acerra (NA), è costituito da prodotti da combustione e da terra.
- *Reperto INC/010* - Il reperto, raccolto nel comune di Caivano (NA), è costituito per la maggior parte da prodotti di combustione (la frazione di componenti incombuste appare decisamente ridotta).
- *Reperto INC/011* - Il reperto è stato raccolto nel Comune di Caivano (NA) da un cumulo in cui sono stati rinvenuti barattoli di vernici per legno, pneumatici, scarti di pellame etc. I reperti sono stati raccolti solo nell'area in cui è stato possibile rinvenire del materiale idoneo al procedimento analitico.

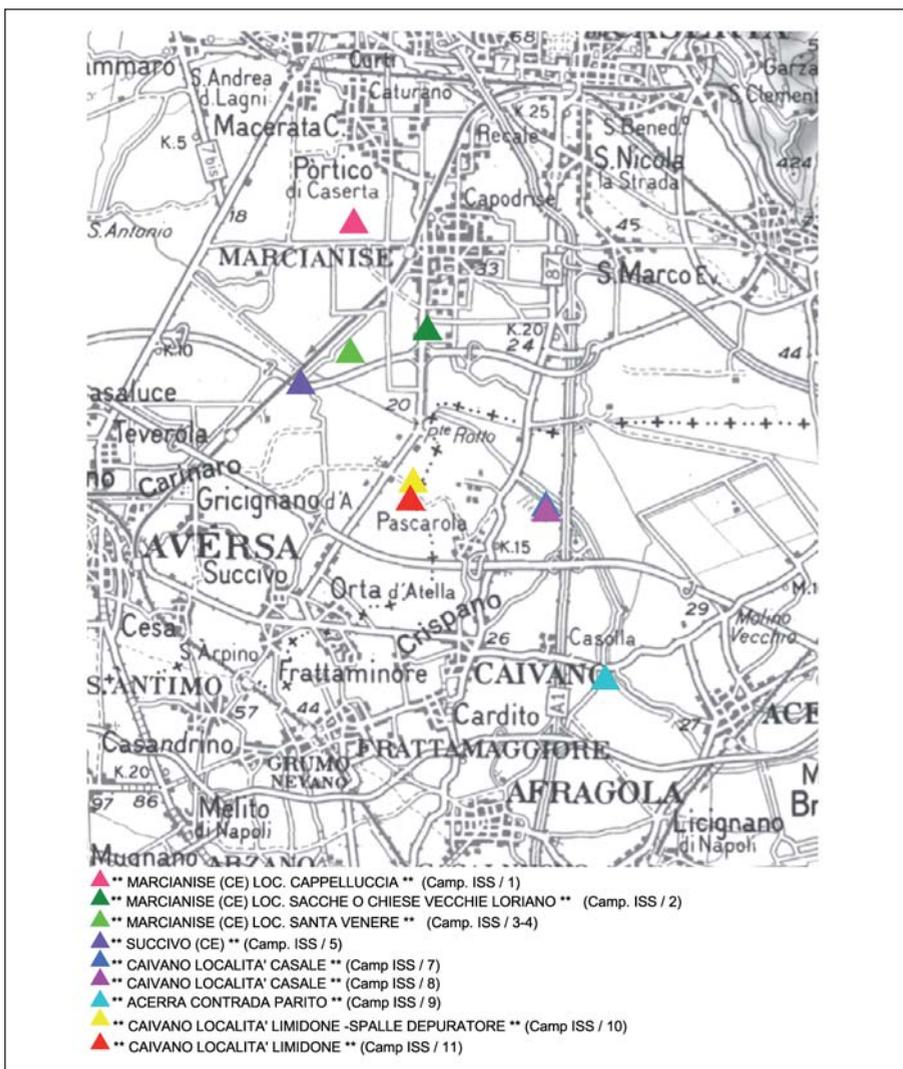


Figura 7.1: Localizzazione degli incendi indagati

Tabella 7.1: Reperti analizzati per la determinazione di PCDD, PCDF e PCB in residui di combustione prelevati nella Regione Campania.

Reperto	Comune	Identificazione indicativa del reperto	Note
INC/001	Marcianise (CE)	Residuo di combustione di rifiuti misti	Reperto raccolto da più cumuli di rifiuti
INC/002	Marcianise (CE)	Residuo di combustione di pneumatici	Reperto raccolto in una stradina sterrata
INC/003	Marcianise (CE)	Residuo di combustione di pneumatici della TAV in vicinanza di lastre di Eternit	Reperto raccolto ai margini di una strada sotto il ponte
INC/004	Marcianise (CE)	Residui combustibili di fonderia	Reperto raccolto sotto il ponte della TAV
INC/005	Succivo (CE)	Residuo di combustione di tessuti	Reperto costituito da terreno superficiale interessato da ricaduta immediata di residui di combustione di tessuti
INC/007	Caivano (NA)	Residui di combustione di rifiuti misti	Reperto contenente tessuti e materiale fine, apparentemente separato dal resto del materiale perché contenuto in sacchi. Ovviamente qualche sacco risultava strappato e parte del suddetto materiale si riscontrava anche nel cumulo generale
INC/008	Caivano (NA)	Residuo di combustione omogenei per colore e granulometria	Materiale fine, contenuto in sacchi, rinvenuto nel reperto INC/007
INC/009	Acerra (NA)	Residuo di combustione di rifiuti misti	Reperto costituito da terreno superficiale interessato da ricaduta immediata di residui di combustione
INC/010	Caivano (NA)	Residuo di combustione derivante da un processo apparentemente molto avanzato	Impossibilità di distinguere elementi incombusti e presenza di molta terra
INC/011	Orta di Atella (CE)	Residui di combustione di rifiuti misti	Reperto raccolto in un cumulo contenente barattoli di vernici per legno, pneumatici, scarti di pellame, vetro

7.2.2 DETERMINAZIONE DI PCDD, PCDF E PCB

Lo studio ha previsto la determinazione dei congeneri di a) PCDD, PCDF e DL-PCB [cfr. *Capitolo 2, Tabella 2.1*] di cui 17 congeneri tossici di PCDD/PCDF appartenenti ai gruppi omologhi tetra- (Tr), penta- (Pe), esa- (Hx), epta- (Hp), e otta- (O) clorosostituiti e 12 congeneri di DL-PCB; b) NDL-PCB appartenenti ai gruppi omologhi tri- (Tr), tetra- (T), penta- (Pe), esa- (Hx), epta- (Hp), e otta- (O) cloro sostituiti [cfr. *Capitolo 2, Tabella 2.2*] e in aggiunta altri 14 NDL-PCB riportati nella *Tabella 7.2*.

La procedura analitica utilizzata, in accordo con il Metodo 1613 della US EPA [1994], è stata sviluppata per la determinazione degli analiti d'interesse mediante gas cromatografia ad alta risoluzione in *tandem* con spettrometria di massa a bassa risoluzione (HRGC-LRMS) o spettrometria di massa ad alta risoluzione (HRGC-HRMS).

Dopo trasferimento in laboratorio, ciascun reperto è stato versato in un cristallizzatore (\emptyset , 24 cm) per agevolare l'essiccazione spontanea in aria sotto cappa della matrice. Tale processo è stato eseguito in condizioni controllate, evitando possibili contaminazioni involontarie e a temperatura ambiente fino al raggiungimento del peso costante (variazione nelle 24 ore, < 2%). Una volta essiccata, la matrice è stata setacciata (\approx 20 mesh) per eliminare la parte più grossolana, e omogeneizzata lungamente a mano. A ca. 20–30 g di matrice omogeneizzata sono state aggiunte quantità note di standard interni (SI, ovvero composti isotopicamente ^{13}C -marcati) in numero pari ai composti da dosare di PCDD, PCDF e DL-PCB e in numero corrispondente ai gruppi omologhi rappresentati dai sei NDL-PCB indicatori. La matrice così marcata è stata estratta con fluido pressurizzato, applicando le seguenti condizioni operative: solvente di estrazione, toluene; temperatura, 195 °C; pressione, 150 atm; tempo di estrazione statica, 20 min; cicli di estrazione, 2. Ciascuna estrazione è stata ripetuta due volte per garantire la massima efficienza del processo estrattivo. L'estratto in toluene è stato concentrato a pressione ridotta fino al volume di 1–2 mL, diluito con 50 mL di esano, e fatto percolare su una colonna di vetro (\emptyset , 4 cm) riempita con c.a. 20 g di Extrelut[®] impregnato con 20 mL di H₂SO₄ concentrato. Dopo eluizione con 250 mL di *n*-esano, l'eluato è concentrato a pressione ridotta fino al volume di 15 mL. Un'aliquota pari a circa il 30% dell'eluato dell'Extrelut[®] è stata prelevata e sottoposta a purificazione e frazionamento. Per lo scopo si è utilizzato un sistema automatizzato (Power-PrepTM), capace di prestazioni elevate, e munito di un kit commerciale di tre colonne sequenziali impaccate, nell'ordine, con gel di silice, allumina, e carbone. Il campione è eluito sequenzialmente con *n*-esano (Frazione O), con una miscela 50:1 (v/v) di *n*-esano-diclorometano (Frazione I, contenente i NDL-PCB e i mono-orto DL-PCB), con una miscela 1:1 (v/v) di *n*-esano-diclorometano (per consentire il trasferimento di PCDD, PCDF, e non-orto DL-PCB alla colonna di carbone), e in ultimo con toluene a flusso invertito (Frazione II, contenente PCDD, PCDF, e non-orto DL-PCB). Le frazioni d'interesse sono state concentrate a pressione ridotta e poi trasferite in *vial* a fondo conico. Aggiunto 1 μL di *n*-tetradecano, le frazioni sono state ulteriormente concentrate sotto leggera corrente di azoto fin quasi a secchezza e poi riprese con 50–100 μL di *iso*-ottano contenente gli standard d'iniezione (clordano ^{13}C -marcato per la Frazione I, e ^{13}C -1,2,3,6,7,8-HCDD e ^{13}C -1,2,3,7,8,9-HCDF per la Frazione II). I NDL-PCB, e i mono-*orto* DL-PCB sono deter-

minati tramite HRGC-LRMS (EI, 35 eV) in modalità SIM utilizzando le condizioni operative descritte in *Tabella 7.3*. I 17 congeneri di PCDD+PCDF e i quattro congeneri di non-*orto*-DL PCB sono determinati mediante HRGC-HRMS (EI, 35 eV), operante alla risoluzione di 10.000 in modalità SIM (le condizioni operative sono riportate in *Tabella 7.3*). La quantificazione congenere-specifica è eseguita impiegando una miscela dei congeneri naturali d'interesse (standard di quantificazione) e di quelli isotopicamente marcati a concentrazione nota.

Tabella 7.2: Congeneri di NDL-PCB rilevanti ai fini degli accertamenti d'interesse in aggiunta a quelli elencati nella Tabella 2.2, Capitolo 2.

No. CAS	Congenero
37680-65-2	2,2',5-TrCB [18]
16606-02-3	2,4',5-TrCB [31]
38444-86-9	2,3',4'-TrCB [33]
41464-40-8	2,2',4,5'-TCB [49]
32598-10-0	2,3',4,4'-TCB [66]
32598-11-1	2,3',4',5'-TCB [70]
32690-93-0	2,4,4',5'-TCB [74]
68194-05-8	2,2',3,4',6-PeCB [91]
38380-07-3	2,2',3,3',4,4'-HxCB [128]
52712-04-6	2,2',3,4,5,5'-HxCB [141]
38411-25-5	2,2',3,3',4,5,6'-HpCB [174]
35694-08-7	2,2',3,3',4,4',5,5'-OCB [194]
42740-50-1	2,2',3,3',4,4',5,6'-OCB [196]
52663-76-0	2,2',3,4,4',5,5',6-OCB [203]

Tabella 7.3: Condizioni operative suggerite per la determinazione strumentale degli analiti d'interesse.

HRGC-LRMS (EI, 35 eV)	
colonna GC	HT-8-PCB (8% phenyl [equiv] polysiloxane-carborane, 60 m × 0,25 mm Ø, × 0,25 µm) o equivalente
gas di trasporto	He
iniettore	PTV oppure on-column
programmata GC	120 °C per 1 min, 20 °C/min fino a 180 °C, 5 °C/min fino 310 °C, 120 °C/min fino a 340 °C per 5 min
HRGC-HRMS (EI, 35 eV)	
colonna GC	BPX-DXN (60 m × 0,25 mm Ø, × 0,25 µm) o equivalente
gas di trasporto	He
iniettore	iniettore PTV oppure <i>on-column</i>
programmata GC	80 °C per 1 min, 40 °C/min fino a 227 °C, 2 °C/min fino 305 °C, 30 °C/min fino 340 °C, 340 °C per 5 min

7.3 RISULTATI

7.3.1 CONCENTRAZIONI DI PCDD, PCDF E PCB NEI REPERTI ANALIZZATI

I dati congenere-specifici relativi ai DL-PCB rilevati nei residui di combustione analizzati sono mostrati in *Tabella 7.4*; la tabella riporta anche le concentrazioni cumulative misurate come stime *medium bound*¹ ed espresse in equivalenti di tossicità [WHO98-TEQ] [cfr. *Capitolo 2, Tabella 2.1*]. Com'è evidente, i livelli di contaminazione trovati variano da 1,03 pgWHO98-TEQ/g s.s. (reperto INC/009) a 21.700 pgWHO98-TEQ/g s.s. (reperto INC/004). In riferimento al limite di legge stabilito per suoli ad uso verde pubblico, privato, e residenziale [cfr. *Capitolo 2, Tabella 2.7*], si nota che solo i reperti INC/002 e INC/009, identificati per l'accertamento, rispettivamente, come residui di combustione di pneumatici e residui di combustione di varia natura, non presentano una contaminazione da DL-PCB superiore al limite normativo stabilito per PCDD/PCDF. Si ricorda, comunque, che tale limite dovrebbe comprendere i contributi cumulati sia di PCDD/PCDF che dei DL-PCB quando entrambi espressi in unità TE a causa del significato specifico della conversione dei dati analitici in analitico-tossicologici.

Per ciò che concerne i NDL-PCB, la *Tabella 7.5* mostra i risultati congenere-specifici e le stime *medium bound* relativi ai reperti analizzati. Le concentrazioni cumulative rilevate come Σ_{30} (NDL-PCB) variano da 6.460 pg/g s.s. (reperto INC/002) a 2.090.000 pg/g s.s. (reperto INC/008). Tra i 10 reperti analizzati, tre (reperti INC/004, INC/007 e INC/008) presentano livelli di contaminazione di NDL-PCB superiori al limite di legge previsto per i PCB totali [cfr. *Capitolo 2, Tabella 2.7*. Considerando l'incertezza analitica e campionaria, il reperto INC/003 può ritenersi marginalmente vicino al limite. Nella stessa tabella sono riportati i risultati cumulativi relativi ai 16 NDL-PCB (Σ_{16} (NDL-PCB)) normalmente determinati dai laboratori ambientali (i.e. ARPA, APPA) e ai sei NDL-PCB "indicatori" (Σ_6 (NDL-PCB)). I risultati cumulativi dei 16 NDL-PCB rappresentano mediamente ca. il 54% rispetto alla sommatoria dei 30 NDL-PCB, con una variazione compresa fra il 38 e il 78%. I risultati cumulativi dei sei NDL-PCB rappresentano mediamente ca. il 29 e il 54% rispetto ai cumulativi, nell'ordine, dei 30 e dei 16 NDL-PCB con variazioni comprese tra il 18 e il 39% e tra il 41 e il 63%.

Le concentrazioni di PCDD e PCDF determinate nei dieci reperti analizzati sono riportate in *Tabella 7.6*. L'indagine analitica eseguita ha evidenziato solo in 2 dei 10 reperti in esame (INC/002 e INC/009) la presenza di livelli di PCDD e PCDF al di sotto del limite normativo di 10 pgWHO98-TEQ/g s.s. [cfr. *Capitolo 2, Tabella 2.7*] stabilito per i suoli destinati a verde pubblico, privato, e residenziale (è stato preso in considerazione tale limite in quanto non vi è una normativa di riferimento per reperti da ceneri; si è utilizzato il limite normativo per i suoli destinati a verde pubblico, privato, e residenziale per una maggiore cautelatività sull'analisi ambientale). Livelli di contaminazione particolarmente elevati sono stati rilevati nel reperto INC/004 e INC/008, caratterizzati da concentrazioni TEQ di PCDD e PCDF di oltre tre ordini di grandezza superiori al limite normativo. Concentrazioni comprese fra 7.150 e 1.390 pgWHO98-TEQ/g s.s. sono state trovate nei reperti INC/007 e INC/011. Inferiori, anche se potenzialmente non privi d'interesse per il rischio sanitario risultano i livelli di contaminazione dei Reperti INC/003, INC/005 e INC/010 con livelli di PCDD e PCDF di oltre un ordine di grandezza di sopra del limite normativo. Per un'adeguata caratterizzazione del livello di rischio, alle concentrazioni testé descritte occorre aggiungere le concentrazioni in unità TEQ dei DL-PCB rilevate in reperti corrispondenti; in tal caso, anche i reperti INC/002 e INC/009 risultano contaminati oltre il limite normativo stabilito.

¹ Per la motivazione dell'approccio "medium bound" si rimanda al *Capitolo 6, § 6.5*.

Tabella 7.4: Concentrazioni di DL-PCB (pg/g s.s.) rilevati in reperti di residui di combustione prelevati nella Regione Campania. Fatta salva l'incertezza campionaria, l'incertezza estesa sulla determinazione dei contaminanti d'interesse è stimata pari a ca. $\pm 20\%$. Stime medium bound arrotondate a tre cifre.

Congenero	INC/001	INC/002	INC/003	INC/004	INC/005	INC/007	INC/008	INC/009	INC/010	INC/011
Non-orto-PCB										
PCB 77	11,3	7,16	448	3.970	111	7.070	16.100	48,8	250	1160
PCB 81	57,2	40,4	732	9.910	322	458	1.570	8,71	80,7	248
PCB 126	20,2	12,4	452	9.650	123	3.760	6.920	< 10	194	843
PCB 169	4,92	1,81	< 80	2.610	25,9	1.250	3.090	< 20	59,0	270
Mono-orto-PCB										
PCB 105	180	214	1.500	6.040	746	28.900	71.300	304	167	916
PCB 114	< 3	< 2	311	2.690	116	1.650	4.470	< 20	< 20	563
PCB 118	362	333	3.500	6.880	1.360	52.400	137.900	382	128	1020
PCB 123	7,84	39,3	139	1.370	43,4	1.170	3.210	< 20	< 20	156
PCB 156	143	15,9	610	8.770	315	10.800	26.200	< 80	98	879
PCB 157	27,3	49,3	298	3.710	92,1	2.940	6.860	< 50	46	356
PCB 167	61,0	16,9	240	3.270	136	3.690	9.530	< 20	< 20	250
PCB 189	48,7	23,0	313	7.510	63,0	1.790	4.140	103	84	501
Σ DL-PCB, pg/g s.s.	925	754	8.570	66.400	3.450	115.900	291.000	1060	1170	7160
Σ DL-PCB, pgTE-WHO98/g s.s.	23,0	8,07	397	21.700	144	405	766	1,03	20,2	88,3

Tabella 7.5: Concentrazioni di NDL-PCB (pg/g s.s.) rilevati a in reperti di residui di combustione prelevati nella Regione Campania. Fatta salva l'incertezza campionaria, l'incertezza sulla determinazione dei contaminanti d'interesse è stimata pari a ca. 1± 20 %. Stime medium bound arrotondate a tre cifre. (Continua)

Congenero	INC/001	INC/002	INC/003	INC/004	INC/005	INC/007	INC/008	INC/009	INC/010	INC/011
PCB 18	79,5	138	1.850	1.750	333	70.200	15.3000	2.250	950	269
PCB 28	202	714	3.150	5.000	872	43.700	11.5000	1.440	484	977
PCB 31	115	889	3.410	2.770	611	44.000	11.4000	1.290	634	657
PCB 33	20,6	864	4.850	10.200	564	35.700	97.000	1.590	633	1.080
PCB 49	82,9	211	1.590	2.390	364	20.300	66.500	635	482	286
PCB 52	169	157	2.720	2.120	658	47.200	152.000	986	297	358
PCB 66	261	269	4.110	10.300	1.440	41.600	136.000	3.650	520	1.520
PCB 70	176	467	3.470	5.130	953	34.600	115.000	2.770	420	598
PCB 74	67,7	74,8	1.670	2.770	500	13.600	44.200	1.490	245	441
PCB 91	49,0	20,0	427	967	144	6.160	19.200	< 30	333	861
PCB 95	526	170	2.580	3.780	1.160	38.000	112.000	438	159	407
PCB 99	146	95,5	1.590	2.860	564	21.000	62.000	142	69,1	294
PCB 101	451	239	3.080	5.580	1.370	44.300	129.000	713	181	597
PCB 110	729	268	3.100	5.350	1.990	56.500	146.000	498	183	948
PCB 128	283	57,3	468	2.030	595	14.300	34.000	120	65	383
PCB 138	1.120	277	1.840	4.970	1.880	49.800	120.000	1.020	180	1.100
PCB 141	280	47,5	597	3.480	489	11.200	29.000	347	71,7	436
PCB 146	155	41,2	331	1.970	316	6.550	16.700	174	42,2	195
PCB 149	985	246	1.700	4.490	1.620	31.000	85.000	899	188	830
PCB 151	295	60,4	385	1.110	415	7.610	22.000	345	48,0	228
PCB 153	1.240	290	1.780	4.560	1.880	40.400	104.000	1.420	199	964
PCB 170	702	237	573	13.100	646	17.200	43.800	645	158	1.180
PCB 174	679	72,9	335	5.560	716	10.500	27.800	510	68,6	561
PCB 177	398	49,7	211	2.830	395	5.690	14.700	277	56,2	327
PCB 180	1.520	191	839	7.470	1.300	25.900	66.000	1.530	191	1.330
PCB 183	222	38,7	240	3.230	283	4.460	13.800	245	75,1	346

continua

segue Tabella 7.5: Concentrazioni di NDL-PCB (pg/g s.s.) rilevati a in reperti di residui di combustione prelevati nella Regione Campania. Fatta salva l'incertezza campionaria, l'incertezza sulla determinazione dei contaminanti d'interesse è stimata pari a ca. $\pm 20\%$. Stime medium bound arrotondate a tre cifre. (Continua)

Congenero	INC/001	INC/002	INC/003	INC/004	INC/005	INC/007	INC/008	INC/009	INC/010	INC/011
PCB 187	558	102	413	4.010	650	8.980	24.300	603	92,9	500
PCB 194	315	129	800	22.400	343	5.110	13.200	208	66,4	636
PCB 196	74,5	10,7	635	12.900	260	2.040	6.330	140	37,4	478
PCB 203	188	28,9	459	9.490	270	2.030	6.090	107	44,3	402
Σ_{50} (NDL-PCB), pg/g s.s.	12.100	6.460	49.200	165.000	23.600	760.000	2.090.000	26.000	6.880	18.400
Σ_{16} (NDL-PCB), b pg/g s.s.	9.420	3.180	24.500	72.400	16.000	448.000	1.230.000	11.000	2.600	10.600
Σ_6 (NDL-PCB), c pg/g s.s.	4.700	1.870	13.400	29.700	7.960	251.000	686.000	7.120	1.530	5.320

(a) Il limite normativo relativo ai PCB totali [D.Lgs. del 3 Aprile 2006, n. 152, Allegato 5, Tabella 1, Colonna A] per la bonifica di suoli destinati a verde pubblico, privato e residenziale è pari a 0,06 mg/kg espressi come matrice secca [s.s.]. Tale valore corrisponde a 60.000 pg/g s.s.

(b) Somma dei congeneri 28, 52, 95, 99, 101, 110, 138, 146, 149, 151, 153, 170, 177, 180, 183, e 187.

(c) Somma dei congeneri 28, 52, 101, 138, 153, e 180.

Tabella 7.6: Concentrazioni di PCDD e PCDF (pg/g s.s.) rilevate a in reperti di combustione prelevati nella Regione Campania. Fatta salva l'incertezza campionaria, l'incertezza estesa sulla determinazione dei contaminanti d'interesse è stimata pari a ca. ± 20 %. Stime medium bound arrotondate a tre cifre.

INC/001	INC/002	INC/003	INC/004	INC/005	INC/007	INC/008	INC/009	INC/010	INC/011	
2,3,7,8-TCDD	1,12	< 0,7	31,7	1,330	7,52	269	636	< 0,42	9,00	53,0
1,2,3,7,8-PeCDD	3,68	1,50	54,5	5,270	22,3	1,243	2,387	1,80	49,6	158
1,2,3,4,7,8-HxCDD	2,95	0,716	39,7	6,200	14,6	878	2,507	< 0,64	65,6	155
1,2,3,6,7,8-HxCDD	6,01	1,01	113	15,300	38,3	1,384	3,167	4,33	126	320
1,2,3,7,8,9-HxCDD	3,91	0,910	81,8	12,500	28,8	1,088	2,537	3,27	95,5	213
1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	43,0	6,20	648	71,900	284	6,957	13,387	19,9	739	1,520
OCDD	106	18,4	1,170	169,000	778	6,352	12,551	15,7	723	2,073
2,3,7,8-TCDF	9,05	4,91	175	2,950	51,3	2,639	6,434	6,57	51,7	714
1,2,3,7,8-PeCDF	108	3,49	211	5,580	63,2	2,591	7,405	6,34	63,7	920
2,3,4,7,8-PeCDF	16,0	5,05	181	6,650	81,3	6,206	15,371	7,90	164	1,093
1,2,3,4,7,8-HxCDF	14,2	5,01	439	17,600	123	4,286	10,269	4,19	126	1,209
1,2,3,6,7,8-HxCDF	11,2	3,34	295	14,100	97,1	4,474	11,995	4,53	148	1,138
1,2,3,7,8,9-HxCDF	3,15	0,974	71,5	4,490	36,1	309	< 712	0,75	< 6,7	< 65
2,3,4,6,7,8-HxCDF	14,4	3,12	232	13,400	112	6,836	16,897	7,91	299	1,413
1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	49,0	10,0	1,090	91,100	414	14,270	31,969	5,73	641	4,428
1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	4,49	0,864	126	11,000	48,3	1,716	4,169	< 2,45	42,6	579
OCDF	12,3	3,42	834	72,034	217	3,847	9,304	12,7	122	1,636
Σ PCDD+PCDF, pg/g s.s.	311	69,2	5,790	521,000	2,420	65,200	151,000	244	3,470	17,700
Σ PCDD+PCDF, pgH-TE/g s.s.	19,1	5,99	325	18,200	121	6,540	15,800	9,00	226	1,310
Σ PCDD+PCDF, pgTE-WHO98/g s.s.	20,8	6,72	350	20,600	131	7,150	17,000	9,75	250	1,390

(a) Il limite normativo [Decreto Legislativo del 3 Aprile 2006, n. 152, Allegato 5, Tabella 1, Colonna A] per la bonifica di suoli destinati a verde pubblico, privato, e residenziale è pari a 1×10^{-5} mgWHO98-TEG/kg espressi come matrice secca [s.s.]. Tale valore corrisponde a 10 pgWHO98-TEG/g s.s.

(b) Nel calcolo dei dati cumulativi riportati in tabella, le concentrazioni espresse come dati non quantificabili ("< L.D.") sono state poste pari a "L.D. $\times 0,5$ ".

7.3.2 PROFILI DI CONTAMINAZIONE DI PCDD, PCDF E PCB NEI REPERTI ANALIZZATI

Una valutazione esaustiva delle caratteristiche della contaminazione dei reperti analizzati non può essere effettuata a causa della mancanza di informazioni riguardanti la composizione del rifiuto all'origine, l'andamento del processo di combustione (tempo di combustione, condizioni meteo-climatiche, uso di agenti schiumogeni per l'estinzione di fiamme libere), e il tempo intercorso tra l'inizio della combustione e il campionamento del reperto. Pertanto, nella valutazione dei risultati ottenuti sono stati considerati fattori come l'aspetto del cumulo di rifiuti [Tabella 7.1], aspetti qualitativi (i.e., profili di contaminazione) e aspetti quantitativi (i.e., stime cumulative, rapporto $\Sigma_7(\text{PCDD})/\Sigma_{10}(\text{PCDF})$).

Per ciò che concerne i DL-PCB, in Figura 7.2 sono riportati per ciascun reperto i profili congenere-specifici normalizzati rispetto al congenere più abbondante. Alla luce di quanto rappresentato in figura è possibile ricavare le seguenti indicazioni:

- in sette reperti su dieci (reperto INC/001, INC/002, INC/003, INC/005, INC/007, INC/008 e INC/009) il PCB 118 risulta il congenere prevalente, seguito dal PCB 105;
- due reperti (reperto INC/010 e INC/011) presentano un profilo di contaminazione congruente, sebbene non perfettamente sovrapponibile, nel quale il PCB 77 rappresenta il congenere più abbondante, con importanti contributi da parte dei PCB 105, PCB 118 e PCB 126;
- il reperto INC/004, presumibilmente attribuibile a residui di fonderia, mostra un profilo di contaminazione diverso da quelli sopra indicati con un contributo prevalente del PCB 81, e importanti contributi da parte dei PCB 126, PCB 156 e PCB 189.

In relazione ai NDL-PCB analizzati, la Figura 7.3 mostra per ciascun reperto i profili congenere-specifici relativi ai 30 PCB rilevati, normalizzati rispetto al congenere più abbondante, sulla cui base possono essere fatte le seguenti considerazioni:

- rispetto ai profili rilevati, nei reperti INC/002, INC/003, INC/007, INC/008, INC/009, e INC/010 si osserva un'esaltata presenza dei PCB più volatili ovvero dei congeneri tri- e tetra-clorosostituiti come visibili dai grafici acclusi;
- il reperto INC/004, attribuibile presumibilmente a residui combusti di fonderia, presenta un profilo dominato da PCB epta- e otta-clorosostituiti (il PCB 194 è il congenere dominante);
- nei profili relativi ai reperti INC/001, INC/005 e INC/011 si notano contributi di PCB con grado di clorurazione intermedio.

Per ciò che concerne PCDD e PCDF, la Figura 7.4 presenta i profili di contaminazione congenere-specifici normalizzati rispetto al congenere più abbondante. Sulla base di quanto osservabile in figura, è possibile fare alcune considerazioni di carattere generale (si notano i seguenti acronimi: $D_6 = 1,2,3,4,6,7,8\text{-HpCDD}$; $D_7 = \text{OCDD}$; $F_8 = 1,2,3,4,6,7,8\text{-HpCDF}$; $F_{10} = \text{OCDF}$):

- in sette profili su dieci (INC/001, INC/002, INC/003, INC/004, INC/005, INC/009, e INC/010) D_7 è il congenere prevalente, ed è l'unico determinato in apprezzabile quantità nel reperto INC/009. In alcuni casi si notano contributi importanti dei congeneri D_6 (INC/010), F_8 (INC/003 e INC/010) e F_{10} (INC/010);

- in tre reperti (INC/007, INC/008 e INC/011) su dieci F_8 risulta essere il congenero prevalente, e secondo per importanza in tutti gli altri reperti ad eccezione del reperto INC/009 dove risulta praticamente assente;
- il rapporto analitico $R_A = \sum_{10}[\text{PCDF}]/\sum_7[\text{PCDD}]$ nei reperti analizzati varia da 0,32 (INC/009) a 3,08 (INC/008). In generale, è stato osservato come in presenza di un impatto tipicamente industriale il rapporto sopra considerato possa essere superiore ad uno [Miniero *et al.*, 2007]. Nei sedimenti della laguna di Venezia interessati da inquinamento industriale, ad esempio, è stato riscontrato un rapporto R_A paragonabile a quello trovato nel reperto INC/008 e non lontano da quello osservabile per i reperti INC/002, INC/003, INC/007 e INC/011.

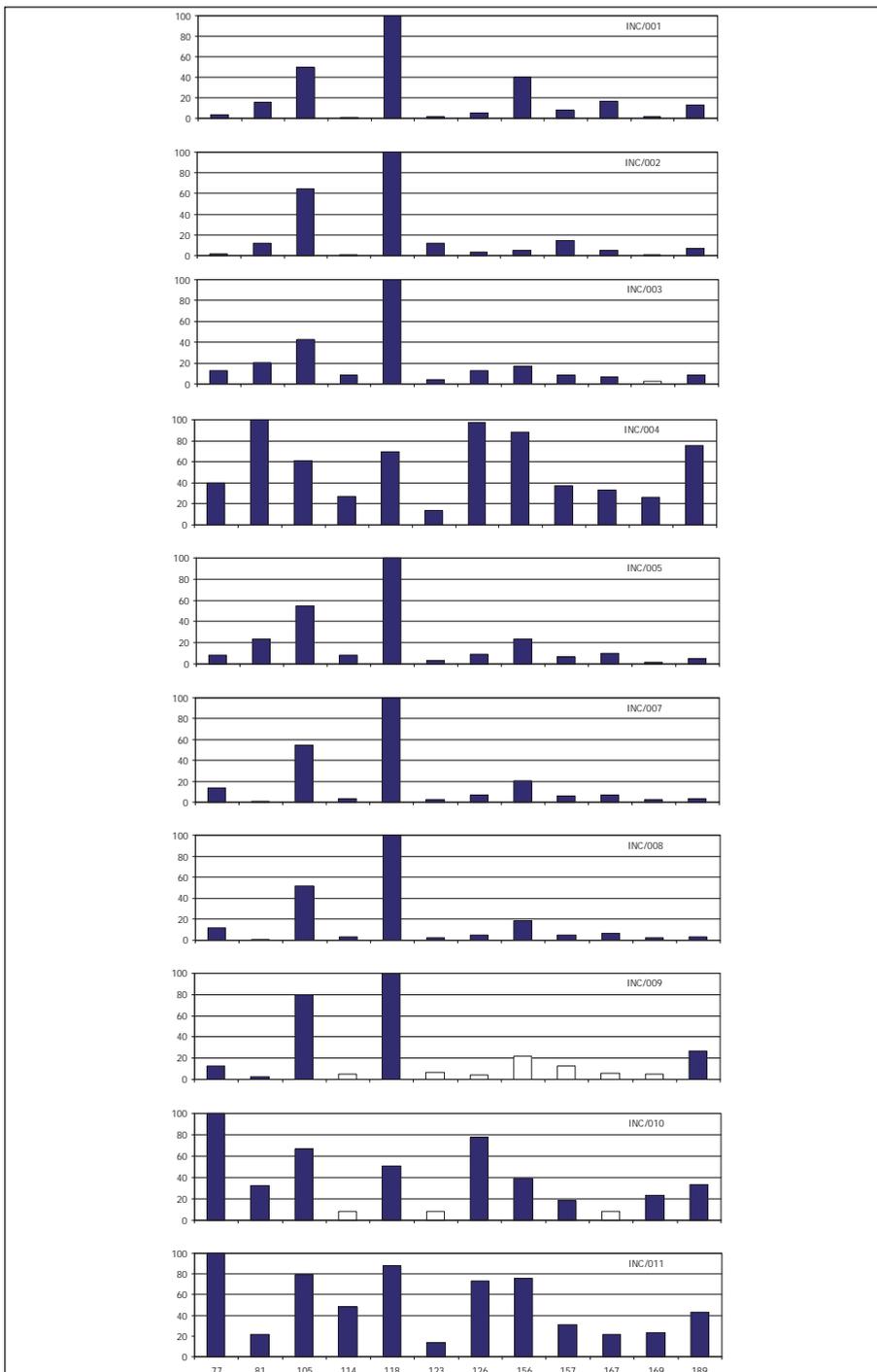


Figura 7.2: Profili di contaminazione congenere-specifici di DL-PCB in reperti di residui di combustione prelevati nella Regione Campania. I profili sono espressi come percentuale relativa di ciascun congener rispetto al congener più abbondante. Le barre chiare corrispondono ai LOQ.

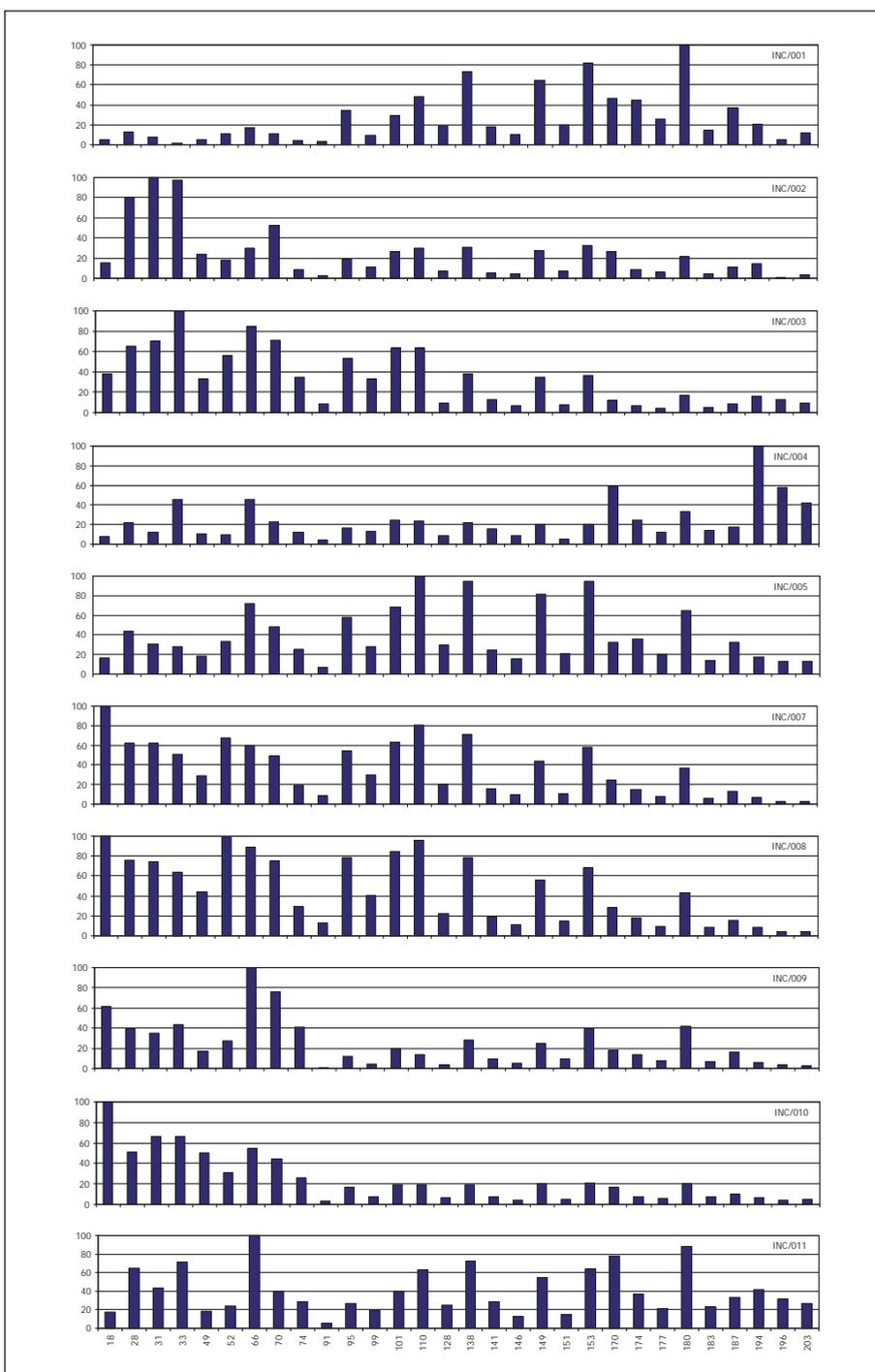


Figura 7.3: Profili di contaminazione congenere-specifici di ND1-PCB in reperti di residui di combustione prelevati nella Regione Campania. I profili sono espressi come percentuale relativa di ciascun congener rispetto al congener più abbondante. Le barre chiare corrispondono ai LOQ.

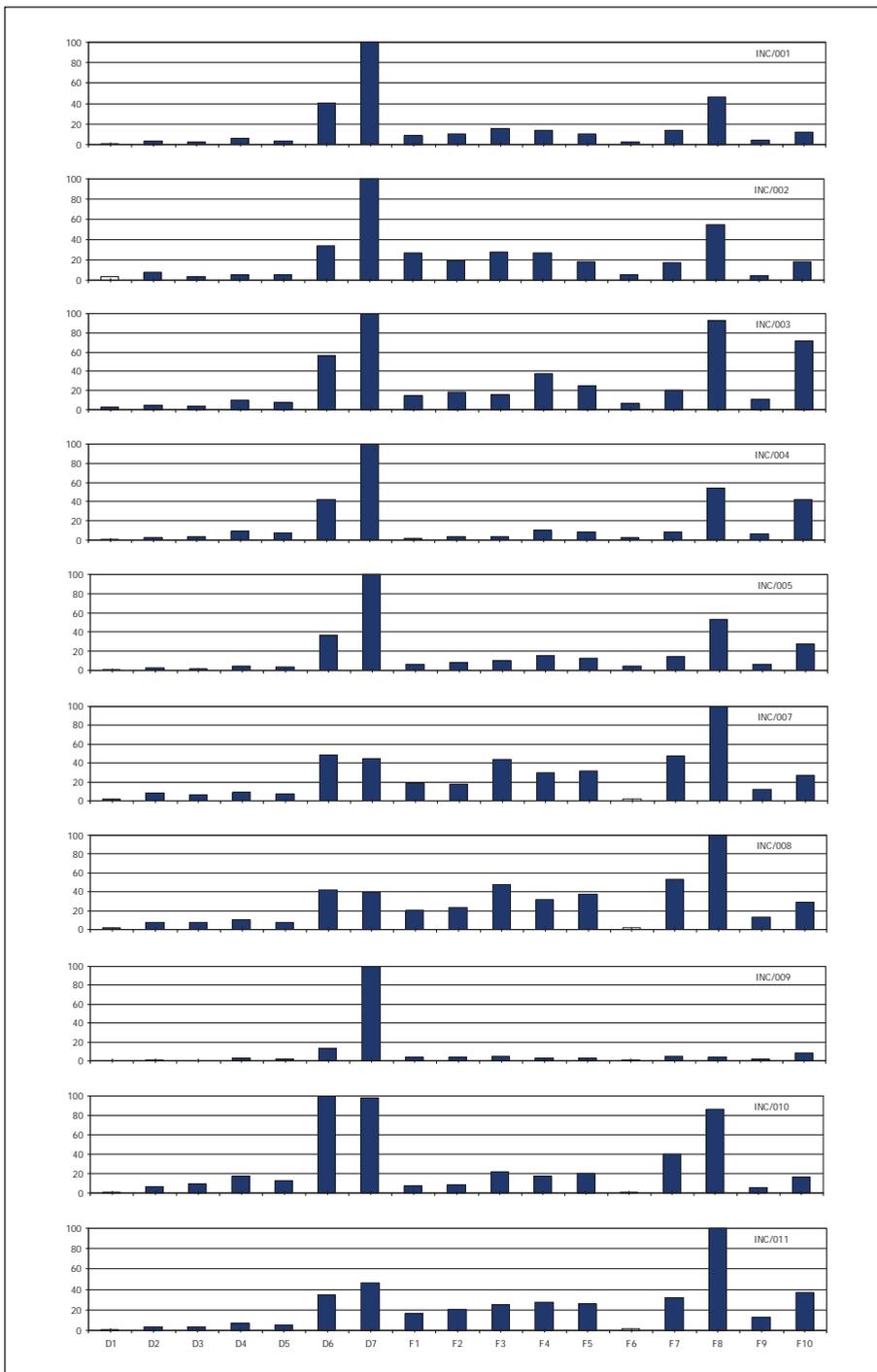


Figura 7.4: Profili di contaminazione congenere-specifici di PCDD+PCDF in reperti di residui di combustione prelevati nella Regione Campania. I profili sono espressi come percentuale relativa di ciascun congenere rispetto al congenere più abbondante. Le barre chiare corrispondono ai LOQ.

7.4 CONCLUSIONI

In generale nei 10 reperti analizzati, si osservano andamenti delle concentrazioni di NDL-PCB e PCDD+PCDF non correlati fra di loro.

A sostegno di quanto detto sopra, si nota come il rapporto analitico $R_A = \Sigma_{10}(\text{PCDF})/\Sigma_7(\text{PCDD})$ vari tra 0,32 e 3,08. In cinque casi su dieci (INC/001, INC/002, INC/004, INC/005 e INC/010), R_A varia tra 0,85 e 1,37, intervallo in cui risultano paragonabili i contributi analitici di PCDD e PCDF. Per quanto riguarda i contributi espressi in unità WHO98-TEQ negli stessi reperti il rapporto R_{TE} varia tra 0,92 a 2,21. Relativamente agli altri reperti citati, l'INC/004 appare, peraltro, caratterizzato da concentrazioni molto elevate sia di PCDD+PCDF che di DL-PCB (42.300 pgWHO98-TEQ/g s.s.).

Deviazioni alla situazione sopra descritta sono rappresentate da: reperto INC/009, caratterizzato da valori $R_A = 0,32$ e $R_{TE} = 2,07$ (elevato contributo relativo di PCDD in unità analitiche, cui corrisponde un contributo modesto in unità WHO98-TEQ); reperti INC/007, INC/008, e INC/011 caratterizzati da $R_A = 2,60 - 3,08$ e $R_{TE} = 2,74 - 3,28$ (alti contributi sia analitici che TEQ dei PCDF); reperto INC/003 caratterizzato da $R_A = 1,71$ e $R_{TE} = 2,02$ (contributo relativamente modesto dei PCDF a fronte di un loro contributo analitico piuttosto alto).

In particolare per INC/007 e INC/008 (raccolti nello stesso sito) e INC/011, l'aumento dei rapporti R_A e R_{TE} indica un aumento parallelo dei contributi dei PCDF che potrebbe correlarsi in prima approssimazione a contributi di una significativa conversione termica dei PCB presenti nelle matrici analizzate in quantità molto rilevanti. Poiché una buona correlazione tra i valori TEQ o analitici di PCDD+PCDF e i cumulativi analitici dei NDL-PCB in generale non è verificata, potrebbe presumersi che la conversione sopra indicata dipenda non solo da un'elevata quantità di NDL-PCB presenti ma anche da condizioni termiche di particolarmente favorevoli alla conversione.

I dati acquisiti hanno dimostrato la forte variabilità della contaminazione riscontrabile nei residui d'incendi, peraltro di difficile interpretazione nella misura in cui non erano disponibili informazioni in relazione all'effettiva natura dei rifiuti. Pertanto, per quanto il lavoro fatto possa essere ritenuto utile al fine della costituzione di un primo gruppo di risultati diagnostici, rimane insufficientemente definito il rapporto di causa-effetto tra la natura del rifiuto e le caratteristiche della contaminazione formatasi. Un proseguimento del lavoro effettuato dovrebbe necessariamente prevedere la tipizzazione preventiva del rifiuto e, a causa di una prevedibile forte variabilità della formazione dei contaminanti d'interesse, anche un ampliamento marcato della fenomenologia da osservare.

Infine, si deve richiamare come fumi e vapori emessi nell'ambiente durante un processo termico subiscano diluizioni molto elevate con la distanza dal punto-sorgente, elemento che può portare anche a variazioni dei profili di contaminazione originariamente presenti nelle emissioni a ridosso dell'incendio. Nell'ipotesi di una deposizione al suolo, comunque fortemente influenzata sia dalla natura dell'incendio, sia dalla sua durata, sia dalle condizioni atmosferiche, sia da altri fattori contingenti, appare difficile poter identificare l'origine della sorgente della contaminazione dall'analisi dello strato superficiale del suolo poiché la deposizione dovrebbe avvenire per tempi sufficienti lunghi e/o in quantità sufficiente a produrre un *inprinting* locale che non sia influenzato da condizioni di contaminazione di fondo preesistente.

Bibliografia

- Di Domenico A., Silano V., Viaviano G., Zapponi G. [1980a]. *TCDD distribution in soil surface layer*. *Ecotoxicology and Environmental Safety* 4, 298–320.
- Di Domenico A., Silano V., Viaviano G., Zapponi G. [1980b]. *Vertical distribution of TCDD in soil*. *Ecotoxicology and Environmental Safety* 4, 327–338.
- Miniero R., Ingelido A.M., Iamiceli A.L., Ferri F., Iacovella N., Fulgenzi A.R., De Felip E., di Domenico A. [2007]. *High concern chemicals in top layer sediments of the northern Adriatic seabed as markers of old waste dumpings*. *Chemosphere* 68, 1788-1797.
- Quass U., Fermann M., Bröker G. [2004]. *Chemosphere* 68, 1788–1797.
- Quass U., Fermann M., Bröker G. [2000]. The European Dioxin Emission Inventory. Stage II. http://ec.europa.eu/environment/dioxin/pdf/stage2/volume_1.pdf.
- US EPA Environmental Protection Agency [1994]. Method 1613B. Tetra- through octachlorinated dioxins and furans by isotope dilution HRGC-HRMS. Engineering and Analysis Division (4303), Office of Water, US Environmental Protection Agency (Washington).



II CAMPAGNA: SEDIMENTI

R. MAZZITELLI

I.D.E.A.S.r.l. – Tecnologie ambientali

8.1 INTRODUZIONE E PRESUPPOSTI PROGETTUALI

Il presente capitolo illustra i risultati e le valutazioni della seconda fase della campagna d'indagine condotta sulla matrice costituita dai sedimenti dei corpi idrici interni. Tale documento va ad integrare e costituisce un approfondimento rispetto a quanto emerso nel corso della prima fase.

Prima di passare alla descrizione e all'analisi dei risultati ottenuti con la seconda campagna d'indagine, di seguito si ritiene opportuno riassumere preliminarmente le caratteristiche generali dell'indagine di fase 1 e le valutazioni conclusive ottenute in termini di tipologia, grado e distribuzione della contaminazione da PCDD/PCDF e DL-PCB, elementi che costituiscono lo spunto e la base progettuale del presente approfondimento.

Come descritto nel precedente *Capitolo 4*, a seguito della convenzione stipulata con il Ministero dell'Ambiente e della Tutela del Territorio nel 2003, avente come tema la contaminazione da diossine nel territorio della Regione Campania, APAT, ora ISPRA, ha eseguito, nel periodo Agosto 2004 - Dicembre 2005, un campionamento delle differenti matrici ambientali teso a:

1. delineare un quadro generale della contaminazione di tutta la Regione, per quanto attiene alle principali matrici ambientali (suoli, sedimenti, acque ed aria), e quindi non significativamente condizionato da situazioni locali/puntuali;
2. identificare le CZC.

In particolare, per quanto riguarda i sedimenti di acque interne, sono stati prelevati 200 campioni.

Ai fini dell'ubicazione dei punti di campionamento e dell'analisi dei risultati, sulla base delle caratteristiche dei bacini idrografici e dei corsi d'acqua presenti sul territorio campano, sono stati individuati i seguenti bacini: Volturno, Sele, Sinistra Sele, Lagni, Destra Sele, "Altri".

I sedimenti del Sarno non sono stati campionati, ma sono stati presi in considerazione i dati prodotti dalle attività di caratterizzazione eseguite dal Commissario Delegato ex O.P.C.M. 2370/2003 (Emergenza socio-economico-ambientale del bacino idrografico del Fiume Sarno).

La scelta dell'ubicazione dei punti di campionamento dei sedimenti presenti nei corpi idrici superficiali è stata fatta secondo i seguenti criteri:

- per le aste fluviali principali: 1 punto di campionamento ogni 10 km circa a partire dalla zona in prossimità della foce, fino alla sorgente;
- per le aste fluviali secondarie: da 1 a 3 punti di campionamento, in base alla lunghezza del corso d'acqua, a partire dalla zona di confluenza con l'asta principale fino alla sorgente.

Le analisi chimiche eseguite sui campioni, hanno determinato le concentrazioni di PCDD, PCDF, DL-PCB, il Carbonio Organico Totale (TOC) ed il residuo a 105°C.

Su ciascun campione di sedimento sono stati determinati i parametri specificati nella *Tabella 2.1* [cfr. *Capitolo 2*]. Le analisi sui campioni di sedimento sono state condotte sulla frazione passante al vaglio di 2 mm, alla quale sono stati riferiti anche i risultati analitici.

La determinazione delle concentrazioni di tutti i gruppi congeneri di PCDD, PCDF e DL-PCB è stata effettuata mediante gas cromatografia accoppiata alla spettrometria di massa ad alta risoluzione.

I metodi adottati per le determinazioni analitiche sono stati:

- Carbonio Organico Totale Metodo VII.3 D.M. 13.09.99
- DL-PCB ECO/AV/IAC/015-108 basato su EPA 1668
- PCDD/PCDF ECO/AV/IAC/012 basato su EPA 1613
- Sostanza secca (residuo a 105°C) Metodo II.2 D.M. 13.09.99.

Sulla scorta delle conclusioni riportate nel verbale della Conferenza di Servizi Decisoria del Sito di Interesse Nazionale *Litorale Domizio Flegreo e Agro Aversa*, dell'11 ottobre 2005:

- le concentrazioni dei parametri PCDD/PCDF e DL-PCB sono state espresse in termini di tossicità equivalente secondo la proposta dell'Organizzazione Mondiale della Sanità [WHO98-TEQ; Van den Berg *et al.* 1998], in accordo con convenzioni largamente condivise a livello internazionale;
- per i sedimenti è stata considerata la somma di PCDD/PCDF e DL-PCB e tale valore è stato confrontato con gli obiettivi fissati dal D.M. 367/03 nella Tabella 2 per gli "Standard di qualità dei sedimenti di acque marino-costiere, lagune e stagni costieri". Per le aree fortemente antropizzate, quale ad esempio il bacino dei "Regi Lagni", si è fatto riferimento ai valori fissati da ICRAM nel 2004 [cfr. § 2.3];

Tabella 8.1: valori di riferimento

Riferimento normativo	PCDD+PCDF+DL-PCB
D.M. 367/03	1,5 ngWHO98-TEQ/kg
Parere ICRAM 2004	15 ngWHO98-TEQ/kg

I valori di riferimento sono indicati nella tabella seguente:

I risultati della campagna d'indagine hanno evidenziato che:

- i rilevamenti analitici congenere - specifici non determinati ed espressi quindi come limite di determinazione (" $< LOQ$ ") sono risultati numerosi [Tabella 8.2];
- le concentrazioni di PCDD+PCDF+DL-PCB (somma) nei campioni di sedimento erano comprese tra 0,89 e 71,7 ngWHO98-TEQ/kg, con una mediana pari a 1,19 ed un valore medio di 3,17;
- dal confronto con gli standard di qualità fissati dalla Tab. 2 del D.M. 367/03, 58 dei 200 campioni analizzati hanno superato lo standard fissato per la somma di PCDD+PCDF+DL-PCB. Sei dei campioni prelevati nel sottobacino dei Regi Lagni hanno superato i valori di riferimento per i sedimenti di aree fortemente antropizzate [ICRAM 2004];
- i congeneri delle diossine più diffusi sono stati quelli a maggior grado di clorurazione, mentre i tetra-, penta- ed esa-clorurati sono quelli che hanno contribuito maggiormente alla tossicità complessiva;
- per quanto riguarda i DL-PCB, il congenere con concentrazioni più elevate è stato il PCB118¹ e, in subordine, il PCB156² e il PCB105³: la somma di questi tre composti ha rappresentato circa l'82% del totale dei DL-PCB. Il PCB126⁴, ha

¹ 2,3',4,4',5-Pentaclorobifenile

² 2,3,3',4,4',5-Esaclorobifenile

³ 2,3,3',4,4'-Pentaclorobifenile

⁴ 3,3',4,4',5-Pentaclorobifenile

contribuito in maniera determinante alla tossicità totale con concentrazioni inferiori allo 0,2%. Il contributo alla tossicità totale è stato dato per il 53,7% da PCDD+PCDF e per il 46,3% dai DL-PCB. Nel bacino dei Regi Lagni, il contributo dei DL-PCB è salito al 56,9% della tossicità totale; per le altre aree, che hanno mostrato una tossicità maggiormente legata a PCDD/PCDF, è invece inferiore al 30%.

Per i *sedimenti fluviali e lacustri* nel circa 30% dei campioni si è rilevato quindi il superamento dei limiti del D.M. 367/03, tale risultato raffrontato con quello dei suoli ha evidenziato che la percentuale di superamenti del livello di contaminazione dei sedimenti è più elevata di quello dei suoli.

Occorre ricordare, che anche per le *acque superficiali* le concentrazioni maggiori di contaminanti erano state riscontrate nei campioni prelevati nel bacino idrografico dei Regi Lagni.

A seguito di ciò, il Ministero dell'Ambiente, nel corso della Conferenza dei Servizi del 11 ottobre 2005, ha chiesto ad APAT, oggi ISPRA, di effettuare un'estensione del monitoraggio per quanto riguarda i sedimenti, ed in particolare di approfondire le indagini proprio nel Bacino dei Regi Lagni, tale approfondimento costituisce parte della seconda fase [2008] della campagna d'indagine condotta sulla matrice sedimenti dei corpi idrici interni.

Tabella 8.2: n. campioni inferiori ai limiti di rilevabilità (nd) per la fase 1

PARAMETRO	n. di campioni in cui il parametro è inferiore al LOQ
2,3,7,8-TCDF	74
2,3,7,8-TCDD	193
1,2,3,7,8-PeCDF	106
2,3,4,7,8-PeCDF	139
1,2,3,7,8-PeCDD	174
1,2,3,4,7,8-HxCDF	107
1,2,3,6,7,8-HxCDF	143
2,3,4,6,7,8-HxCDF	145
1,2,3,7,8,9-HxCDF	192
1,2,3,4,7,8-HxCDD	177
1,2,3,6,7,8-HxCDD	154
1,2,3,7,8,9-HxCDD	160
1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	78
1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	166
1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	76
OCDF	97
OCDD	28
3,4,4',5-Tetrachlorobiphenyl (PCB 81)	113
3,3',4,4'-Tetrachlorobiphenyl (PCB 77)	67
2',3,4,4',5-Pentachlorobiphenyl (PCB 123)	134
2,3',4,4',5-Pentachlorobiphenyl (PCB 118)	49
2,3,4,4',5-Pentachlorobiphenyl (PCB 114)	122
2,3,3',4,4'-Pentachlorobiphenyl (PCB 105)	62
3,3',4,4',5-Pentachlorobiphenyl (PCB 126)	110
2,3',4,4',5,5'-Hexachlorobiphenyl (PCB 167)	140
2,3,3',4,4',5-Hexachlorobiphenyl (PCB 156)	99
2,3,3',4,4',5'-Hexachlorobiphenyl (PCB 157)	102
3,3',4,4',5,5'-Hexachlorobiphenyl (PCB 169)	164
2,3,3',4,4',5,5'-Heptachlorobiphenyl (PCB 189)	119

8.2 DESCRIZIONE DELLE ATTIVITÀ

8.2.1 CRITERI DI SELEZIONE DEI PUNTI DI CAMPIONAMENTO E LORO UBICAZIONE

Passando ora nel merito dei criteri di selezione dei punti da sottoporre ad indagini integrative, come detto, si è escluso il Fiume Sarno che, anche nel corso della precedente campagna di misure non era stato oggetto di indagini in quanto di competenza del Commissario Delegato ex O.P.C.M. 2370/2003 (*Emergenza socio-economico-ambientale del bacino idrografico del Fiume Sarno*).

Si è dato invece seguito alla richiesta del Ministero dell'Ambiente, di cui alla Conferenza di Servizi del 11 ottobre 2005, di approfondire le indagini nel Bacino dei Regi Lagni, ove peraltro a seguito dei precedenti campionamenti, erano stati evidenziati i valori più elevati dei superamenti dei limiti di cui alla Tab. 2 del D.M. 367/03, nonché la maggiore frequenza di superamenti per singolo bacino. Tenendo conto del fatto che i sedimenti dei corsi d'acqua sono conseguenti a fenomeni dinamici di erosione/trasporto/deposizione e che, pertanto, i risultati di un'unica osservazione potrebbero essere indicativi di un fenomeno episodico, legato a fatti locali e non necessariamente di una situazione persistente di inquinamento, si è ritenuto necessario ripetere i prelievi dei campioni da sottoporre ad analisi chimiche in alcuni dei punti di campionamento di cui alla campagna precedente, sulla base dei seguenti criteri di selezione:

1. Ripetere i campionamenti nei punti ove sono stati riscontrate concentrazioni di PCDD+PCDF+DL-PCB (somma) superiori a **6 ngWHO98-TEQ/kg** (4 volte il valore del limite preso a riferimento). In considerazione di quanto ottenuto con i risultati acquisiti nella prima campagna, ciò consente di intensificare le indagini sui Regi Lagni, come richiesto dal Ministero.
2. Ripetere i campionamenti nei punti, ove sono state riscontrate concentrazioni "localmente anomale" rispetto al panorama circostante.
3. Ripetere i campionamenti nelle zone anche estese ove, pur in assenza di pressioni antropiche manifeste, si sono riscontrati valori "regionalmente" superiori a quello limite.

In aggiunta ai campionamenti ripetuti di cui ai punti precedenti, nelle stesse zone sono stati aggiunti ulteriori nuovi punti tesi a verificare l'eventuale influenza di scarichi liquidi di aree ASI (Area Sviluppo Industriale).

L'elenco dei punti di campionamento e il relativo numero identificativo è mostrato nella *Tabella 8.3*, per quelli ripetuti viene riportato anche il numero identificativo originario della fase 1. Per i punti ripetuti inoltre, sono indicate la concentrazioni della sommatoria di PCDD+PCDF+DL-PCB espresse in ngWHO98-TEQ/kg, nella colonna "**Area**" vi sono alcune indicazioni relative al punto, seguite nella colonna successiva dal Bacino idrografico e nell'ultima colonna è indicato il numero della tavola riportata in appendice che mostra la localizzazione dei punti.

In totale i punti sottoposti a campionamento sono risultati 54, dei quali 28 costituiscono il ricampionamento di zone già campionate nella fase 1 mentre 26 sono relativi a punti nuovi, e sono così suddivisi:

- **n. 21** campioni nei canali dei Regi Lagni,
- **n. 17** campioni ricadenti in aree esposte all'influenza di aree ASI,
- **n. 16** campioni in punti ove sono state riscontrate concentrazioni "localmente anomale" rispetto al panorama circostante o in zone anche estese ove, pur in assenza di pressioni antropiche manifeste, si sono riscontrati valori "regionalmente" superiori a quello limite durante la campagna della prima fase (2004).

Tabella 8.3: elenco dei punti di campionamento

ID	Totale	ID	Area	Bacino	Tavola
Fase 1	PCDDs + PCDFs + CoPCBs ngWHO98-TEQ/kg	Fase 2			n°
70	8,9	201	Agnena - Mass. Chiarella	Regi Lagni	2
73	36,7	251	Cavone Arena - Scagliara	Regi Lagni	2
81	14,1	203	Regi Lagni - Fusaro Farro	Regi Lagni	2
88	36,4	204	Regi Lagni - San Martino	Regi Lagni	2
89	66,5	205	Regi lagni - Mass. La Pietra	Regi Lagni	2
90	71,7	206	Regi Lagni - Ponte Bonito	Regi Lagni	2
131	9,9	207	Regi Lagni - Ponte dei cani	Regi Lagni	2
132	18,2	208	Regi Lagni - Mass. Ventrone	Regi Lagni	2
133	49,6	209	Regi Lagni - Ponte delle tavole	Regi Lagni	2
119	9,4	210	Lagno Campagna - Crocella	Regi Lagni	2
122	6,6	211	Lagno Pizzoponto - Mass. Schiavone	Regi Lagni	2
124	8,2	212	Lagno Pizzoponto - Mass. Schiavone	Regi Lagni	2
Nuovo	Punto Nuovo	202	Regi Lagni- Cancellò	Regi Lagni	2
Nuovo	Punto Nuovo	228	Regi Lagni	Regi Lagni	2
Nuovo	Punto Nuovo	229	Regi Lagni	Regi Lagni	2
Nuovo	Punto Nuovo	246	Regi Lagni	Regi Lagni	2
Nuovo	Punto Nuovo	247	Regi Lagni	Regi Lagni	2
Nuovo	Punto Nuovo	248	Regi Lagni	Regi Lagni	2
Nuovo	Punto Nuovo	249	Regi Lagni	Regi Lagni	2
Nuovo	Punto Nuovo	252	Regi Lagni-Ponte Bonito	Regi Lagni	2
Nuovo	Punto Nuovo	220	Regi Lagni	Regi Lagni	2
151	11,7	213	ASI Salerno	Fuorni	3
163	12,3	214	ASI Salerno	Picentino	3
Nuovo	Punto Nuovo	230	ASI Salerno	Picentino	3
Nuovo	Punto Nuovo	231	ASI Salerno	Picentino	3
Nuovo	Punto Nuovo	232	ASI Salerno	Picentino	3
Nuovo	Punto Nuovo	254	ASI Salerno	Fuorni	3
28	2,2	215	ASI Avellino	Sabato	3
Nuovo	Punto Nuovo	234	ASI Avellino	Sabato	3
Nuovo	Punto Nuovo	235	ASI Avellino	Sabato	3
18	1,4	216	ASI Calitri	Ofanto	3
Nuovo	Punto Nuovo	236	ASI Calitri	Ofanto	3
Nuovo	Punto Nuovo	238	ASI Teano		3
186	3,7	250	ASI Battipaglia	Tusciانو Olevano	3
Nuovo	Punto Nuovo	242	ASI Battipaglia	Dx. Sele	3
Nuovo	Punto Nuovo	243	ASI Battipaglia	Dx. Sele	3
Nuovo	Punto Nuovo	244	ASI Battipaglia	Dx. Sele	3
Nuovo	Punto Nuovo	245	ASI S. Mango sul Calore	Calore Irpino Volturno	3
62	2,3	217	Fiume Tammaro	Tammaro	4
Nuovo	Punto Nuovo	237	Fiume Tammaro	Tammaro	4
41	1,9	218	Zona a valori relativamente elevati in assenza di pressioni antropiche significative	Calore Irpino	4

continua

segue Tabella 8.3: elenco dei punti di campionamento

ID	Totale	ID	Area	Bacino	Tavola
Fase 1	PCDDs + PCDFs + CoPCBs ngWHO98-TEQ/kg	Fase 2			n°
48	2,9	219	Zona a valori relativamente elevati assenza di pressioni antropiche significative	Isclero	4
84	2,0	221	Zona a valori relativamente elevati in assenza di pressioni antropiche significative	Torano	4
50	2,1	253	Zona a valori relativamente elevati in assenza di pressioni antropiche significative	Isclero	4
110	1,1	222	Zona a valori relativamente elevati in assenza di pressioni antropiche significative	Volturno	4
108	2,1	223	Zona a valori relativamente elevati in assenza di pressioni antropiche significative	Volturno	4
96	1,5	224	Calvi Risorta/S. Felice	Savone	4
117	2,5	225	Canali Quarto/Alveo di Camaldoli	Alveo Camaldoli	4
Nuovo	Punto Nuovo	239	Canali Quarto/Alveo di Camaldoli	Alveo Camaldoli	4
Nuovo	Punto Nuovo	240	Canali Quarto/Alveo di Camaldoli	Alveo Camaldoli	4
195	1,7	226	Lago Astroni	Lago Astroni	4
168	1,6	227	Battipaglia	Rialto	4
Nuovo	Punto Nuovo	241	Battipaglia	Rialto	4
Nuovo	Punto Nuovo	233	Comune Prata di Principato Ultra		4

8.2.2 METODICHE DI CAMPIONAMENTO

Per quanto riguarda le modalità di prelievo del campione si rimanda a quanto già descritto nel *Capitolo 2* [cfr. § 2.5.3].

Si specifica che le carote e i materiali prelevati sono stati fotografati ed ispezionati visivamente da personale specializzato e alla presenza dei tecnici ISPRA incaricati. Su apposita scheda sono quindi state riportate osservazioni relativamente a: colore, tipologia dei sedimenti, grado di idratazione, presenza di frammenti conchigliari, presenza di residui di materiale organico, presenza di strutture sedimentologiche.

	EMERGENZA DIOSSINE NELLA REGIONE CAMPANIA
SCHEDA DI CAMPIONAMENTO SEDIMENTI FLUVIALI E LACUSTRI	

SCSE-R.0 DATA | 05 | 06 | 09 | H | 09,40 |

ID CAMPIONE **APAT S A S E D S I F U 2 1 3** DUPLICATO: SI NO

ANALISI ECOTOSSICOLOGICHE: SI NO

COORDINATE UTM33 Datum WGS84	Quota (m.s.l.m.m.)	Latitudine Nord	Longitudine Est
PUNTO 213	3	486173	4498677

Toponimo Salerno

BATTENTE IDRAULICO (m): 0.2 STIMA SPESSORE DEI SEDIMENTI (m): 0.5

METODOLOGIA DI PRELIEVO:
 Carotiere Draga Spatola/cucchiaio/sessola Altro _____

COLORE

BEIGE	<input type="checkbox"/>	MARRONE CHIARO	<input type="checkbox"/>	MARRONE SCURO	<input type="checkbox"/>	BRUNO	<input type="checkbox"/>
MARRONE-GRIGIO	<input checked="" type="checkbox"/>	BRUNO-GRIGIO	<input type="checkbox"/>	GRIGIO CHIARO	<input type="checkbox"/>	GRIGIO SCURO	<input type="checkbox"/>
ROSSASTRO	<input type="checkbox"/>	ALTRO	<input type="text"/>				

ASPETTO/GRANULOM.

LIMI	<input type="checkbox"/>	SABBIA LIMOSA	<input checked="" type="checkbox"/>	SABBIA E GHIAIA	<input type="checkbox"/>
------	--------------------------	---------------	-------------------------------------	-----------------	--------------------------

POTENZIALI FONTI DI CONTAMINAZIONE

PRESENZA DI SCARICHI:	<input type="checkbox"/>	Tipologia:	STRADE	<input checked="" type="checkbox"/>	AUTOSTRADE	<input type="checkbox"/>
SITI INDUSTRIALI	<input checked="" type="checkbox"/>	DISCARICHE	INDUSTRIALI	<input type="checkbox"/>	CIVILI	<input type="checkbox"/>
ALTRO	<input type="text"/>	TRATTAM. RIFIUTI	RIFIUTI ABBANDONATI	<input type="checkbox"/>	<input type="text"/>	

NOTE Il campionamento è stato effettuato alla presenza di tecnici ISPRA (già APAT):
 il campione risulta essere di verifica al campione n.151 positivo della prima fase di attività.

Firma tecnico

Figura 8.1: fac-simile della scheda di campionamento di sedimenti fluviali e lacustri.

8.2.3 ANALISI CHIMICHE

Le analisi chimiche eseguite sui campioni, hanno determinato le concentrazioni di PCDD/PCDF, DL-PCB ed il residuo a 105°C.

In entrambe le campagne [prima fase 2004 e seconda fase 2008] su ciascun campione di sedimento sono stati determinati i parametri di PCDD, PCDF e DL-PCB [cfr. *Capitolo 2, Tabella 2.1*]; per quanto riguarda i fattori di tossicità equivalente (TEF) sono stati utilizzati quelli aggiornati dall'Organizzazione Mondiale della Sanità (2005) indicati come WHO05-TEF.

Le analisi sui campioni di sedimento sono state condotte sulla frazione passante al vaglio di 2 mm, alla quale sono stati riferiti anche i risultati analitici.

La determinazione delle concentrazioni di tutti i gruppi congeneri di PCDD, PCDF e DL-PCB è stata effettuata mediante gas cromatografia accoppiata alla spettrometria di massa ad alta risoluzione.

I metodi adottati per le determinazioni analitiche, così come riportati nei certificati del laboratorio che ha curato le analisi, sono stati:

- DL-PCB ECO/AV/IAC/O15-108 basato su EPA 1668
- PCDD/PCDF ECO/AV/IAC/O12 basato su EPA 1613
- Sostanza secca (residuo a 105°C) Metodo II.2 D.M. 13.09.99.

8.3 RISULTATI

8.3.1 APPROCCIO METODOLOGICO NELLA TRATTAZIONE DEI RISULTATI ANALITICI

Come descritto nel *Capitolo 2*, la definizione dei risultati analitici dei PCDD, PCDF e DL-PCB richiede che la concentrazione rilevata sia moltiplicata per un fattore di tossicità equivalente, inoltre le determinazioni analitiche, seppur condotte in alta risoluzione, presentano spesso valori inferiori ai limiti di rilevabilità strumentale (LOQ).

Per questo motivo si ritiene indispensabile un breve esame delle problematiche inerenti i Fattori di Tossicità Equivalente (TEF), la gestione dei dati analitici “*non detected*” e il confronto con la normativa nazionale per motivare le scelte compiute nella trattazione dei risultati analitici.

Nella scelta delle assunzioni fatte, hanno costituito elementi fondamentali i seguenti aspetti:

- la necessità di un’analisi del dato che permettesse anche il confronto con i risultati ottenuti nella precedente campagna di campionamento (2004-2005) che ha costituito il presupposto progettuale della presente campagna di approfondimento;
- la mancanza nel panorama legislativo attuale di un riferimento specifico per la qualità dei sedimenti di acque interne fluviali e lacustri e di criteri di valutazione del dato definiti ed accettati a livello nazionale;
- le conclusioni riportate nel verbale della Conferenza di Servizi Decisoria del Sito di Interesse Nazionale *Litorale Domizio Flegreo e Agro Aversano*, dell’11 ottobre 2005;
- i pareri di importanti organi scientifici nazionali (ICRAM) e le principali indicazioni comunitarie⁵.

In considerazione di ciò nella presente trattazione dei dati, per quanto riguarda la

⁵ La Direttiva 2002/69/CE della Commissione del 30 luglio 2002 “*I metodi di campionamento e d’analisi per il controllo ufficiale di diossine e la determinazione di PCB diossina-simili nei prodotti alimentari*”, e la “*Raccomandazione della Commissione dell’11 ottobre 2004 sul monitoraggio dei livelli di base di diossine e PCB diossina-simili nei mangimi*” [notificata con il numero C(2004) 3461], indicano che i valori di TEF da adottare sono quelli per la valutazione dei rischi umani stabiliti dall’OMS sulla base delle conclusioni dell’incontro di Stoccolma del 15-18 giugno 1997 [Van den Berg *et al.* 1998].

scelta dei TEF, laddove non specificatamente riportato (e per esigenze di confronto con valori di normativa), le concentrazioni dei parametri PCDD, PCDF e DL-PCB sono state espresse in termini di tossicità equivalente secondo la proposta dell'Organizzazione Mondiale della Sanità [WHO98-TEQ; Van den Berg *et al.* 1998], coerentemente con quanto fatto nella precedente campagna e in accordo con convenzioni largamente condivise a livello internazionale.

Mancando un riferimento legislativo specifico per la qualità dei sedimenti fluviali e lacustri, i risultati analitici sui sedimenti ottenuti dal presente studio sono stati confrontati con:

- i valori chimici di intervento proposti dall'Istituto Centrale per la Ricerca Scientifica e Tecnologica Applicata al Mare (ICRAM) per "*sedimenti di aree fortemente antropizzate con particolare riferimento al canale Regi Lagni ricadente nel sito di bonifica di Interesse Nazionale del Litorale Domizio Flegreo e Agro Aversano*" [cfr. *Capitolo 2*];
- i valori previsti nel Decreto 14 aprile 2009, n. 56. per la valutazione degli "*Standard di qualità ambientale per altre sostanze, non appartenenti all'elenco di priorità, nei sedimenti per i corpi idrici marino-costieri e di transizione*", alla stregua di quanto fatto con i dati della precedente campagna di fase 1 che riportava il confronto con gli standard di qualità per i sedimenti di ambiente marino-costiero e lagunare previsti nel superato D.M. 367/03.

Per quanto riguarda l'approccio adottato per la gestione degli analiti con concentrazione inferiore ai limiti di rilevabilità strumentale (n.d.), nella presentazione dei risultati complessivi è stato adottato il seguente criterio:

- per il confronto con i valori di riferimento normativo si è assunto l'approccio più conservativo ponendo n.d.= LOQ;
- nella trattazione del dato in termini descrittivo-statistici, per fornire una valutazione il più possibile completa sono state considerate le tre condizioni relative al "limite superiore" ponendo n.d.=LOQ (*upper bound*), "limite inferiore" ponendo n.d.=0 (*lower bound*) e "valore intermedio" con n.d.=0,5 LOQ (*medium bound*);
- in ultimo, per le valutazioni di tipo più strettamente descrittivo-qualitative sull'analisi dei singoli profili delle famiglie di composti e i contributi dei singoli congeneri alle concentrazioni totali, si è ritenuto opportuno analizzare il dato in funzione delle sole concentrazioni analitiche determinate (ng/Kg s.s., n.d.= 0).

Nel testo e nelle tabelle di sintesi e interpretazione dei risultati, ove non diversamente specificato, sono stati utilizzati i valori di TEQ calcolati ponendo **n.d.= LOQ**.

8.3.2. CONSIDERAZIONI SULLA RAPPRESENTATIVITÀ E AFFIDABILITÀ DEI RISULTATI

Solo ai fini di fornire un quadro maggiormente descrittivo della qualità del dato e far aumentare la sensibilità del lettore sul grado di rappresentatività ed affidabilità dei risultati, si forniscono di seguito alcune valutazioni in termini di contributo dei "*non detected*" ai valori finali di ogni dato cumulativo nelle assunzioni relative alle condizioni di "limite superiore" e "valore intermedio" (n.d.=LOQ e n.d.=0,5 LOQ *upper e medium bound*).

Così come per la precedente campagna di fase 1 [cfr. *Tabella 8.2*], dai dati forniti si osserva come i rilevamenti analitici congeneri - specifici non determinati e quindi espressi come limite di determinazione (" $<$ LOQ") risultino numerosi.

Nella *Tabella 8.4* sono indicati il numero di campioni in cui ciascun parametro non è presente o lo è in concentrazioni inferiori al limite di rilevabilità (in grassetto i congeneri con maggiore grado di tossicità), mentre nella successiva *Tabella 8.5* vengono riportati per ogni singolo campione i valori dei rapporti tra numero di congeneri n.d. e numero totale di congeneri per famiglie di composti d'interesse (n. 17 congeneri per PCDD+PCDF e n. 12 congeneri per DL-PCB) (solo ai fini descrittivi, in grassetto sono evidenziati i valori > 0,80).

Così come già evidenziato nella trattazione della matrice suolo [cfr. *Capitolo 6, §6.4*], anche per i sedimenti tali rilevamenti forniscono un contributo "virtuale" al valore finale di ogni dato cumulativo nelle assunzioni relative alle condizioni di "limite superiore" e "valore intermedio" (*upper e medium bound*); risulta quindi utile anche in questo caso, soffermarsi ed approfondire alcune considerazioni legate alla rappresentatività associata ai risultati cumulativi.

A tal fine, al solo scopo di fornire un quadro maggiormente descrittivo della qualità del dato e del grado di rappresentatività ed affidabilità dei risultati, anche per la matrice sedimenti si è ricorso all'ausilio di alcuni parametri descrittivi quali il rapporto tra i valori di *Lower e Upper bound* (L/U) e *Lower e Medium bound* (L/M) che forniscono una chiara indicazione del contributo relativo dei livelli analiticamente definiti senza o con la conversione con un'opportuna scala TEF. Per definizione, dunque, tale rapporto può assumere valori da 0 (valore associato alla presenza di soli contributi "virtuali") a 1 (valore associato alla presenza di contributi esclusivamente definiti).

Nella *Tabella 8.6* sono riportati per ogni singolo campione i valori del rapporto Lower/Upper (L/U) e Lower/Medium bound (L/M) per le famiglie di composti PCDD+PCDF, DL-PCB e sommatoria PCDD/PCDF+DL-PCB utilizzando come fattori di conversione i WHO98-TEF.

Dall'analisi della *Tabella 8.6*, prendendo in considerazione le prime due colonne relative ai valori del rapporto L/U e L/M per la sommatoria dei PCDD+PCDF+DL-PCB espressi in WHO98-TEQ (valori di tossicità totale ritenuti significativi ai fini del confronto con i riferimenti previsti nella normativa) si nota come su 54 campioni n. **28** mostrano un valore del rapporto **L/U < 0,6** e n. **25** un valore del rapporto **L/M < 0,6**, (assumendo **0,6** come valore approssimativamente rappresentativo di una condizione limite di rappresentatività così come descritto nel *Capitolo 6, §6.4*) di questi ben n. **18** presentano un valore **L/U ≤ 0,1** e n. **15** un valore **L/M ≤ 0,1** (evidenziati in grassetto) fornendo una chiara indicazione che per questi campioni il valore finale di ogni dato cumulativo *Upper e Medium bound* è costituito pressoché in toto dal contributo "virtuale" dei congeneri *non detected*.

La Figura 8.2 mostra la distribuzione dei valori del rapporto L/U e L/M per la sommatoria PCDD/PCDF+DL-PCB.

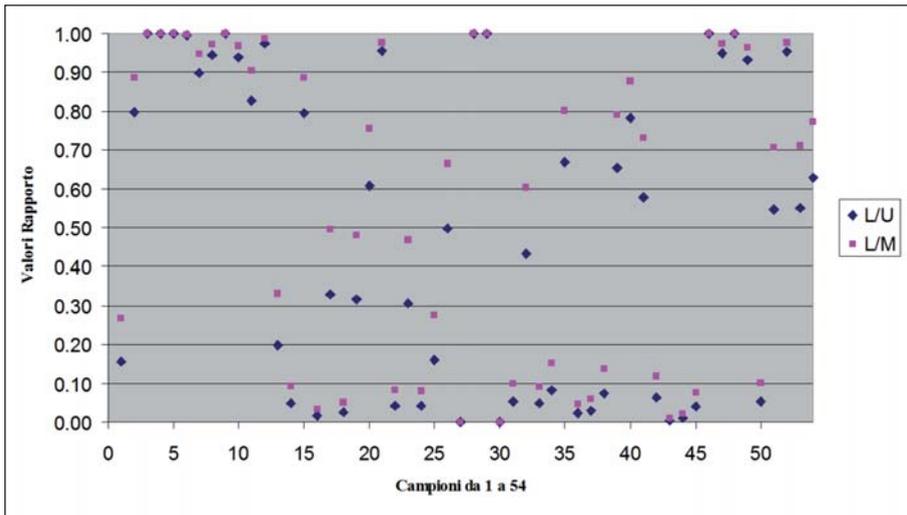


Figura 8.2: Diagramma a dispersione con la distribuzione dei valori del rapporto L/U e L/M SPCDD/PCDF+DL-PCB

Tabella 8.4: n. campioni inferiori ai limiti di rilevabilità (nd) per la fase 2

PARAMETRO	n. di campioni in cui il parametro è inferiore al LOQ
2,3,7,8-TCDF	20
2,3,7,8-TCDD	45
1,2,3,7,8-PeCDF	26
2,3,4,7,8-PeCDF	23
1,2,3,7,8-PeCDD	35
1,2,3,4,7,8-HxCDF	22
1,2,3,6,7,8-HxCDF	23
2,3,4,6,7,8-HxCDF	22
1,2,3,7,8,9-HxCDF	43
1,2,3,4,7,8-HxCDD	32
1,2,3,6,7,8-HxCDD	26
1,2,3,7,8,9-HxCDD	29
1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	8
1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	29
1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	4
OCDF	17
OCDD	0
3,4,4',5-Tetrachlorobiphenyl (PCB 81)	39
3,3',4,4'-Tetrachlorobiphenyl (PCB 77)	17
2',3,4,4',5-Pentachlorobiphenyl (PCB 123)	17
2,3',4,4',5-Pentachlorobiphenyl (PCB 118)	8
2,3,4,4',5-Pentachlorobiphenyl (PCB 114)	19
2,3,3',4,4'-Pentachlorobiphenyl (PCB 105)	9
3,3',4,4',5-Pentachlorobiphenyl (PCB 126)	18
2,3',4,4',5,5'-Hexachlorobiphenyl (PCB 167)	23
2,3,3',4,4',5-Hexachlorobiphenyl (PCB 156)	13
2,3,3',4,4',5'-Hexachlorobiphenyl (PCB 157)	12
3,3',4,4',5,5'-Hexachlorobiphenyl (PCB 169)	35
2,3,3',4,4',5,5'-Heptachlorobiphenyl (PCB 189)	20

Tabella 8.5: Rapporto tra numero di n.d. e numero totale di congeneri per PCDD/PCDF e DL-PCB

ID Campione	Rapporto N° n.d./17 congeneri PCDD/PCDF	Rapporto N° n.d./12 congeneri DL-PCB
201	0,76	0,33
202	0,29	0,17
203	0,00	0,00
204	0,00	0,00
205	0,00	0,00
206	0,06	0,00
207	0,18	0,08
208	0,12	0,00
209	0,00	0,00
210	0,12	0,08
211	0,18	0,08
212	0,06	0,00
213	0,76	0,25
214	0,88	0,42
215	0,12	0,25
216	0,82	0,92
217	0,29	1,00
218	0,82	0,83
219	0,71	0,17
220	0,24	0,17
221	0,12	0,00
222	0,82	0,58
223	0,65	0,33
224	0,88	0,50
225	0,88	0,17
226	0,41	0,50
227	0,94	1,00
228	0,00	0,00
229	0,00	0,00
230	0,94	1,00
231	0,76	0,83
232	0,47	0,17
233	0,76	0,67
234	0,71	0,17
235	0,12	0,17
236	0,76	0,92
237	0,88	1,00
238	0,76	0,67
239	0,29	0,17
240	0,18	0,08
241	0,41	0,83
242	0,71	0,83
243	0,88	1,00
244	0,88	1,00
245	0,82	0,67
246	0,00	0,00
247	0,12	0,00
248	0,00	0,00
249	0,12	0,00
250	0,82	0,42
251	0,41	0,17
252	0,12	0,00
253	0,47	0,17
254	0,24	0,17

Tabella 8.6: Rapporto Lower/Upper (L/U) e Lower/Medium bound (L/M) per i valori di PCDD/PCDF, DL-PCB e PCDD/PCDF+DL-PCB (WH098-TEQ).

ID Campione	Rapporto L/U PCDD/PCDF+ DL-PCB	Rapporto L/M PCDD/PCDF+ DL-PCB	Rapporto L/U PCDD/PCDF	Rapporto L/M PCDD/PCDF	Rapporto L/U DL-PCB	Rapporto L/M DL-PCB
201	0,16	0,27	0,03	0,06	0,94	0,97
202	0,80	0,89	0,65	0,78	0,99	0,99
203	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00
204	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00
205	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00
206	1,00	1,00	0,99	1,00	1,00	1,00
207	0,90	0,95	0,82	0,90	1,00	1,00
208	0,95	0,97	0,87	0,93	1,00	1,00
209	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00
210	0,94	0,97	0,92	0,96	1,00	1,00
211	0,83	0,91	0,75	0,86	1,00	1,00
212	0,97	0,99	0,97	0,98	1,00	1,00
213	0,20	0,33	0,08	0,14	0,93	0,96
214	0,05	0,09	0,01	0,02	0,31	0,47
215	0,80	0,89	0,78	0,88	0,94	0,97
216	0,02	0,03	0,02	0,03	0,03	0,06
217	0,33	0,50	0,36	0,53	0,00	0,00
218	0,03	0,05	0,02	0,04	0,06	0,12
219	0,32	0,48	0,07	0,12	0,97	0,99
220	0,61	0,76	0,55	0,71	0,96	0,98
221	0,95	0,98	0,92	0,96	1,00	1,00
222	0,04	0,08	0,02	0,03	0,22	0,36
223	0,31	0,47	0,20	0,34	0,93	0,97
224	0,04	0,08	0,01	0,02	0,27	0,42
225	0,16	0,28	0,01	0,02	0,95	0,97
226	0,50	0,66	0,42	0,60	0,94	0,97
227	0,0001	0,0002	0,00	0,00	0,00	0,00
228	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00
229	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00
230	0,00	0,00	0,0002	0,0003	0,00	0,00
231	0,05	0,10	0,05	0,09	0,08	0,16
232	0,43	0,60	0,32	0,49	0,96	0,98
233	0,05	0,09	0,04	0,07	0,13	0,23
234	0,08	0,15	0,02	0,04	0,97	0,98
235	0,67	0,80	0,61	0,76	0,97	0,98
236	0,02	0,05	0,02	0,04	0,04	0,07
237	0,03	0,06	0,03	0,07	0,00	0,00
238	0,07	0,14	0,05	0,09	0,24	0,39
239	0,65	0,79	0,56	0,72	0,98	0,99
240	0,78	0,88	0,68	0,81	1,00	1,00
241	0,58	0,73	0,56	0,72	0,81	0,89
242	0,06	0,12	0,06	0,12	0,06	0,11
243	0,00	0,01	0,01	0,01	0,00	0,00
244	0,01	0,02	0,01	0,02	0,00	0,00
245	0,04	0,08	0,02	0,03	0,20	0,34
246	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00
247	0,95	0,97	0,87	0,93	1,00	1,00
248	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00
249	0,93	0,96	0,89	0,94	1,00	1,00
250	0,05	0,10	0,02	0,04	0,27	0,42
251	0,55	0,71	0,36	0,53	0,98	0,99
252	0,95	0,98	0,90	0,95	1,00	1,00
253	0,55	0,71	0,32	0,49	0,98	0,99
254	0,63	0,77	0,52	0,68	0,98	0,99

8.3.3. SINTESI DEI RISULTATI E ANALISI STATISTICA GENERALE

Una sintesi dei risultati delle analisi con le statistiche fondamentali sui 54 campioni di sedimento sono riportate nella *Tabella 8.7* per i PCDD/PCDF, nella *Tabella 8.8* per i DL-PCB, e nella *Tabella 8.9* per la sommatoria PCDD+PCDF+DL-PCB, sia sul totale dei campioni sia all'interno delle tre aree d'interesse: Canali Regi Lagni, zone in prossimità di aree ASI e altre aree ove nella precedente campagna di fase 1 sono state riscontrate concentrazioni "localmente anomale" rispetto al panorama circostante o zone anche estese ove, pur in assenza di pressioni antropiche manifeste, si sono riscontrati valori "regionalmente" anomali [cfr. § 8.1]. Nelle *Figure 8.3, 8.4, 8.5 e 8.6* si mostra la distribuzione nelle aree d'interesse del territorio campano dei punti di campionamento e dei contributi percentuali rispettivamente di PCDD+PCDF e DL-PCB.

Nelle tabelle i risultati sono espressi come ngWHO98-TEQ/kg avendo considerato le tre condizioni di n.d.=D.L, n.d.=0,5 LOQ e n.d.=0 per quei valori analitici non determinati in laboratorio.

Una rappresentazione grafica di quanto riportato nelle *Tablelle 8.7, 8.8 e 8.9* è mostrata nelle *Figure 8.7, 8.8 e 8.9* in cui sono rappresentati i diagrammi a scatola per i PCDD+PCDF, per i DL-PCB e per la sommatoria PCDD+PCDF+DL-PCB espressi come ngWHO98-TEQ/kg avendo considerato la condizioni di valore intermedio n.d.=0,5 LOQ. La linea all'interno dei rettangoli rappresenta la mediana, mentre il lato superiore ed inferiore rappresentano rispettivamente il 75 e 25 percentile. Le estremità delle linee verticali rappresentano lo scostamento dei valori estremi, mentre i triangoli blu pieni costituiscono potenziali "outliers". Nella *Figura 8.9* la linea rosa marca il limite di riferimento per i valori d'intervento proposti da ICRAM nel 2004 e quella verde nel D.M. 56/2009.

Sul set complessivo dei 54 dati, le concentrazioni di PCDD/PCDF mostrano una estrema variabilità dei valori di TEQ, con valori compresi tra un minimo di 0,49 ngWHO98-TEQ/kg, un massimo di 50,38 ngWHO98-TEQ/kg, e un valore medio di 6,56.

Com'è facile notare, tali valori e tale dispersione risulta fortemente influenzata dalla incidenza dei dati riferiti ai Canali Regi Lagni che presentano valori significativamente più elevati a confronto con le altre due aree prese in esame.

Prendendo in esame le medesime condizioni di valore intermedio (n.d.=0,5LOQ), si nota, infatti, che:

- i 21 campioni dei canali Regi Lagni presentano una variabilità di valori praticamente uguale a quella del set totale di dati (0,83÷50,38), un valore medio di 15,13 e una mediana pari a 7,23 ngWHO98-TEQ/kg,
- i 17 campioni relativi alle aree in prossimità di zone ASI, presentano valori decisamente inferiori con valore massimo e minimo di 2,95 e 0,49 e valori di media (0,97) e mediana (0,67) di circa un ordine di grandezza inferiori rispetto ai Lagni,
- analogamente alle aree ASI, anche i 16 campioni prelevati in altre aree, secondo il criterio descritto in precedenza, mostrano concentrazioni nettamente più basse rispetto ai Lagni con valori dei principali descrittori statistici molto vicini a quelli delle aree ASI.

Analogamente a quanto osservato per le concentrazioni di PCDD/PCDF, anche i risultati relativi ai DL-PCB [*Tabella 8.8 e Figura 8.8*], presentano un'ampia variabilità di distribuzione, con valori compresi per l'intera base dati tra 0,06 e 92,82

ngWHO98-TEQ/kg, un valore medio di 6,16 e una mediana di 0,39. Anche per i DL-PCB i valori dell'intera base dati risultano fortemente condizionati dalla incidenza delle concentrazioni registrate nei canali Regi Lagni che presentano valori decisamente più elevati rispetto alle altre due aree in esame (valori di massimo-minimo e mediana pari a 0,56 - 0,06 e 0,12 per le aree ASI e 3,74 - 0,07 e 0,18 ngWHO98-TEQ/kg per le altre aree).

Nella *Tabella 8.9* e nella *Figura 8.9* vengono mostrati e rappresentati i medesimi descrittori statistici per la sommatoria di PCDD+PCDF+DL-PCB da cui risulta che:

- per i canali Regi Lagni il 50% circa dei campioni ha una concentrazione inferiore a 15 ngWHO98-TEQ/kg,
- per le aree ASI e le altre aree il 75% circa dei campioni ha una concentrazione inferiore a 2 ngWHO98-TEQ/kg.

Nella valutazione dei risultati sopraesposti, occorre sottolineare come questi debbano essere interpretati anche alla luce di quelli che sono stati i presupposti progettuali della presente campagna e cioè di ripetere e approfondire i campionamenti nei punti ove erano state riscontrate concentrazioni di PCDD+PCDF+DL-PCB (somma) superiori a 6 ngWHO98-TEQ/kg nel corso della prima campagna d'indagine, individuati per lo più nei canali dei Regi Lagni.

In conseguenza di ciò non sorprende lo spostamento dei principali descrittori statistici verso valori più elevati rispetto ai risultati della prima campagna d'indagine che per la base dati completa di 200 campioni presentava valori di massimo, minimo, mediana e media rispettivamente pari a 72,71 - 0,45 - 0,69 e 2,73 calcolati sempre nelle condizioni di valori intermedi (n.d.=0,5 LOQ).

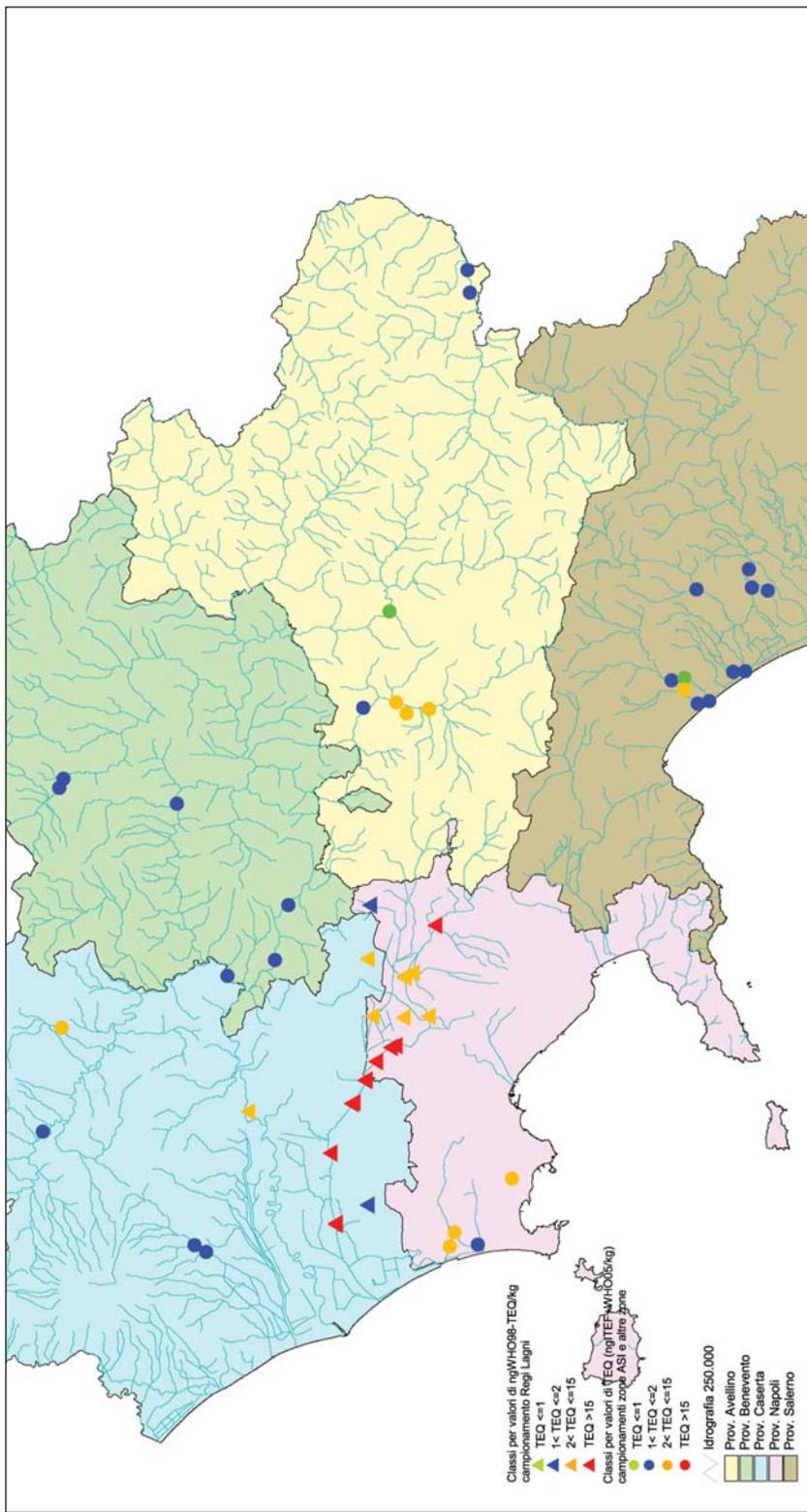


Figura 8.3: Indagine Sedimenti fase II: distribuzione nelle aree di interesse del territorio campano dei 54 punti di campionamento suddivisi per classi di concentrazione PCDD+PCDF+DL-PCB.

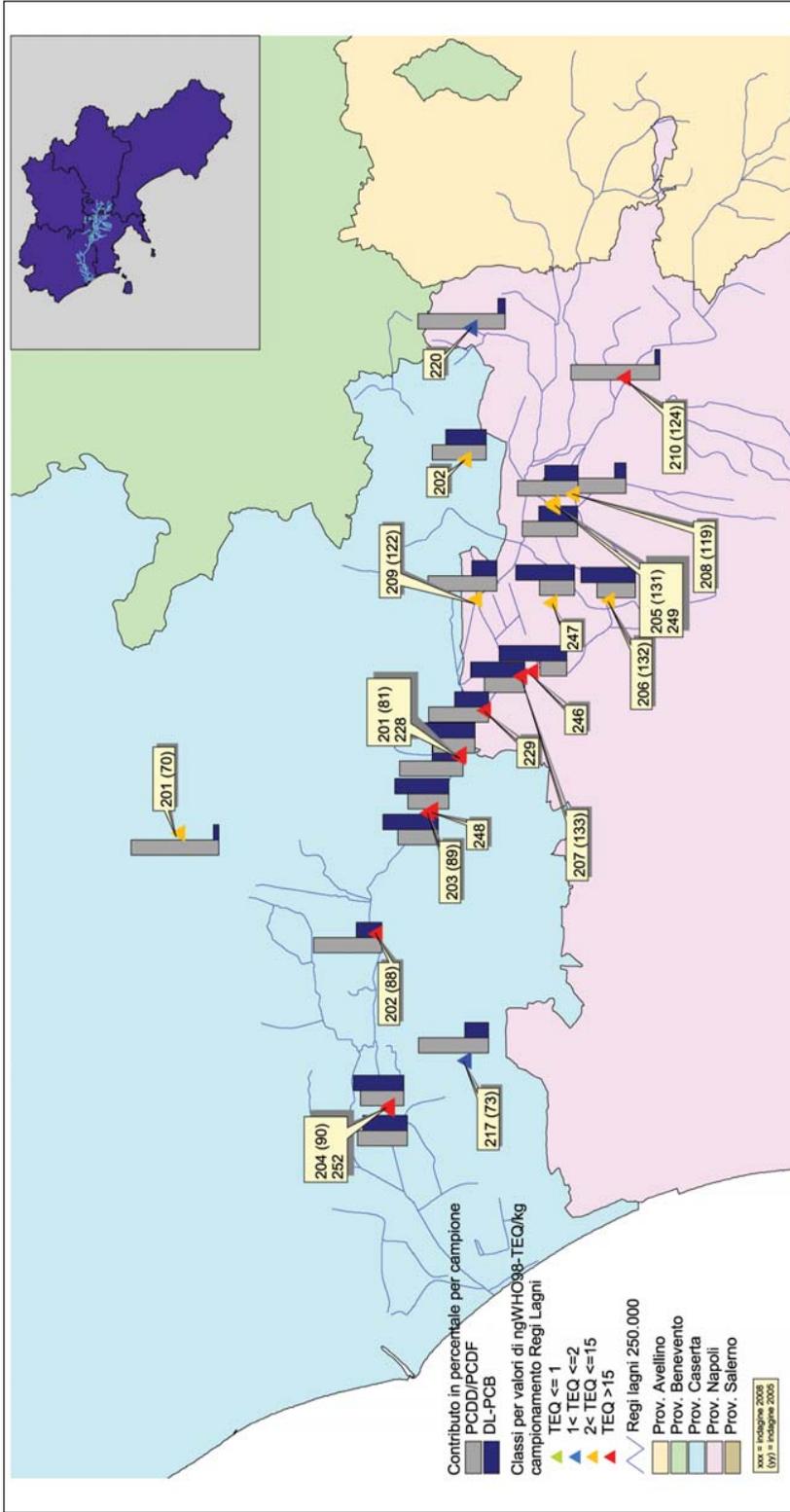


Figura 8.4: Canali Regi Lagni: ubicazione dei campioni (punti nuovi e coppie di campioni ripetuti) suddivisi in classi di concentrazione in termini di tossicità equivalente PCDD+PCDF+DL-PCB (ngWHO98-TEQ/kg n.d.=LOQ) e contributo percentuale di PCDD+PCDF e DL-PCB alla tossicità totale in ognuno dei 21 campioni.

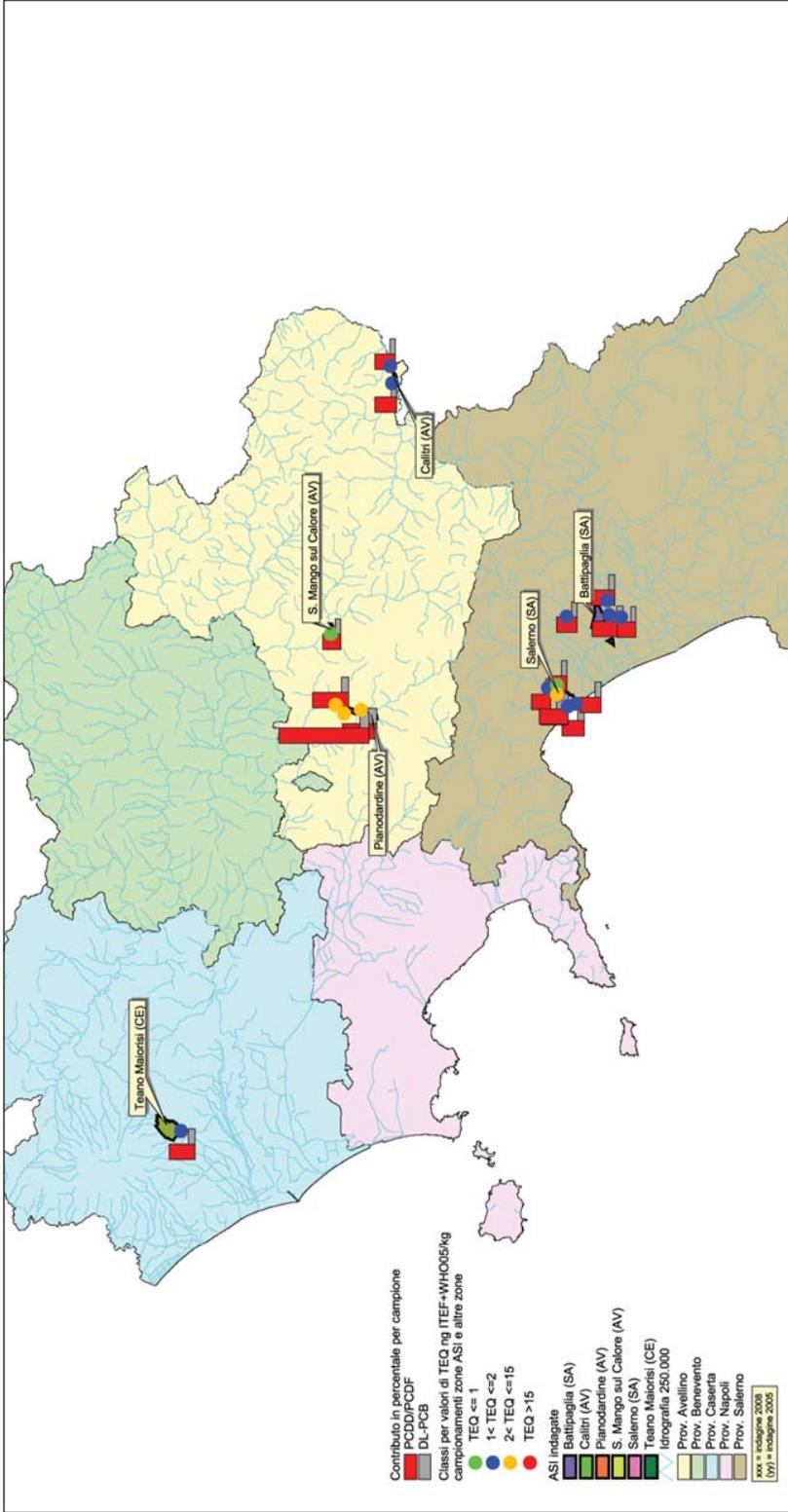


Figura 8.5: Aree ASI: ubicazione dei campioni (nuovi e coppie di ripetuti), concentrazioni in termini di tossicità equivalente PCDD+PCDF+DL-PCB (ng ITEF+WHO05/kg, n.d.=LOG) e contributo percentuale di PCDD+PCDF e DL-PCB alla tossicità totale in ognuno dei 17 campioni.

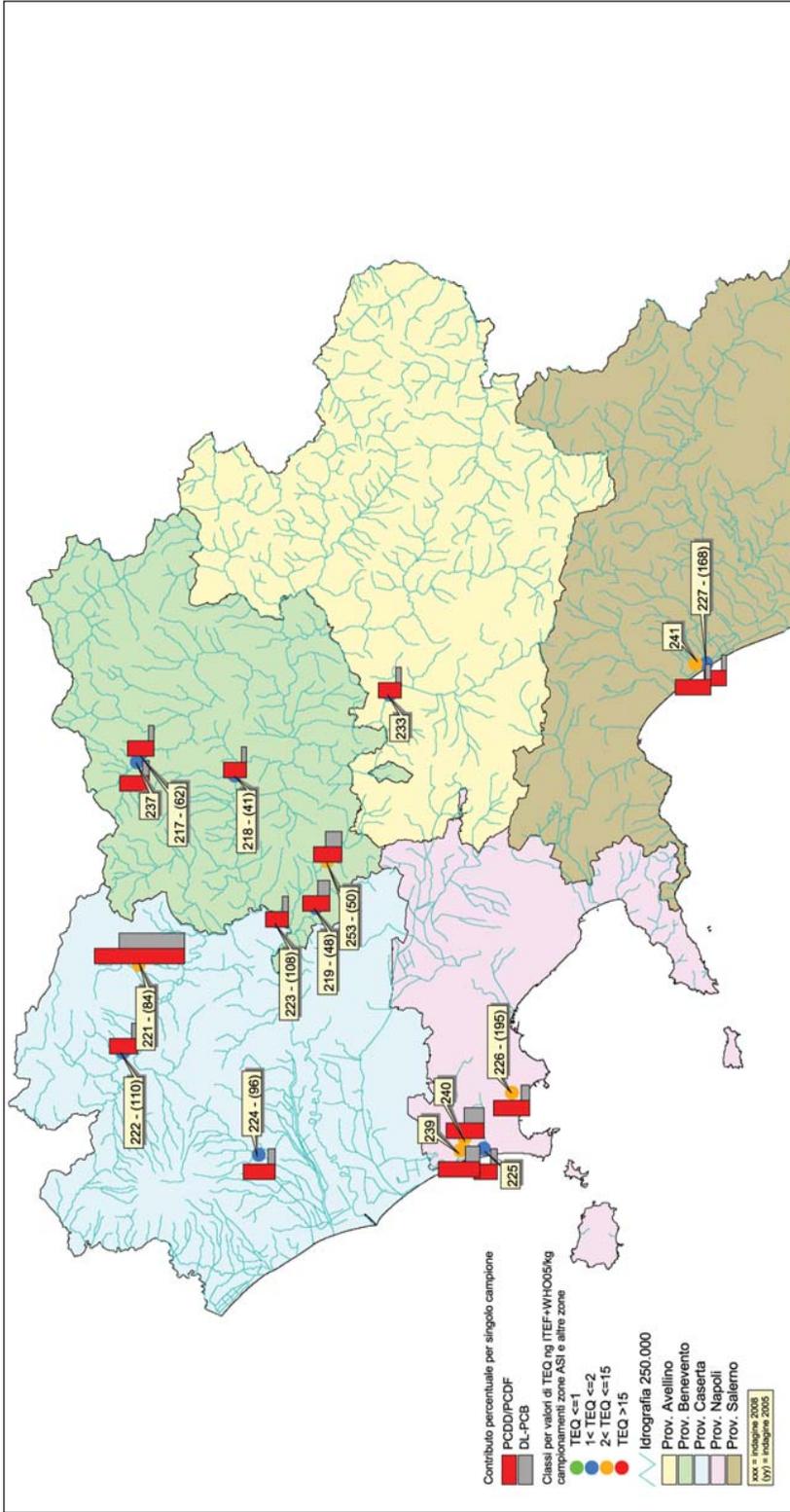


Figura 8.6: Altre Aree: ubicazione dei campioni (nuovi e coppie di ripetuti), concentrazioni in termini di tossicità equivalente PCDD+PCDF+DL-PCB (ng ITEF+WH005/kg n.d.=LOQ) e contributo percentuale di PCDD+PCDF e DL-PCB alla tossicità totale in ognuno dei 16 campioni.

Tabella 8.7: statistiche sui PCDD+PCDF (ngWHO98-TEQ/kg)

	Totale		Regi Lagni		Aree ASI			Altre Aree/Bacini		
	(nd= 0,5 DL)	nd= 0	nd= 0,5 DL	nd= DL	nd= 0	nd= 0,5 DL	nd= DL	nd= 0	nd= 0,5 DL	nd= DL
Numero campioni	54	21	21	21	17	17	17	16	16	16
Media	6,56	14,89	15,13	15,36	0,29	0,97	1,65	0,69	1,25	1,81
Deviazione standard	12,64	17,37	17,20	17,04	0,51	0,66	1,13	1,21	1,09	0,98
10 percentile	0,58	0,74	1,20	1,55	0,01	0,51	1,01	0,01	0,63	1,22
25 percentile	0,73	3,47	3,68	3,90	0,02	0,58	1,14	0,03	0,71	1,24
50 percentile	1,25	6,86	7,23	7,61	0,05	0,67	1,24	0,17	0,85	1,53
75 percentile	4,45	24,51	24,51	24,51	0,12	1,03	1,73	0,90	1,44	1,96
90 percentile	21,03	44,01	44,01	44,01	1,04	1,78	2,12	1,37	1,79	2,22
Massimo	50,38	50,38	50,38	50,38	1,70	2,95	5,78	4,83	5,03	5,24
Minimo	0,49	0,09	0,83	1,15	0,00	0,49	0,99	0,00	0,58	1,16

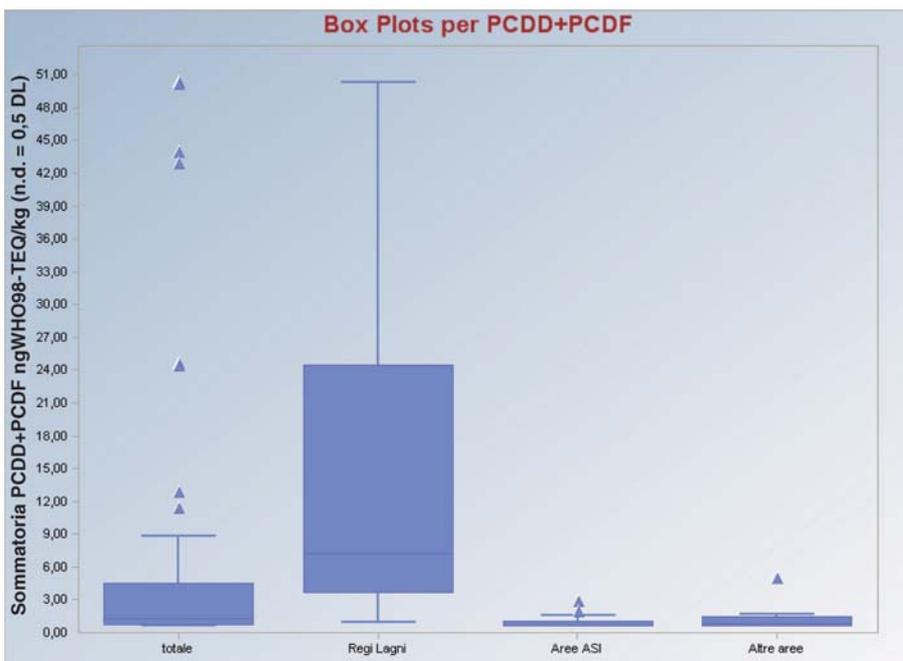


Figura 8.7: Diagramma "a scatola" per PCDD+PCDF

Tabella 8.8: statistiche sui DL-PCB (ngWHO98-TEQ/kg)

	Totale	Regni Lagni			Aree ASI			Altre Aree/Bacini		
	(nd= 0,5 DL)	nd= 0	nd= 0,5 DL	nd= DL	nd= 0	nd= 0,5 DL	nd= DL	nd= 0	nd= 0,5 DL	nd= DL
Numero campioni	54	21	21	21	17	17	17	16	16	16
Media	6,16	15,28	15,29	15,29	0,13	0,18	0,23	0,49	0,53	0,57
Deviazione standard	16,07	23,25	23,25	23,25	0,18	0,15	0,12	0,93	0,91	0,89
10 percentile	0,08	0,50	0,51	0,51	0,00	0,07	0,14	0,00	0,08	0,15
25 percentile	0,12	1,99	1,99	1,99	0,01	0,08	0,15	0,02	0,10	0,17
50 percentile	0,39	7,01	7,01	7,01	0,04	0,12	0,18	0,16	0,18	0,23
75 percentile	2,65	14,76	14,76	14,76	0,24	0,25	0,26	0,57	0,57	0,58
90 percentile	14,67	29,41	29,41	29,41	0,38	0,39	0,39	0,93	0,93	0,93
Massimo	92,82	92,82	92,82	92,82	0,55	0,56	0,56	3,74	3,74	3,74
Minimo	0,06	0,26	0,27	0,27	0,00	0,06	0,13	0,00	0,07	0,14

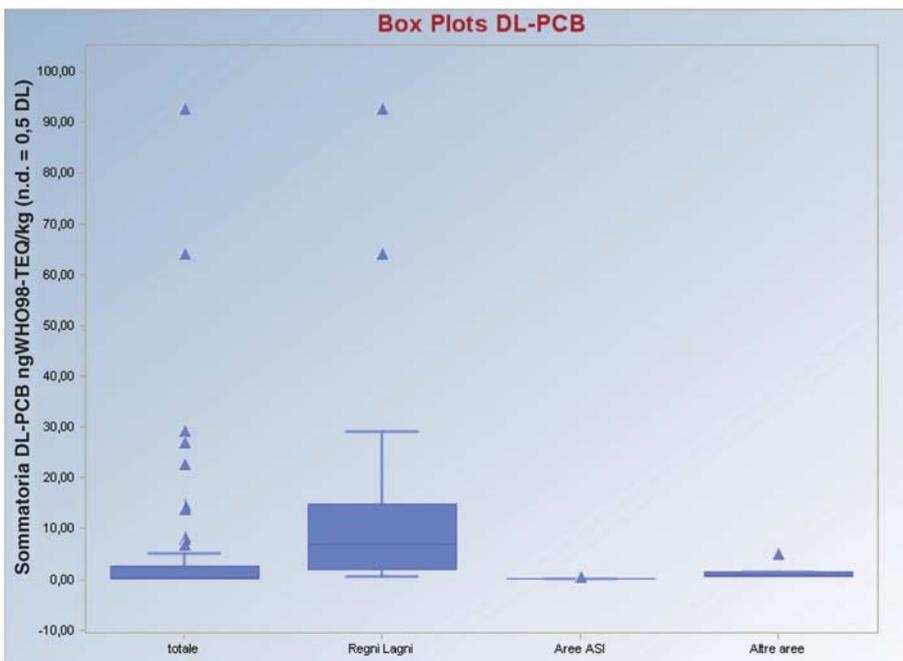


Figura 8.8: Diagramma "a scatola" per DL-PCB

Tabella 8.9: statistiche sui PCDD+PCDF+DL-PCB (ngWHO98-TEQ/kg)

	Totale		Regi Lagni			Aree ASI			Altre Aree/Bacini		
	(nd= 0,5 DL)	nd= 0	nd= 0,5 DL	nd= DL	nd= 0	nd= 0,5 DL	nd= DL	nd= 0	nd= 0,5 DL	nd= DL	
Numero campioni	54	21	21	21	17	17	17	16	16	16	
Media	12,72	30,17	30,41	30,86	0,42	1,15	1,89	1,18	1,78	2,38	
Deviazione standard	27,60	38,60	38,44	38,12	0,64	0,78	1,20	2,11	1,97	1,85	
10 percentile	0,68	1,11	1,85	3,54	0,01	0,59	1,15	0,05	0,72	1,40	
25 percentile	0,88	5,42	5,60	6,28	0,03	0,67	1,30	0,07	0,90	1,45	
50 percentile	1,77	14,73	14,93	15,12	0,07	0,83	1,45	0,47	1,04	1,90	
75 percentile	8,61	38,37	38,37	38,37	0,51	1,35	2,11	1,24	1,75	2,31	
90 percentile	34,71	73,08	73,08	73,08	1,52	2,11	2,45	2,22	2,66	3,09	
Massimo	136,83	136,83	136,83	136,83	1,95	3,35	6,19	8,57	8,77	8,98	
Minimo	0,56	0,55	1,34	1,73	0,00	0,56	1,11	0,00	0,65	1,30	

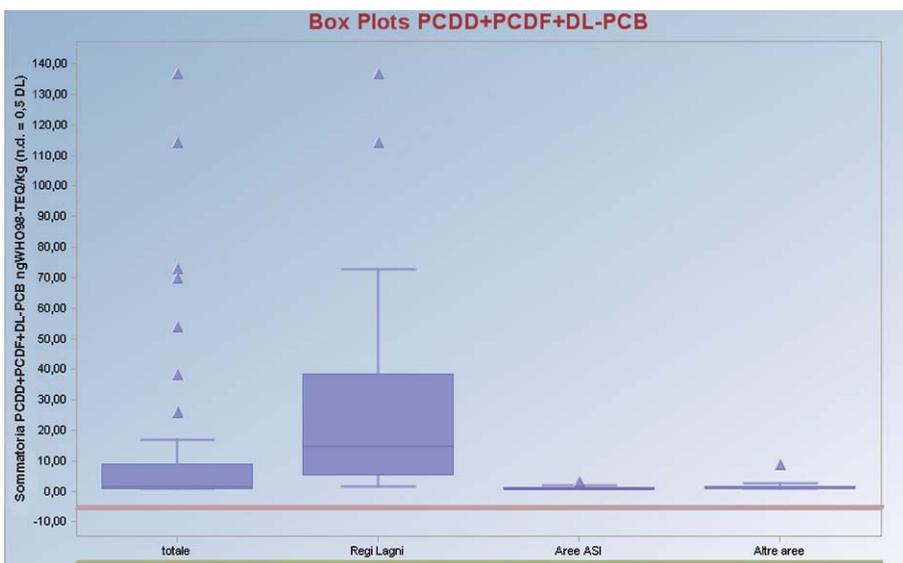


Figura 8.9: Diagramma "a scatola" per PCDD+PCDF+DL-PCB

8.3.4 CONFRONTO CON VALORI DI RIFERIMENTO PRESENTI IN NORMATIVA

Come anticipato nel *Capitolo 2* [cfr. § 2.3] e meglio approfondito nel *Paragrafo 8.1* [cfr. *Tabella 8.1*], mancando un riferimento legislativo specifico per la qualità dei sedimenti fluviali e lacustri, i risultati analitici sui sedimenti ottenuti dal presente studio sono stati confrontati con i valori chimici di intervento proposti da ICRAM e con gli standard di qualità per i sedimenti di ambiente marino-costiero e di transizione [Decreto 14 aprile 2009, n. 56].

I risultati di questo confronto sono riportati in *Tabella 8.10* che evidenzia quanto segue:

- per i canali Regi Lagni il superamento dei valori d'intervento in 11 campioni e il superamento degli standard di qualità in 18 campioni su 21,
- sia per le zone ASI che per le altre Aree nessun superamento dei valori d'intervento e n. 4 campioni che superano gli standard di qualità su un totale di 17 e 16 campioni.

Ai fini del confronto con i valori di riferimento presenti in *Tabella 8.10*, si sottolinea che ICRAM ammette nel proprio parere uno scostamento del 10% portando di fatto il valore a 16,5 ng TE /kg ed anche nel D.M. 56/2009, nelle note della tabella con i valori di riferimento, viene previsto uno scostamento pari al 20% elevando anche in questo caso il valore limite a 2,4 ng TE /kg; di tali incrementi non si è tenuto conto nel calcolo del numero di superamenti sopra riportati, per meglio evidenziare la presenza di campioni con concentrazioni comunque di soglia d'attenzione.

Nelle *Figure 8.3, 8.4, 8.5, 8.6* è riportata l'ubicazione e la distribuzione delle classi di concentrazione di PCDD+PCDF+DL-PCB rilevate nei campioni di sedimento.

Dall'analisi della *Tabella 8.10* e delle *Figure 8.3, 8.4, 8.5, 8.6* è possibile rilevare che:

- per i canali dei Regi Lagni gli undici campioni con concentrazioni (esprese in termini di tossicità equivalente) più elevate, che superano i valori d'intervento proposti da ICRAM, sono in gran parte concentrati nell'area centrale del proprio bacino idrografico nella zona posta tra Aversa ed Acerra, mentre i campioni con concentrazioni inferiori (dell'ordine dei 5-14 ng TEQ/kg), ma superiori agli standard di qualità, sono per lo più rinvenuti poco a sud est nell'area tra Acerra e Marigliano;
- le concentrazioni dei campioni ricadenti in aree prossime alle zone ASI, superino solo in 4 casi il valore di 2 ng TEQ/kg mantenendosi comunque in tre campioni su quattro al di sotto dello scostamento del 20% ammesso dalla normativa per gli standard di qualità (2,4 ng TEQ/kg); di questi, 3 si trovano in prossimità dell'area ASI di Avellino e 1 in quella di Salerno;
- dei 16 campioni prelevati da differenti aree i 4 valori più elevati, che superano gli standard di qualità, sono così distribuiti: due campioni, il 239 e 240, nell'Alveo di Camaldoli (Canale Quarto), uno il 226 nel Lago Astroni e quello con concentrazione più elevata, il n. 221 (con 7,44 ng TEQ/kg), poco a nord dell'ASI Matese nell'alveo del f./torrente Torano che si riversa nel Volturno.

Ragionando in termini di qualità del dato ed affidabilità dei risultati, è interessante notare come i valori del rapporto *Lower/Upper bound* (L/U) nel caso dei 26 (18+4+4) campioni, che presentano a vario titolo concentrazioni superiori ai valori di riferimento, oscillino in 24 casi su 26 tra 0,9 ed 1 [cfr. *Tabella 8.6*] a testimo-

nianza di un elevato grado di rappresentatività del dato. Per quanto riguarda invece i due campioni 234 e 226, provenienti rispettivamente dalla zona ASI di Avellino e dal Lago Astroni, è importante sottolineare come questi risultino invece caratterizzati da valori del rapporto L/U pari a 0,08 il primo e 0,5 il secondo con evidente indicazione del preponderante contributo virtuale dei congeneri *non detectet* sulla concentrazione finale (nell'assunzione di n.d.=LOQ) e conseguente incertezze sul loro grado di rappresentatività per la probabile sovrastima del risultato finale.

Tabella 8.10: confronto dei risultati analitici sui sedimenti con i limiti normativi (n.d.=LOQ)

<u>Matrice:</u> Sedimento	Area	ID Progressivo	Parere ICRAM 2004 ⁶ PCDD/PCDF_ WHO98+DL- PCB_WHO98 15 ngTE/ Kg +10%	D.M. 56/09 ⁷ PCCD/PCDF_ ITEF+DL- PCB_WHO05 2 ngTE/ Kg+ 20%
Bacino/Area				
Regi Lagni	Agnena - Mass. Chiarella	201	3,54	3,10
	Regi Lagni-Cancello	202	2,06	1,73
	Regi Lagni-Fusaro Farro	203	38,37	28,49
	Regi Lagni - San Martino	204	73,08	62,86
	Regi lagni - Mass. La Pietra	205	26,18	19,52
	Regi Lagni-Ponte Bonito	206	17,14	14,07
	Regi Lagni-Ponte dei cani	207	5,19	4,33
	Regi Lagni-Mass. Ventrone	208	9,43	7,84
	Regi Lagni-Ponte delle tavole	209	114,48	75,38
	Lagno Campagna-Crocella	210	5,77	5,86
	Lagno Pizzoponto-Mass. Schiavone	211	8,89	8,46
	Lagno Pizzoponto-Mass. Schiavone	212	15,12	14,46
	Moiano Mass. Chiale	220	1,82	1,57
	Marcianise P.te Carbonara	228	54,13	45,50
	Caivano P. te Epitaffio	229	69,99	56,86
	Caivano Omo Morto	246	136,83	88,10
	Acerra P.te Villanova	247	11,59	9,75
	Succivo Loc. Mass. Fusariello	248	25,90	18,54
	Acerra Loc. Ponte dei cani	249	6,28	5,34
	Cavone Arena-Scagliara	251	1,73	1,49
Regi Lagni-Ponte Bonito	252	16,19	13,41	
Aree ASI	ASI SALERNO	213	1,45	1,24
	ASI SALERNO	214	1,34	1,15
	ASI SALERNO	230	1,11	0,97
	ASI SALERNO	231	1,21	1,06
	ASI SALERNO	232	1,89	1,63

continua

⁶ "proposta di valori chimici di intervento per sedimenti di aree fortemente antropizzate con particolare riferimento al canale Regi Lagni ricadente nel sito di bonifica di Interesse Nazionale del Litorale Domizio Flegreo e Agro Aversano".

⁷ "standard di qualità dei sedimenti nei corpi idrici marino-costieri e di transizione".

Tabella 8.10: confronto dei risultati analitici sui sedimenti con i limiti normativi (n.d.=LOQ)

Matrice: Sedimento	Area	ID Progressivo	Parere ICRAM 2004⁶ PCDD/PCDF_ WHO98+DL- PCB_WHO98 15 ngTE/ Kg +10%	D.M. 56/09⁷ PCCD/PCDF_ ITEF+DL- PCB_WHO05 2 ngTE/ Kg+ 20%
Bacino/Area				
Aree ASI	ASI SALERNO	254	2,29	2,03
	ASI AVELLINO	215	2,45	2,11
	ASI AVELLINO	234	6,19	5,92
	ASI AVELLINO	235	2,46	2,24
	ASI Calitri	216	1,35	1,19
	ASI Calitri	236	1,32	1,15
	ASI Teano	238	1,73	1,50
	Asi Battipaglia	250	1,30	1,13
	Asi Battipaglia	242	1,56	1,37
	Asi Battipaglia	243	2,11	1,84
	Asi Battipaglia	244	1,16	1,02
	Asi S. Mango sul Calore	245	1,13	0,99
Altre Aree (Zone a valori relati- vamente elevati in assenza di pressioni antropiche significa- tive)	Fiume Tammaro	217	1,56	1,42
	Fiume Tammaro	237	1,82	1,59
	Calore Irpino	218	1,40	1,23
	Isclero	219	1,98	1,63
	Torano	221	8,98	7,44
	Isclero	253	2,34	1,79
	Volturno	222	1,76	1,54
	Volturno	223	1,41	1,22
	Savone	224	2,00	1,73
	Canali Quarto/Alveo di Camaldoli	225	1,46	1,26
	Canali Quarto/Alveo di Camaldoli	239	2,99	2,74
	Canali Quarto/Alveo di Camaldoli	240	3,19	2,98
	Lago Astroni	226	2,30	2,09
	Rialto	227	1,30	1,14
	Rialto	241	2,12	1,94
Comune Prata di Principato Ultra	233	1,39	1,24	

8.3.5 CONSIDERAZIONI IN FUNZIONE DEI TEF E DEL VALORE DEL N.D.

Per verificare se l'uso di Fattori di Tossicità Equivalenti (TEF) diversi (WHO98, WHO05 e I) implicasse significative variazioni in termini di TEQ, sono state calcolate le tossicità totali utilizzando i tre fattori.

Allo stesso modo, per verificare la variazione dei TEQ al variare dei valori associati ai n.d. (*non detected*), sono state calcolate le tossicità totali nelle tre condizioni relative al "limite superiore" ponendo n.d.=LOQ (*upper bound*), "limite inferiore" ponendo n.d.=0 (*lower bound*) e "valore intermedio" con n.d.=0,5 LOQ (*medium bound*). Nella *Tabella 8.11* per la sommatoria di PCDD+PCDF+DL-PCB è calcolato il numero di campioni per ogni classe di concentrazione individuata, in funzione dei

valori di TEF utilizzati (WHO98, WHO05 e I + WHO05) e del valore di n.d. qualora sia stata rilevata una concentrazione inferiore al limite di rilevabilità.

Si osserva che l'utilizzo dei differenti fattori di TEF e dei differenti valori impiegati in caso di n.d. non determina sostanziali differenze nelle classi più alte (>2 ng TEQ/kg); viceversa come atteso, ha un peso significativo per le classi di concentrazione inferiori a 2 ng TEQ/kg.

8.3.6 ANALISI CAMPIONI DI APPROFONDIMENTO NEI CANALI REGI LAGNI

Entrando nel merito dell'analisi dei risultati sui 21 campioni di approfondimento nei canali Regi Lagni dall'analisi delle *Tabelle 8.7, 8.8, 8.9 e 8.10* risulta evidente come le concentrazioni siano sensibilmente maggiori rispetto alle altre due aree, tanto nel caso di PCDD/PCDF quanto nel caso dei DL-PCB.

Dei 21 campioni, 12 costituiscono la ripetizione di campionamenti nei punti ove erano state riscontrate concentrazioni di PCDD+PCDF+DL-PCB (somma) superiori a **6 ngWHO98-TEQ/kg** nel corso della prima campagna d'indagine, mentre 9 costituiscono nuovi punti d'indagine.

La *Figura 8.4* (Regi Lagni) mostra l'ubicazione dei campioni (punti nuovi e coppie di campioni ripetuti), le classi di concentrazione in termini di tossicità equivalente Σ PCDD+PCDF+DL-PCB (ngWHO98/kg n.d.=LOQ) e il contributo percentuale di PCDD+PCDF e DL-PCB alla tossicità totale in ognuno dei 21 campioni.

Nella *Tabella 8.12* viene riportato il confronto tra i valori dei campioni ripetuti nelle campagne fase 1 e 2 (ngWHO98-TEQ/kg, n.d.=LOQ).

Analizzando i valori di concentrazione equivalente dal confronto delle due campagne si notano due trend differenti: un primo gruppo di 5 campioni mostrano concentrazioni in crescita nel 2008 (nella tabella evidenziati in grassetto), mentre per gli altri 7 una generale diminuzione che risulta particolarmente significativa in due casi (campioni 206 e 251).

Tale osservazione risulta evidente anche nella rappresentazione grafica riportata in *Figura 8.10* dove per uno stesso punto di campionamento l'asse delle ascisse riportata i valori registrati nel 2008 e le ordinate quelli del 2004; la linea nera continua rappresenta la retta corrispondente al caso in cui i due valori fossero risultati uguali nelle due differenti campagne. Dal grafico a dispersione si nota chiaramente come i 12 campioni si dispongano in 5 casi al di sotto di tale linea, indicando valori di concentrazione più elevati nel 2008 e in 7 casi al di sopra con valori invece più alti nella campagna 2004-05.

Nell'interpretazione di questa apparente diversità di risultati risulta utile richiamare alcuni concetti fondamentali:

- la presenza e la formazione dei sedimenti nei corsi d'acqua è conseguenza di fenomeni dinamici di erosione/trasporto/deposizione e che, pertanto, i risultati di differenti osservazioni potrebbero essere indicativi di fenomeni episodici, legati a fatti locali e non necessariamente di una situazione persistente di inquinamento;
- la presenza delle diossine nelle acque superficiali è connessa alle particelle in sospensione che possono derivare o da immissione di scarichi o da fenomeni erosivi dei suoli e/o dei sedimenti di fondo e/o di sponda connessi al ciclo di erosione/trasporto/deposizione del corso d'acqua, o da fenomeni di *fall out* atmosferico;

- le diossine, a causa della loro bassissima solubilità (tra $2,00 \times 10^{-03}$ e $7,40 \times 10^{-08}$ mg/l, banca dati ISS/ISPELS maggio 2009), in acqua non tendono a migrare in profondità, ma trovano un'ottima via di diffusione una volta adsorbite sulle particelle minerali ed organiche presenti in sospensione risultando quindi facilmente trasportabili dai fiumi e rendendo di fatto possibile la contaminazione di luoghi anche lontani dalle sorgenti di contaminazione;
- a differenza di quanto detto al punto precedente, si è osservato che i risultati analitici dei campioni di suolo sono rappresentativi, in relazione ai valori più significativi, di fenomeni "locali" con estensione limitata. Tanto è vero che, coerentemente a questa considerazione, la massima concentrazione delle diossine e dei furani nel suolo è stata riscontrata corrispondere alle zone più intensamente antropizzate della regione, mentre le aree a minore concentrazione sono rappresentate dalle aree boschive, nelle quali le pressioni antropiche, sia legali che illegali, sono meno diffuse o assenti [cfr. *Capitolo 4*].

In definitiva quindi un sedimento di un corso d'acqua, con alti livelli di contaminazione, può essere rappresentativo:

- sia di un fenomeno "locale", connesso ad esempio all'immissione di uno scarico (negli scarichi sono presenti anche i solidi sospesi e spesso lo scarico non ne prevede alcun trattamento);
- sia di un fenomeno più ampio alla scala di parti più o meno estese del bacino idrografico di appartenenza, (a seconda che si tratti di un punto più o meno vicino alla foce) connesso sia al ciclo di erosione/trasporto/sedimentazione del corso d'acqua che alla particolare mobilità di contaminanti come le diossine facilmente trasportabili una volta adsorbite sulle particelle minerali ed organiche presenti in sospensione.

Nel caso dei Regi Lagni, tale quadro interpretativo è complicato ulteriormente dalla entità degli scarichi che possono rappresentare, in condizioni normali di deflusso, la quasi totalità della portata fluente [*Secondo Rapporto sullo Stato dell'Ambiente della Provincia di Napoli* pp. 139-142, 2003].

In virtù di queste considerazioni nella trattazione del dato (e soprattutto per il confronto dei valori di ri-campionamento) si è ritenuto utile ragionare oltre che in termini di valori totali di concentrazioni equivalenti, fortemente influenzati come visto da differenti fattori, anche in termini di valutazioni di tipo più strettamente descrittivo-qualitative, analizzando i singoli profili delle famiglie di composti e i contributi dei singoli congeneri alle concentrazioni analitiche totali di ogni campione.

La distribuzione dei singoli congeneri in un campione può di fatto fornire indicazioni circa la sorgente della contaminazione e aiutare a discriminare quale congenere contribuisce in maniera principale alla tossicità.

A tale scopo si è ritenuto opportuno analizzare il dato in funzione delle sole concentrazioni analitiche determinate (ng/Kg s.s., n.d.= 0).

In *Figura 8.11* e *Figura 8.12* sono presentati i grafici relativi al confronto tra profili di famiglie di PCDDs e PCDFs sul totale dei 12 campioni ripetuti tra il 2004 e il 2008 e per ogni singolo campione; i valori sono in termini di concentrazioni analitiche (ng/kg s.s.) e laddove il tenore del singolo congenere è risultato minore del LOQ si è assunto il valore 0.

Per quanto riguarda i PCDD/PCDF, dall'analisi della *Figura 8.11* si nota come nell'ultima campagna di indagine si registrino aumenti contenuti del contributo delle penta, esa ed epta-diossine e dei tetra-furani ed incrementi più significativi dei penta, esa ed epta furani a scapito della presenza delle octa diossine e octa-furani.

Tale quadro complessivo risulta evidente anche in *Figura 8.12* dove vengono confrontati i profili per famiglie di composti delle 12 coppie di campioni ripetuti tra il 2004 e il 2008, in particolare, si nota come l'incremento generale del contributo delle penta, esa ed epta diossine/furani a scapito delle octa diossine/furani risulti più marcato nei campioni del 2008 che presentano trend in crescita della concentrazione totale equivalente (WHO98-TEQ) rispetto a quelli del 2004 (203-204-209-212); viceversa per i campioni che hanno presentato diminuzioni delle concentrazioni equivalenti riscontrate si nota un generale aumento del contributo della octa diossina e una diminuzione di quello del octa furano mentre le penta, esa ed epta diossine/furani rimangono pressoché invariate (201-205-206-207-208). Per i campioni 211 e 210 si osservano profili praticamente uguali ai 2 rispettivi campioni della campagna precedente, così come si nota una spiccata similitudine di profilo anche per alcuni gruppi di campioni quali il 205-206-207-208 e il 203-204-212.

Nella *Figura 8.13* infine viene evidenziato come i congeneri più diffusi sono quelli a maggior grado di clorazione; come si nota, i contributi degli octo-clorurati e epta-clorurati rappresentano largamente la quota principale rispetto ai congeneri tetra, penta- ed esa-clorurati passando dal 100% nel campione 201 a circa il 70% nei campioni 203, 212 e 220.

Il quadro riepilogativo dei contributi percentuali dei gruppi omologhi, riferiti sia alla concentrazione analitica che alla tossicità totale calcolate come sommatoria delle due classi di composti, è riportato in *Tabella 8.13*. Per quanto riguarda le concentrazioni analitiche, il calcolo è stato fatto sul totale sia dei 22 campioni che per i soli 12 punti ripetuti, come si vede, i numeri variano di pochissimo e la tetracloro e pentacloro diossina, i congeneri ai quali viene riconosciuta il grado di tossicità maggiore, contribuiscono con valori di molto inferiori all'1% del totale; ragionando invece in termini di tossicità equivalente, si nota come il maggior contributo alla tossicità totale di PCDD/PCDF sia dato da PeCDF (42,5%), seguito da HxCDF (23,7%) e PeCDD (11,9%).

Per quanto riguarda i DL-PCB, in *Figura 8.14* e *Figura 8.15* sono presentati i grafici relativi al confronto tra i profili dei 12 congeneri calcolati come incidenze percentuali sulle concentrazioni analitiche totali (ng/kg s.s.) dei 12 campioni ripetuti tra il 2004 e il 2008 e per ogni singolo campione.

Dall'analisi della *Figura 8.14* si nota come, per quanto riguarda i DL-PCB, i risultati delle due campagne di campionamento mostrino profili molto simili tra loro. Tale dato risulta confermato anche dall'analisi della *Figura 8.15* dove vengono confrontati i profili per congeneri delle 12 coppie di campioni ripetuti tra il 2004 e il 2008, che fornisce le seguenti indicazioni:

- una pressoché totale similitudine di profili per ogni coppia di campioni ad esclusione dei campioni 251 e 210 che presentano variazioni più significative; solo nel caso del campione 251 a tale variazione fa riscontro un sensibile aumento della concentrazione equivalente totale rispetto all'omologo del 2004 (DL-PCB: 251 => 24,9; 73 => 0,5 ngWHO98-TEQ/kg),
- una spiccata similitudine di profilo anche per alcuni gruppi di campioni del 2008 quali, il 204-206-207-208-211-212, il 203-205-209 e il 201-251.

Il quadro riepilogativo dei contributi percentuali dei diversi congeneri di DL-PCB, riferiti sia alla concentrazione analitica che alla tossicità totale calcolate come sommatoria dei 12 composti, è riportato in *Tabella 8.14*. In termini di concentrazioni

analitiche, il calcolo è stato fatto sul totale sia dei 22 campioni che per i soli 12 punti ripetuti, come si vede, i DL-PCB con i valori medi totali maggiori sono il PCB 118 [2,3',4,4',5-Pentaclorobifenile] e, in subordine, i PCB 156 [2,3,3',4,4',5-Esaclorobifenile], PCB 167 [2,3',4,4',5,5'-Hesaclorobifenile] e PCB 105 [2,3,3',4,4'-Pentaclorobifenile]: la somma di questi quattro composti rappresenta circa l'88% del totale dei PCB. I congeneri meno abbondanti risultano il PCB 169 [3,3',4,4',5,5'-Esaclorobifenile], il PCB 81 [3,4,4',5-Tetraclorobifenile] e il PCB 126 [3,3',4,4',5-Pentaclorobifenile], con concentrazioni inferiori allo 0,2%. Ragionando invece in termini di tossicità equivalente, si nota come il maggior contributo (45,1%) alla tossicità totale dei DL-PCB è dovuto al PCB 126 [3,3',4,4',5-Pentaclorobifenile], benché esso sia presente con una concentrazione pari a 0,16% del totale e in subordine al PCB 156 [2,3,3',4,4',5-Esaclorobifenile] con il 32,5%.

Nella *Tabella 8.15* per tutti e 21 i campioni viene riportato il contributo della somma di PCDD+PCDF e dei DL-PCB rispetto alla tossicità totale calcolata come sommatoria delle tre classi di composti utilizzando i WHO98-TEF e assumendo n.d.=LOQ

Dall'analisi della tabella si osserva che, sebbene il contributo percentuale medio di PCDD/PCDF e DL-PCB alla tossicità totale risulti perfettamente paritario (50%), nell'ambito dei 21 punti di campionamento si distinguono 2 gruppi di campioni: uno (246, 247, 205, 208 e 209) con valori di tossicità totale di picco e prevalenza dei DL-PCB, con percentuali tra il 70 e il 55% ed uno (212, 201, 251, 203, 204) con tossicità totale più contenuta e netta prevalenza dei PCDD/PCDF con contributi tra l'87 e il 65%.

La distribuzione geografica del contributo alla tossicità totale di PCDD+PCDF e DL-PCB dei 22 campioni prelevati nei canali Regi Lagni è mostrata nella *Figura 8.4*, evidenziando come, all'interno del bacino Lagni, i rapporti fra le tre famiglie di contaminanti restino per la maggior parte dei campioni sostanzialmente paritari ad eccezione di 5-6 punti (201, 251, 210, 212 e 220).

Tabella 8.11: TE PCDD+PCDF+DL-PCB calcolati in funzione di differenti TEF e valori n.d.

Numero di campioni per classi di concentrazione	Regi Lagni (PCDD+PCDF+DL-PCB)								
	WHO98-TEF			WHO05-TEF			I-TEF+WHO98-TEF		
	[n.d.= LOQ]	[n.d.= 0,5LOQ]	[n.d.= 0]	[n.d.= LOQ]	[n.d.= 0,5LOQ]	[n.d.= 0]	[n.d.= LOQ]	[n.d.= 0,5LOQ]	[n.d.= 0]
>15 ng/TEQ/kg	11	10	10	8	8	8	8	8	8
2-15 ng/TEQ/kg	9	8	7	11	9	9	10	9	9
1-2 ng/TEQ/kg	1	3	2	2	4	1	3	4	1
≤1 ng/TEQ/kg	0	0	2	0	0	3	0	0	3
	Aree ASI (PCDD+PCDF+DL-PCB)								
>15 ng/TEQ/kg	0	0	0	0	0	0	0	0	0
2-15 ng/TEQ/kg	5	3	0	4	2	0	4	1	0
1-2 ng/TEQ/kg	12	3	3	13	4	3	11	4	3
≤1 ng/TEQ/kg	0	11	14	0	11	14	2	12	14
	Altre Aree (PCDD+PCDF+DL-PCB)								
>15 ng/TEQ/kg	0	0	0	0	0	0	0	0	0
2-15 ng/TEQ/kg	6	3	2	4	3	2	4	3	2
1-2 ng/TEQ/kg	10	6	4	12	5	1	12	4	3
≤1 ng/TEQ/kg	0	7	10	0	8	13	0	9	11

Tabella 8.12: Canali Regi Lagni, confronto valori campioni ripetuti campagna fase 1 e 2 (ngWHO98-TEQ/kg, n.d.=LOQ)

ID Fase 1	Totale PCDDs + PCDFs + CoPCBs ngWHO98-TEQ/kg	ID Fase 2	Totale PCDDs + PCDFs + CoPCBs ngWHO98-TEQ/kg	Area	Bacino
70	8,9	201	3,54	Agna - Mass. Chiarella	Regi Lagni
73	36,7	251	1,73	Cavone Arena - Scagliara	Regi Lagni
81	14,1	203	38,37	Regi Lagni - Fusaro Farro	Regi Lagni
88	36,4	204	73,08	Regi Lagni - San Martino	Regi Lagni
89	66,5	205	26,18	Regi Lagni - Mass. La Pietra	Regi Lagni
90	71,7	206	17,14	Regi Lagni - Ponte Bonito	Regi Lagni
131	9,9	207	5,19	Regi Lagni - Ponte dei cani	Regi Lagni
132	18,2	208	9,43	Regi Lagni - Mass. Ventrone	Regi Lagni
133	49,6	209	114,48	Regi Lagni - Ponte delle tavole	Regi Lagni
119	9,4	210	5,77	Lagno Campagna - Crocella	Regi Lagni
122	6,6	211	8,89	Lagno Pizzoponto - Mass. Schiavone	Regi Lagni
124	8,2	212	15,12	Lagno Pizzoponto - Mass. Schiavone	Regi Lagni

Tabella 8.13: Regi Lagni, confronto contributi di ogni famiglia di PCDD/PCDF su totale campioni e campioni ripetuti sia per concentrazione analitica che per TEQ

Famiglie PCDD/PCDF	Contributo % 2008 totale 22 campioni (ng/kg s.s., n.d.=0)	Contributo % 2008 12 campioni (ng/kg s.s., n.d.=0)	Contributo % 2004 12 campioni (ng/kg s.s., n.d.=0)	Contributo % 2008 totale 22 campioni (WHO98-TEQ, n.d.=LOQ)
TCDD	0,1	0,1	0,05	4,6
PeCDD	0,4	0,5	0,2	11,9
HxCDD	2,2	2,4	1,2	6,1
HpCDD	9,3	9,5	8,1	2,5
OCDD	49,6	50,5	61,4	0,1
TCDF	2,2	1,6	1,1	5,8
PeCDF	5,2	4,7	1,7	42,5
HxCDF	8,8	9,0	3,6	23,7
HpCDF	10,6	10,4	6,4	2,8
OCDF	11,6	11,3	16,2	0,03
S PCDD+PCDF	100	100	100	100

Tabella 8.14: Regi Lagni, confronto contributi di ogni congenere di DL-PCB su totale campioni e campioni ripetuti sia per concentrazione analitica che per TEQ

Congeneri DL-PCB	Contributo % 2008 totale 22 campioni (ng/kg s.s., n.d.=0)	Contributo % 2008 12 campioni (ng/kg s.s., n.d.=0)	Contributo % 2004 12 campioni (ng/kg s.s., n.d.=0)	Contributo % 2008 totale 22 campioni (WHO98-TEQ, n.d.=LOQ)
PCB81	0,04	0,04	0,3	0,01
PCB77	1,01	1,02	1,0	0,3
PCB123	1,77	1,61	0,5	0,5
PCB118	44,58	44,08	46,7	12,3
PCB114	0,61	0,67	0,6	0,8
PCB105	9,68	10,11	10,7	2,7
PCB126	0,16	0,15	0,1	45,1
PCB167	10,74	10,40	9,8	0,3
PCB156	23,62	23,71	23,7	32,5
PCB157	2,47	2,34	2,6	3,4
PCB169	0,02	0,02	0,2	0,7
PCB189	5,30	5,84	3,8	1,5
Σ DL-PCB_i	100	100	100	100

Tabella 8. 15: Regi Lagni, contributo percentuale di PCDD/PCDF e DL-PCB alla tossicità totale

ID	252	206	251	204	205	248	203	228	229	209	246	211	247	208	207	249	210	212	202	220	201	tot	
Campione																							
Σ PCDD/PCDF																							
WHO98	47	52	70	69	44	44	64	46	61	44	32	69	39	43	57	62	81	87	56	85	86	50	50
DL-PCB																							
WHO98	53	48	30	31	56	56	36	54	39	56	68	31	61	57	43	38	19	13	44	15	14	14	50
Σ PCDD/PCDF+																							
DL-PCB WHO98	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100

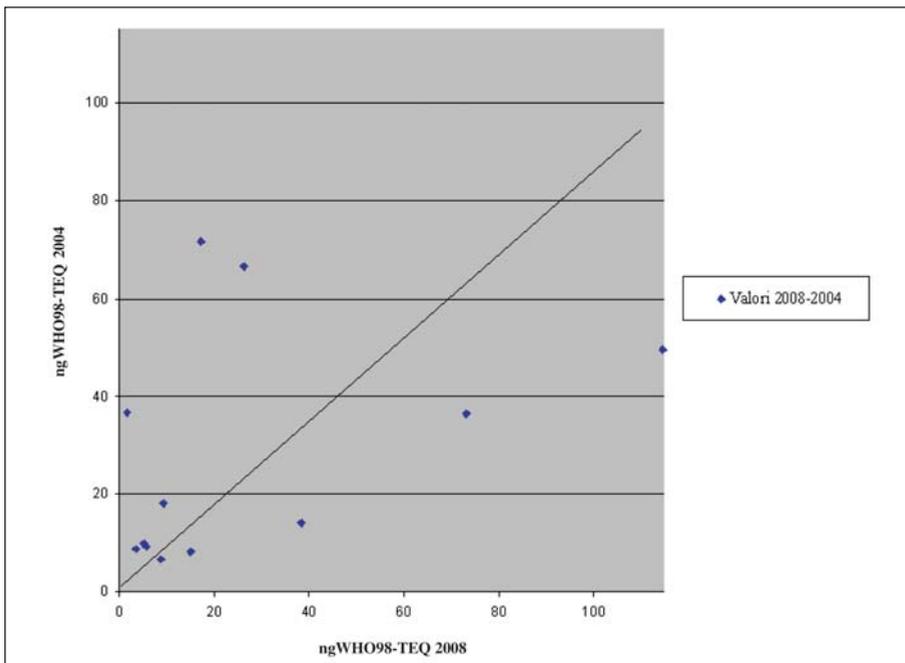


Figura 8.10: Diagramma a dispersione per confronto valori PCDD+PCDF+DL-PCB campioni ripetuti fase 1 e 2

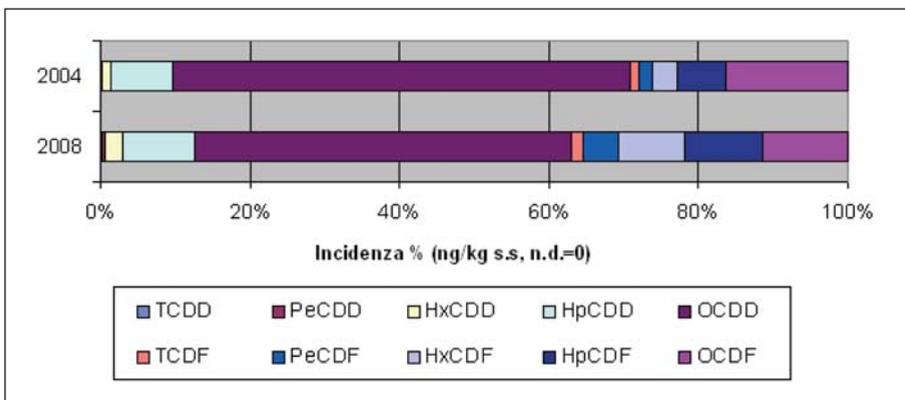


Figura 8.11: Regi Lagni, confronto profili famiglie PCDDs e PCDF su totale 12 campioni ripetuti 2004-2008

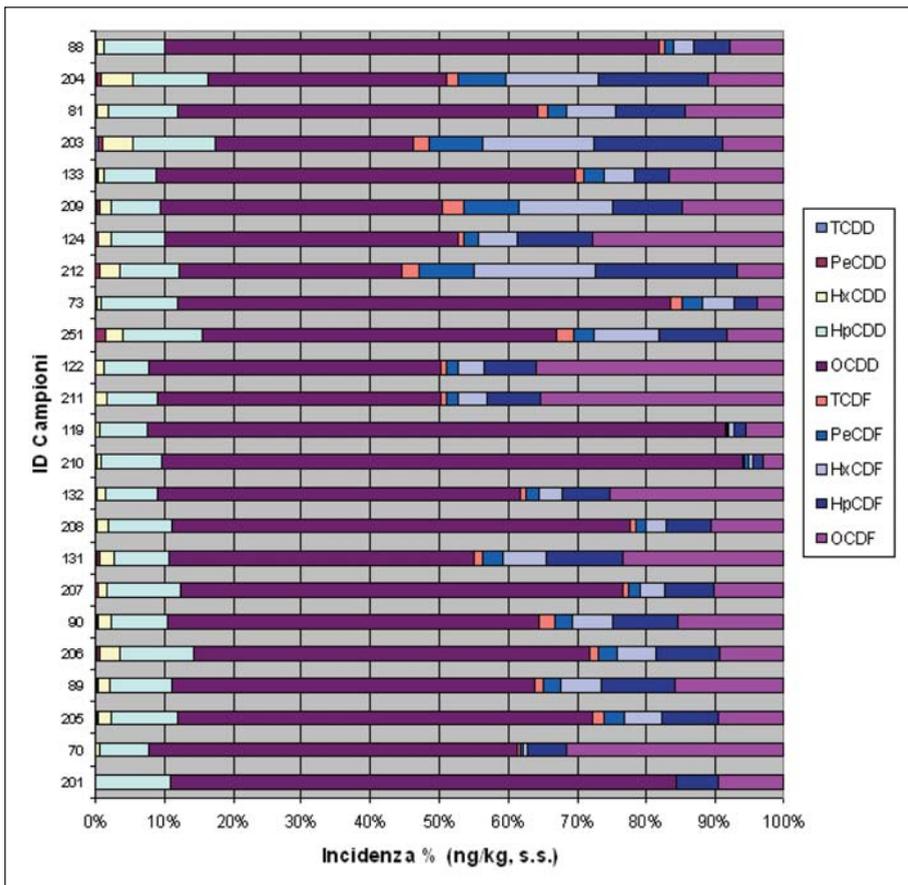


Figura 8.12: Regi Lagni, confronto profili famiglie PCDDs e PCDF per coppie di campioni ripetuti 2004-2008

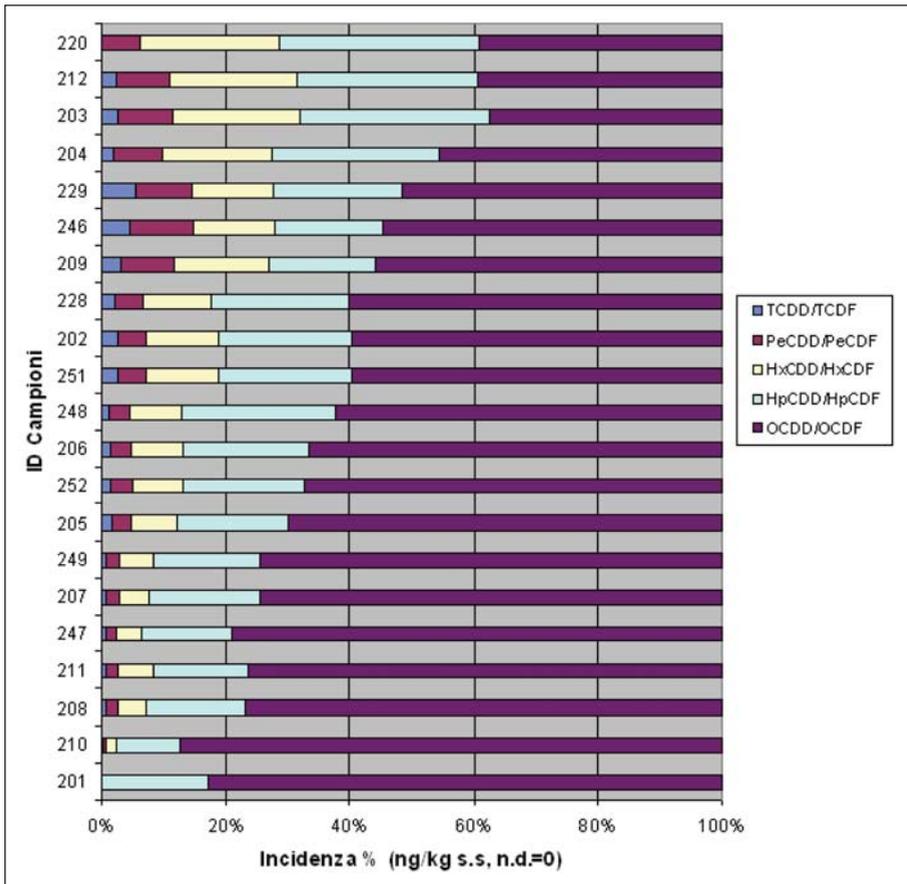


Figura 8.13: Regi Lagni, profili per grado di clorazione di PCDD/PCDF per i 21 campioni 2008

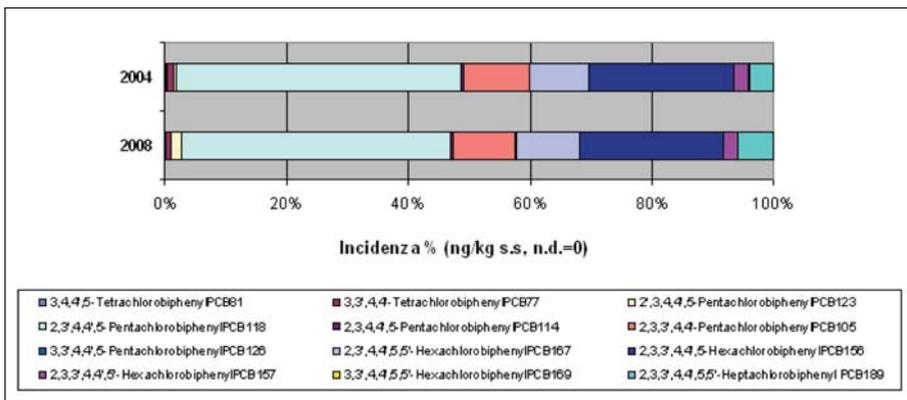


Figura 8.14: Regi Lagni, confronto profili DL-PCB su totale 12 campioni ripetuti 2004-2008

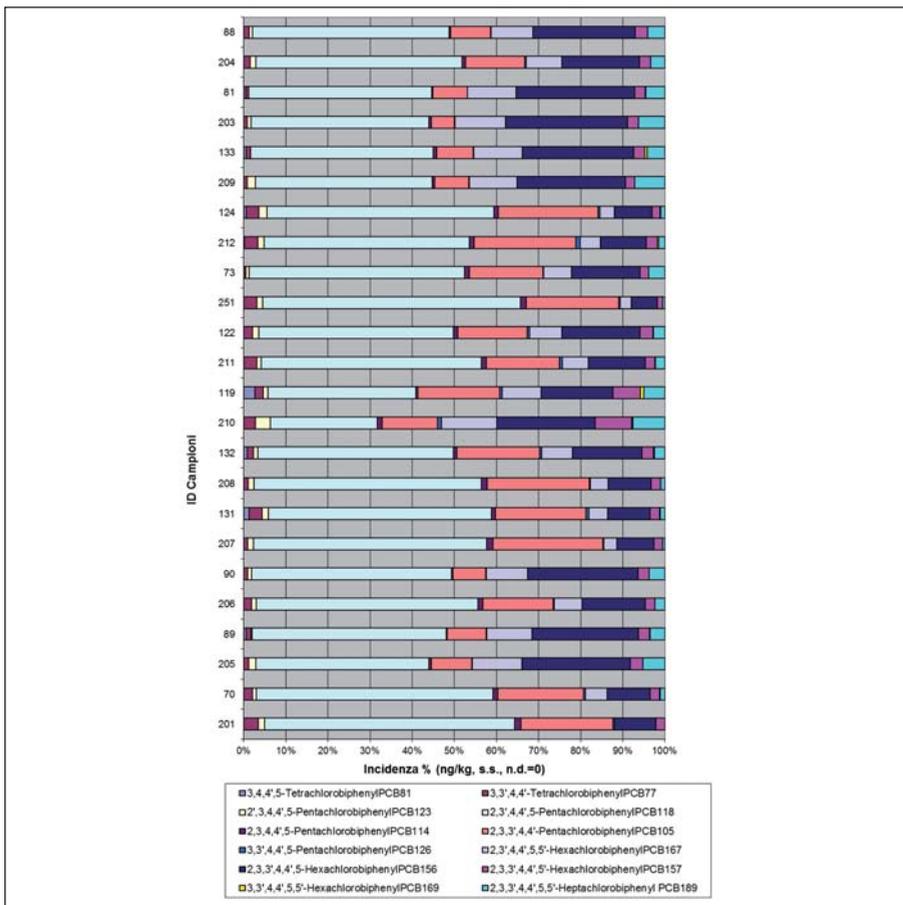


Figura 8.15: Regi Lagni, confronto profili famiglie DL-PCB per coppie di campioni ripetuti 2004-2008

8.3.7 ANALISI CAMPIONI DI APPROFONDIMENTO NELLE VICINANZE DI AREE ASI

Entrando nel merito dell'analisi dei risultati sui 17 campioni relativi alle aree in prossimità di zone ASI dalle *Tablelle 8.7, 8.8, 8.9 e 8.10* risulta evidente come le concentrazioni presentano valori decisamente inferiori rispetto ai Lagni, tanto nel caso di PCDD/PCDF quanto nel caso dei DL-PCB.

Dei 17 campioni, 5 costituiscono la ripetizione di campionamenti nei punti ove erano state riscontrate concentrazioni di PCDD+PCDF+DL-PCB (somma) superiori al valore di 2 ngWHO98-TEQ/kg o comunque concentrazioni "anomale" rispetto al panorama circostante, nel corso della prima campagna d'indagine, mentre 12 costituiscono nuovi punti d'indagine.

La *Figura 8.5* (Aree ASI) mostra l'ubicazione dei campioni (nuovi e coppie di ripetuti), le concentrazioni in termini di tossicità equivalente \sum PCDD+PCDF+DL-PCB (ng ITEQ+WHO05-TEQ/kg n.d.=LOQ) e il contributo percentuale di PCDD+PCDF e DL-PCB alla tossicità totale in ognuno dei 17 campioni.

Nella *Tabella 8.16* viene riportato il confronto tra i valori dei campioni ripetuti nelle campagne fase 1 e 2 (ngWHO98-TEQ/kg, n.d.=LOQ).

Analizzando i valori di tossicità equivalente dal confronto delle due campagne, si nota una netta diminuzione (circa un decimo) per i due campioni (213 e 214) prelevati in prossimità dell'ASI di Salerno e l'abbattimento di circa un terzo per il campione dell'ASI di Battipaglia (250), i restanti 2 campioni relativi all'ASI Avellino e all'ASI Calitri (215 e 216) mostrano concentrazioni pressoché identiche alla precedente campagna.

Anche in questo caso si è cercato quindi di analizzare il dato anche in termini di distribuzione delle singole famiglie di composti (o congeneri) all'interno di ogni singolo o gruppo di campioni e vedere come variano i contributi percentuali alle concentrazioni totali nell'intento di capire se dal confronto dei singoli profili (in particolar modo per i campioni ripetuti) si fosse in grado di ottenere indicazioni circa la potenziale sorgente di contaminazione e aiutare a discriminare quale congenere contribuisca in maniera principale alla tossicità.

Analogamente a quanto fatto per i Regi Lagni, si è ritenuto opportuno analizzare il dato in funzione delle sole concentrazioni analitiche determinate e laddove il tenore del singolo congenere è risultato minore del LOQ si è assunto il valore 0 (ng/Kg s.s., n.d.= 0).

In *Figura 8.16* e *Figura 8.17* vengono presentati i grafici relativi al confronto tra profili di famiglie di PCDDs e PCDFs sul totale dei 5 campioni ripetuti tra il 2004 e il 2008 e i profili di tutti e 17 i campioni raggruppati per le diverse aree ASI.

Per quanto riguarda i PCDD/PCDF, analizzando la *Figura 8.16* si osserva come per tutti e dieci i campioni il contributo principale sia costituito dalle octa ed epta diossine con incidenze percentuali che variano dal 100% (214) al 75-80% (18) e il restante contributo è costituito dalle cinque famiglie di furani; in generale si nota comunque la scarsa corrispondenza di profili tra le coppie di campioni ripetuti nelle due differenti campagne ad esclusione di una certa similitudine tra i campioni 215 e 28 che presentano per altro identici valori di tossicità equivalente [*Tabella 8.16*].

Tale quadro complessivo risulta confermato anche in *Figura 8.17* dove vengono riportati i profili per famiglie di composti dei 17 campioni raggruppati per aree di riferimento, dall'esame della figura si osserva che:

- per ogni profilo il contributo preponderante è costituito dalle epta e octa diossine seguito dagli epta e octa furani e, più in generale, che i congeneri più diffusi risultano essere quelli a maggior grado di clorazione; come si nota, i contributi degli octo-clorurati e epta-clorurati rappresentano largamente la quota principale risultando il 100% in diversi campioni;
- ad esclusione dell'area ASI di Avellino, anche all'interno di ogni gruppo di campioni per area d'influenza, è presente una certa variabilità dei singoli profili.

Il quadro riepilogativo dei contributi percentuali dei gruppi omologhi di composti, riferiti alla concentrazione analitica è riportato in *Tabella 8.17* il calcolo è stato fatto per ogni gruppo di campioni ricadenti nelle medesime aree e sul contributo medio totale: come si nota, i numeri variano di poco e la tetracloro e pentacloro diossina, i congeneri con il grado di tossicità maggiore, risultano praticamente assenti.

Per quanto riguarda i DL-PCB, in *Figura 8.18* e *Figura 8.19* vengono presentati i grafici relativi al confronto tra i profili dei 12 congeneri calcolati come incidenze percentuali sulle concentrazioni analitiche totali (ng/kg s.s. n.d.=LOQ) dei 5 campioni ripetuti tra il 2004 e il 2008 e per tutti e 17 i campioni.

Dall'analisi della *Figura 8. 18* si nota come, per quanto riguarda i DL-PCB, i risultati delle due campagne di campionamento mostrino profili abbastanza simili tra loro ad esclusione dei campioni 216 e 18 che presentano invece marcate differenze (il campione 216 è costituito da solo PCB118).

Nella *Figura 8. 19* dove vengono riportati i profili per congeneri di tutti i campioni raggruppati per aree ASI di riferimento, si osserva quanto segue

- per 2 campioni dell'area ASI di Battipaglia (il 243 e il 244) e un campione dell'area ASI di Salerno (il 230) i 12 congeneri risultano essere tutti *non detected*;
- ad esclusione dell'area ASI di Avellino, risulta una sostanziale differenza di profilo anche all'interno dei campioni ricadenti sotto la stessa area ASI;
- il contributo percentuale è costituito principalmente dai congeneri PCB118, PCB105 e PCB156.

Il quadro riepilogativo dei contributi percentuali dei diversi congeneri di DL-PCB, riferiti alla concentrazione analitica calcolata come sommatoria dei 12 composti, è riportato in *Tabella 8. 18*. Il calcolo è stato fatto per ogni gruppo di campioni ricadenti in differenti aree e sul contributo medio totale: come si vede, i DL-PCB con i valori medi totali maggiori sono il PCB 118 (2,3',4,4',5-Pentaclorobifenile) e, in subordine, i PCB 105 (2,3,3',4,4'-Pentaclorobifenile) i PCB 156 (2,3,3',4,4',5-Esaclorobifenile); la somma di questi tre composti rappresenta circa l'90% del totale dei PCB. Due congeneri risultano assenti, il PCB 169 (3,3',4,4',5,5'-Esaclorobifenile) e il PCB 81 (3,4,4',5-Tetraclorobifenile), e tra quelli meno abbondanti ritroviamo il PCB 126 (3,3',4,4',5-Pentaclorobifenile), con concentrazioni pari al 0,2%. Nella *Tabella 8. 19* per tutti e 21 i campioni viene riportato il contributo della somma di PCDD/PCDF e DL-PCB rispetto alla tossicità totale calcolata come sommatoria delle tre classi di composti utilizzando i WHO98-TEF e assumendo n.d.=LOQ

Dall'analisi della tabella si osserva come il contributo percentuale medio alla tossicità totale di diossine e furani sia nettamente predominante nei confronti dei DL-PCB con incidenze percentuali dell'85-89%

La distribuzione geografica del contributo alla tossicità totale di PCDD+PCDF e DL-PCB dei 17 campioni prelevati nelle vicinanze delle aree ASI è mostrata nella *Figura 8. 5*, evidenziando come il contributo pressoché totale derivi da diossine e furani.

Tabella 8. 16: Aree ASI, confronto valori campioni ripetuti campagna fase 1 e 2 (ngWHO98-TEQ/kg, n.d.=LOQ).

ID Fase 1	Totale PCDDs + PCDFs + CoPCBs ngWHO98-TEQ/kg	ID Fase 2	Totale PCDDs + PCDFs + CoPCBs ngWHO98-TEQ/kg	Area	Bacino
151	11,7	213	1,45	ASI Salerno	Fuorni
163	12,3	214	1,34	ASI Salerno	Picentino
28	2,2	215	2,20	ASI Avellino	Sabato
18	1,4	216	1,35	ASI Calitri	Ofanto
186	3,7	250	1,30	ASI Battipaglia	Tuscolano Olevano

Tabella 8. 18: Aree ASI confronto contributi di ogni congenere di DL-PCB su totale campioni per area (concentrazione analitica)

Congeneri DL-PCB (ng/kg s.s., n.d.=0)	Contributo % ASI Salerno	Contributo % ASI Avellino	Contributo % ASI Battipaglia	Contributo % ASI Calitri	Contributo % ASI Teano	Contributo % S.M.Calore	Contributo % TOTALE
PCB81	0	0	0	0	0	0	0
PCB77	1,4	2,2	2,1	0	0	0	1,6
PCB123	1,5	1,2	1,2	0	0	0	1,2
PCB118	53,2	55,9	58,3	100	62	60	56,1
PCB114	1,0	1,4	1,2	0	0	0	1,1
PCB105	22,5	24,6	29,3	0	24	26	23,5
PCB126	0,3	0,3	0	0	0	0	0,2
PCB167	4,2	2,7	0	0	0	0	3,0
PCB156	11,8	8,6	6,1	0	12	11	10,0
PCB157	2,4	2,1	1,7	0	2	2	2,2
PCB169	0,0	0,0	0	0	0	0	0,0
PCB189	1,6	0,9	0	0	0	0	1,1
Σ DL-PCB	100	100	100	100	100	100	100

Tabella 8. 19: Aree ASI, contributo percentuale delle PCDD/PCDF e DL-PCB alla tossicità totale

ID Campione	ASI Salerno										ASI Avellino				ASI Battipaglia				ASI Calitri		Teano S.M. Calore		tot
	213	214	230	231	232	254	215	234	235	250	242	243	244	216	236	238	245	245	245				
Σ PCDD/PCDF WHO98	86	87	89	89	83	75	89	93	84	87	89	89	89	88	89	87	88	87	88	88			
DL-PCB WHO98	14	13	11	11	17	25	11	7	16	13	11	11	11	12	11	13	12	11	13	12			
Σ PCDD/PCDF+DL-PCB WHO98	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100			

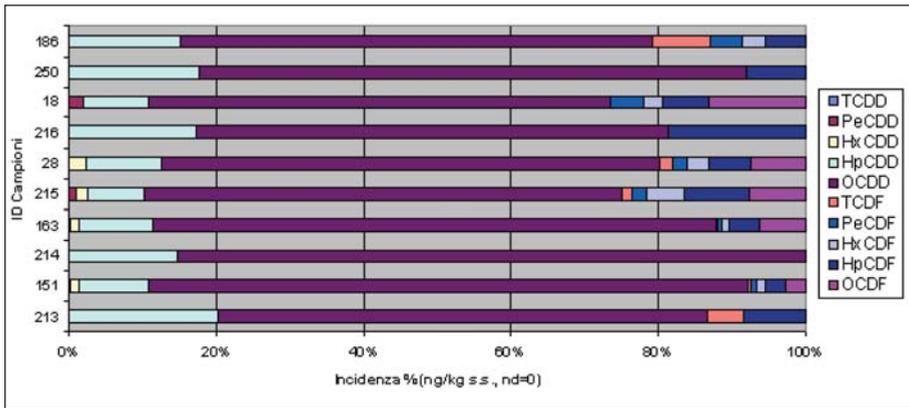


Figura 8.16: Aree ASI, confronto profili famiglie PCDDs e PCDF per coppie di campioni ripetuti

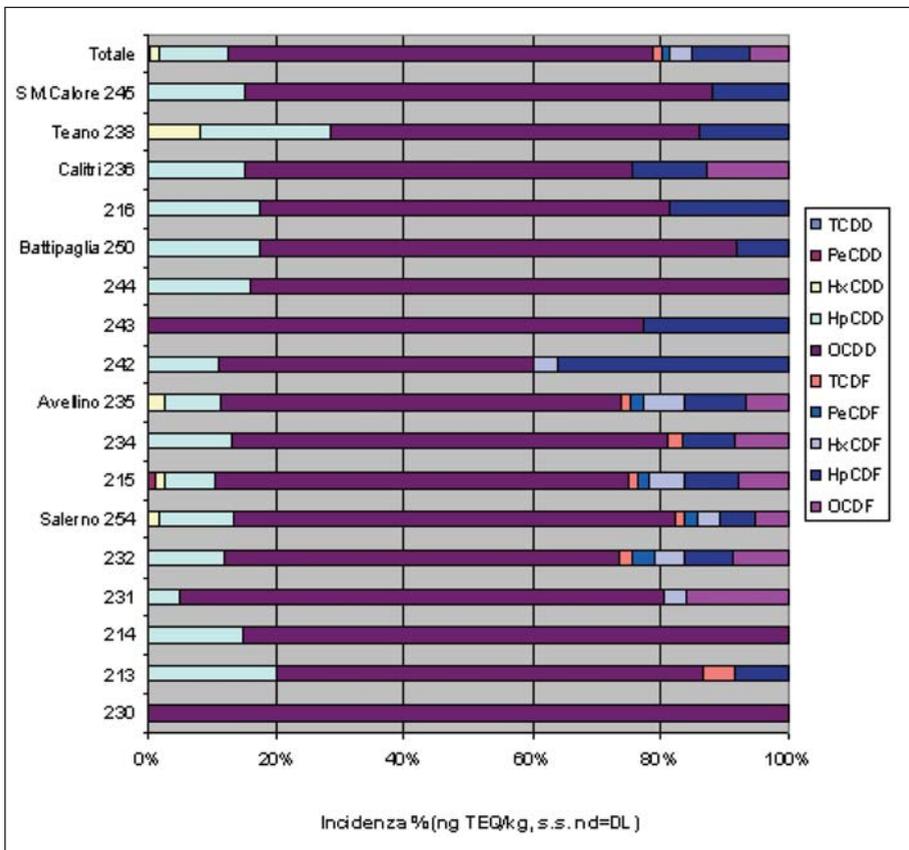


Figura 8.17: Aree ASI, profili famiglie PCDDs e PCDF per campioni 2008 raggruppati per ASI di riferimento

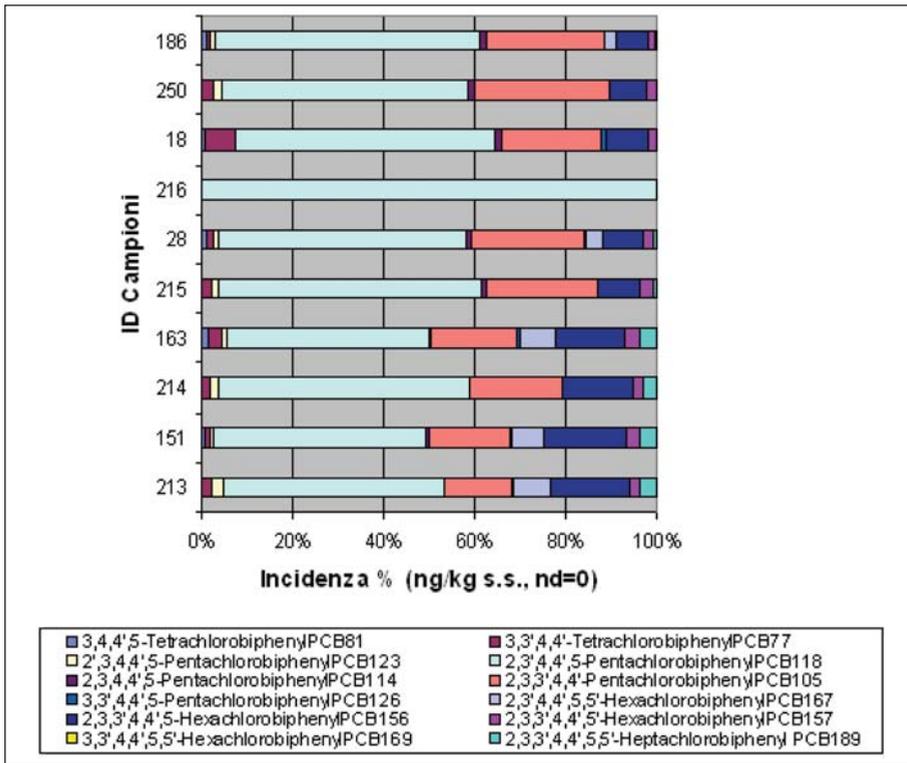


Figura 8.18: Aree ASI, confronto profili famiglie DL-PCB per coppie di campioni ripetuti 2004-2008

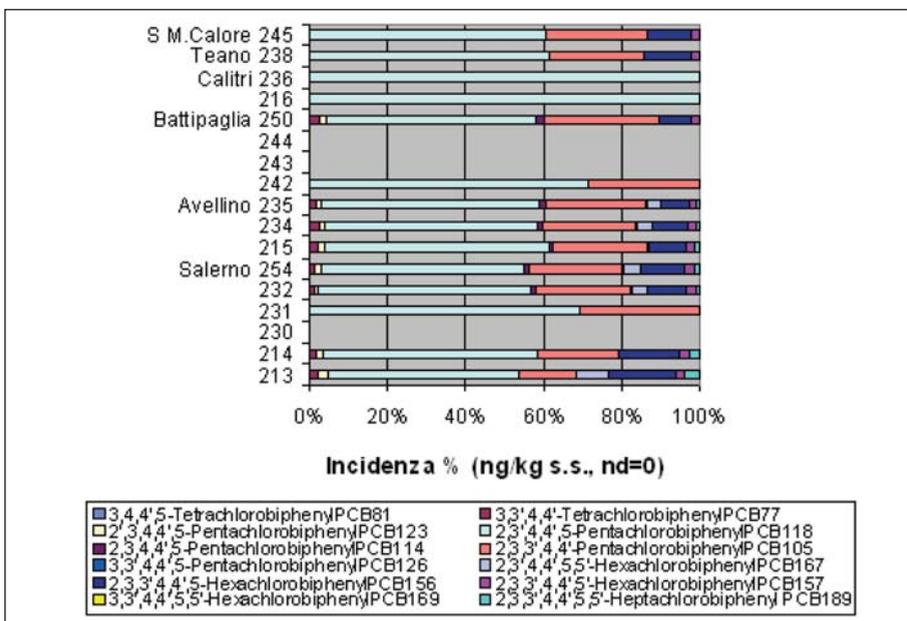


Figura 8.19: Aree ASI, profili congeneri DL-PCB per campioni

8.3.8 ANALISI CAMPIONI DI APPROFONDIMENTO IN ALTRE AREE

Un terzo gruppo di 16 campioni costituiscono un approfondimento d'indagine in aree nelle quali nella precedente campagna sono state riscontrate concentrazioni "localmente anomale" rispetto al panorama circostante o a zone dove, pur in assenza di pressioni antropiche manifeste, si sono riscontrati valori "regionalmente" anomali [§ 8.1]; dalle *Tabelle 8.7, 8.8, 8.9 e 8.10* risulta evidente come le concentrazioni di questi campioni presentano valori decisamente inferiori rispetto ai Lagni, tanto nel caso di PCDD/PCDF quanto nel caso dei DL-PCB.

Dei 16 campioni, 11 costituiscono la ripetizione di campionamenti in medesimi punti della precedente campagna e 5 costituiscono nuovi punti d'indagine.

La *Figura 8.6* (Altre Aree) mostra l'ubicazione dei campioni (nuovi e coppie di ripetuti), le concentrazioni in termini di tossicità equivalente \sum PCDD+PCDF+DL-PCB (ng I-TEF+WHO05/kg n.d.=LOQ) e il contributo percentuale di PCDD+PCDF e DL-PCB alla tossicità totale in ognuno dei 16 campioni.

Nella *Tabella 8.20* viene riportato il confronto tra i valori dei campioni ripetuti nelle campagne fase 1 e 2 (ngWHO98-TEQ/kg, n.d.=LOQ).

Analizzando i valori di tossicità equivalente dal confronto delle due campagne, si nota una generale diminuzione o similitudine di concentrazioni equivalenti fatta eccezione per il campione 221 (Comune di Piedimonte Matese) che mostra invece un incremento significativo con un valore pari a 8,98 ngWHO98-TEQ/kg a fronte dei 2 ngWHO98-TEQ/kg registrati nel 2004.

Tale osservazione risulta evidente anche nella rappresentazione grafica ad istogrammi riportata in *Figura 8.20*.

Di seguito si ripropone quindi, lo stesso approccio di trattazione del dato in termini di confronto dei profili e distribuzioni dei singoli congeneri nei campioni, nell'intento di ottenere indicazioni utili nel comprendere se le concentrazioni attuali siano conseguenza di processi di contaminazione ancora attivi o dovuti a sorgenti di diversa natura.

In *Figura 8.21* viene presentato il grafico relativo al confronto tra profili di famiglie di PCDDs e PCDFs per le 11 coppie di campioni ripetuti tra il 2004 e il 2008, i valori sono in termini di concentrazioni analitiche (ng/kg s.s.) e laddove il tenore del singolo congenere è risultato minore del LOQ si è assunto il valore 0.

Per quanto riguarda i PCDD/PCDF, dall'analisi della *Figura 8.21* si osserva che

- i profili di ogni coppia di campioni sono generalmente differenti, in alcuni casi tale differenza è più marcata come nel caso delle coppie di campioni 222/110, 224/96, 227/168, 253/50 e 223/108 dove si registra un considerevole incremento del contributo percentuale della octadiossina a spese delle famiglie di furani, in particolare l'octa-furano;
- due sole coppie la 225/117 e la 226/195, presentano profili molto simili e due abbastanza simili la 219/48 e la 221/84;
- una generale diversità di profilo anche nell'ambito dei soli campioni del 2008.

Nella *Figura 8.22* infine viene evidenziato come i congeneri più diffusi siano quelli a maggior grado di clorazione; come si nota, i contributi degli octo-clorurati e epta-clorurati rappresentano largamente la quota principale rispetto ai congeneri tetra-, penta- ed esa-clorurati passando dal 100% nei campioni 227, 233, 225, 222, 218 e 224 a circa il 65% nel campione 241.

Il quadro riepilogativo dei contributi percentuali dei gruppi omologhi, riferiti alla concentrazione analitica totale calcolata come sommatoria delle tre classi di composti, è riportato in *Tabella 8.21*. Il calcolo è stato fatto sul totale sia dei 16 campioni che per i soli 11 punti ripetuti, come si vede, i numeri variano di pochissimo e la tetracloro e pentacloro diossina, i congeneri ai quali viene riconosciuta il grado di tossicità maggiore, sono praticamente assenti.

Per quanto riguarda i DL-PCB, in *Figura 8.23* si riporta il grafico relativo al confronto tra i profili dei 12 congeneri calcolati come incidenze percentuali sulle concentrazioni analitiche totali (ng/kg s.s.) delle 11 coppie di campioni ripetuti tra il 2004 e il 2008.

Dall'analisi della *Figura 8.23* si nota come, per quanto riguarda i DL-PCB, i risultati delle due campagne di campionamento mostrino profili in maggioranza abbastanza simili tra loro ad eccezione dei campioni 217 e 227 nei quali i 12 congeneri sono risultati tutti *non detected* e delle coppie 218/41, 222/110 e 226/195; anche nell'ambito dei soli campioni del 2008 è riscontrabile una generale assimilabilità di profilo.

Il quadro riepilogativo dei contributi percentuali dei diversi congeneri di DL-PCB, riferiti alla concentrazione analitica totale calcolata come sommatoria dei 12 composti, è riportato in *Tabella 8.22*. In termini di concentrazioni analitiche, il calcolo è stato fatto sul totale sia dei 16 campioni che per i soli 11 punti ripetuti, come si vede, i DL-PCB con i valori medi totali maggiori sono il PCB 118 (2,3',4,4',5-Pentaclorobifenile) e, in subordine, i PCB 105 (2,3,3',4,4'-Pentaclorobifenile) e i PCB 156 (2,3,3',4,4',5-Esaclorobifenile): la somma di questi tre composti rappresenta circa l'88% del totale dei PCB. I congeneri meno abbondanti risultano il PCB 169 (3,3',4,4',5,5'-Esaclorobifenile), il PCB 81 (3,4,4',5-Tetraclorobifenile) e il PCB 126 (3,3',4,4',5-Pentaclorobifenile), con concentrazioni inferiori allo 0,3%.

Nella *Tabella 8.23* per tutti e 16 i campioni viene riportato il contributo della somma di PCDD/PCDF e DL-PCB rispetto alla tossicità totale calcolata come sommatoria delle tre classi di composti utilizzando i WHO98-TEF e assumendo n.d.=LOQ

Dall'analisi della tabella si osserva che il contributo percentuale medio di PCDD/PCDF alla tossicità totale sia nettamente predominante nei confronti dei DL-PCB con incidenze percentuali del 70-90%.

Nei campioni 221, 239 e 240 che presentano valori di tossicità totale più elevati, si registrano incrementi di incidenza dei DL-PCB, con percentuali che si portano anche sul 40%.

La distribuzione geografica del contributo alla tossicità totale di PCDD+PCDF e DL-PCB dei 16 campioni prelevati nelle diverse aree è mostrata nella *Figura 8.6* (Altre Aree), evidenziando come il contributo principale derivi da diossine e furani.

Tabella 8.20: Altre Aree, confronto valori campioni ripetuti campagna fase 1 e 2 (ngWHO98-TEQ/kg, n.d.=LOQ).

ID Fase 1	Totale PCDDs + PCDFs + CoPCBs ngWHO98-TEQ/kg	ID Fase 2	Totale PCDDs + PCDFs + CoPCBs ngWHO98-TEQ/kg	Area	Bacino
62	2,3	217	1,56	Fiume Tammaro	Tammaro
41	1,9	218	1,40	Zona a valori relativamente elevati in assenza di pressioni antropiche significative	Calore Irpino
48	2,9	219	1,98	Zona a valori relativamente elevati in assenza di pressioni antropiche significative	Isclero
84	2,0	221	8,98	Zona a valori relativamente elevati in assenza di pressioni antropiche significative	Torano
50	2,1	253	2,34	Zona a valori relativamente elevati in assenza di pressioni antropiche significative	Isclero
110	1,1	222	1,76	Zona a valori relativamente elevati in assenza di pressioni antropiche significative	Volturno
108	2,1	223	1,41	Zona a valori relativamente elevati in assenza di pressioni antropiche significative	Volturno
96	1,5	224	2,00	Calvi Risorta/S. Felice	Savone
117	2,5	225	1,46	Canali Quarto/Alveo di Camaldoli	Alveo Camaldoli
195	1,7	226	2,30	Lago Astroni	Lago Astroni
168	1,6	227	1,30	Battipaglia	Rialto

Tabella 8.21: Altre Aree confronto contributi di ogni famiglia di PCDD/PCDF su totale campioni e campioni ripetuti sia per concentrazione analitica che per TEQ.

Famiglie PCDD/PCDF [ng/kg s.s, n.d.=0]	Contributo % 2008 Tot. 16 campioni	Contributo % 2008 11 campioni	Contributo % 2004 11 campioni
TCDD	0	0	0
PeCDD	0,1	0,1	0,0
HxCDD	1,4	1,2	0,3
HpCDD	9,5	9,3	6,7
OCDD	74,5	76,6	77,7
TCDF	0,8	0,7	0,5
PeCDF	1,2	0,9	0,6
HxCDF	2,9	2,3	1,3
HpCDF	4,9	4,5	2,9
OCDF	4,8	4,3	10,0
Σ PCDD+PCDF	100	100	100

Tabella 8.22: Altre Aree confronto contributi di ogni congenere di DL-PCB su totale campioni e campioni ripetuti sia per concentrazione analitica che per TEQ.

Congeneri DL-PCB (ng/kg s.s, n.d.=0)	Contributo % 2008 Tot. 16 camp.	Contributo % 2008 11 camp.	Contributo % 2004 11 camp.
PCB81	0,03	0,03	0,7
PCB77	2,26	2,21	2,1
PCB123	1,21	1,15	0,8
PCB118	54,92	56,21	52,5
PCB114	1,14	1,15	1,1
PCB105	19,77	19,83	21,4
PCB126	0,22	0,16	0,3
PCB167	4,57	4,21	4,8
PCB156	12,17	11,68	12,3
PCB157	2,38	2,23	2,1
PCB169	0,02	0,01	0,1
PCB189	1,31	1,14	1,7
Σ DL-PCB	100	100	100

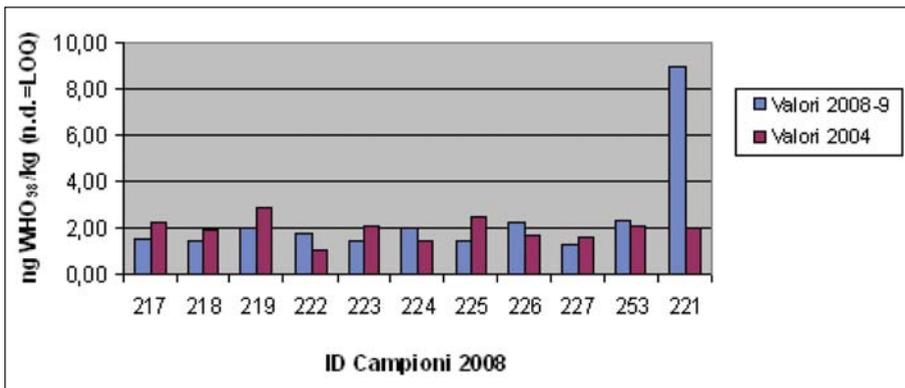


Figura 8.20: Altre Aree, confronto valori di tossicità equivalente per campioni ripetuti

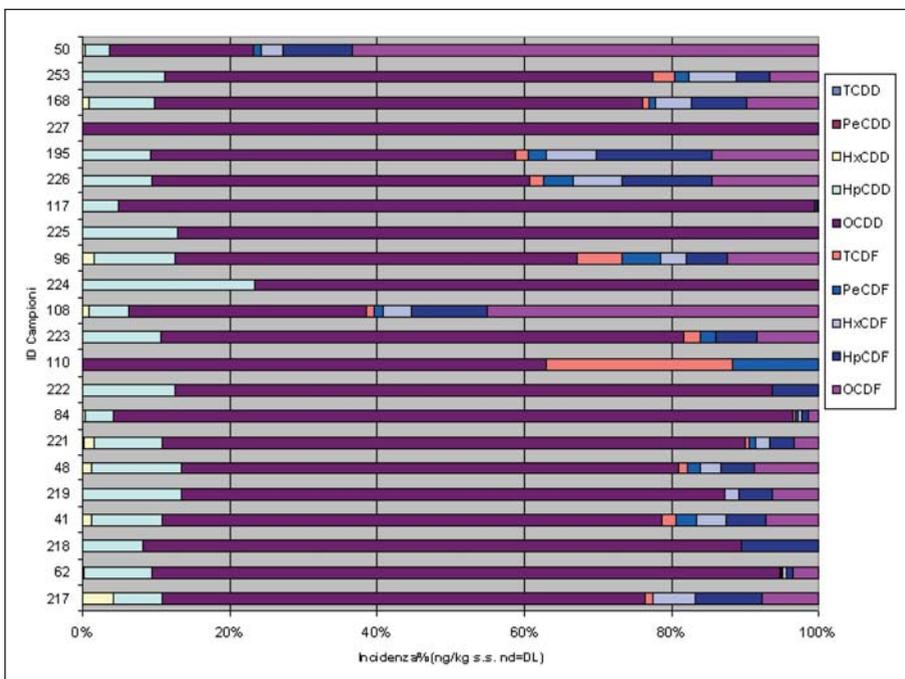


Figura 8.21: Altre Aree, confronto profili famiglie PCDDs e PCDF per coppie di campioni ripetuti 2004-2008

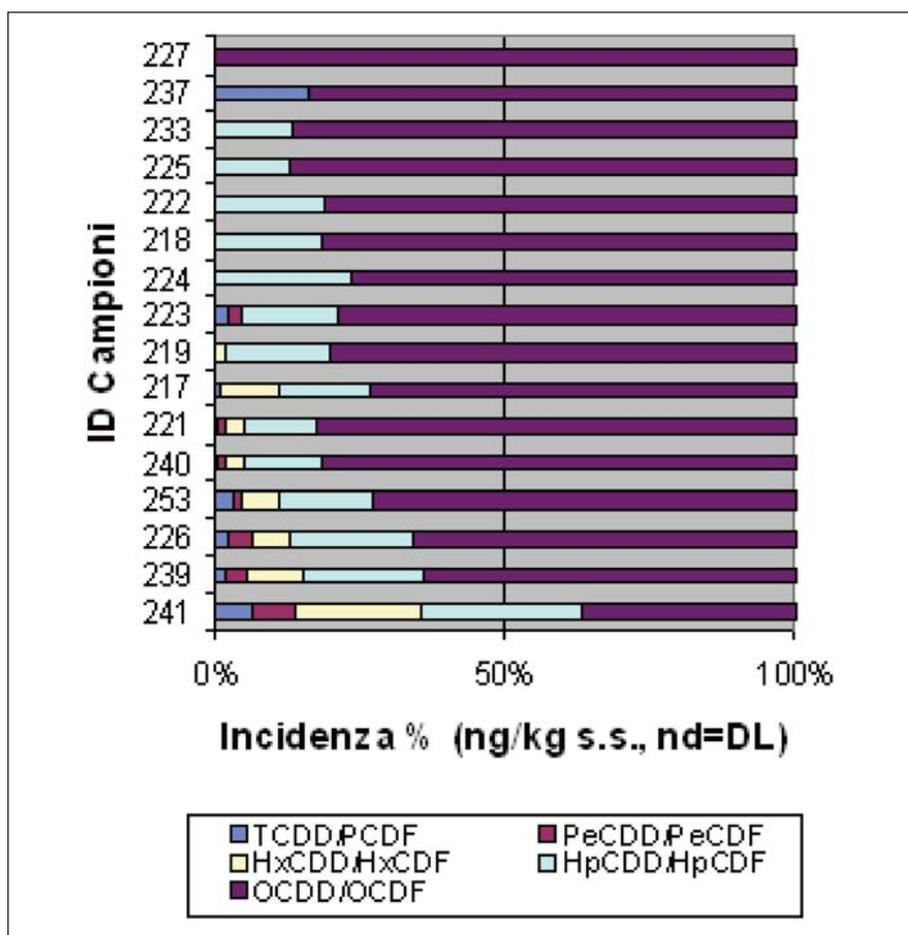


Figura 8.22: Altre Aree, profili per grado di clorazione di PCDD/PCDF per i 16 campioni 2008

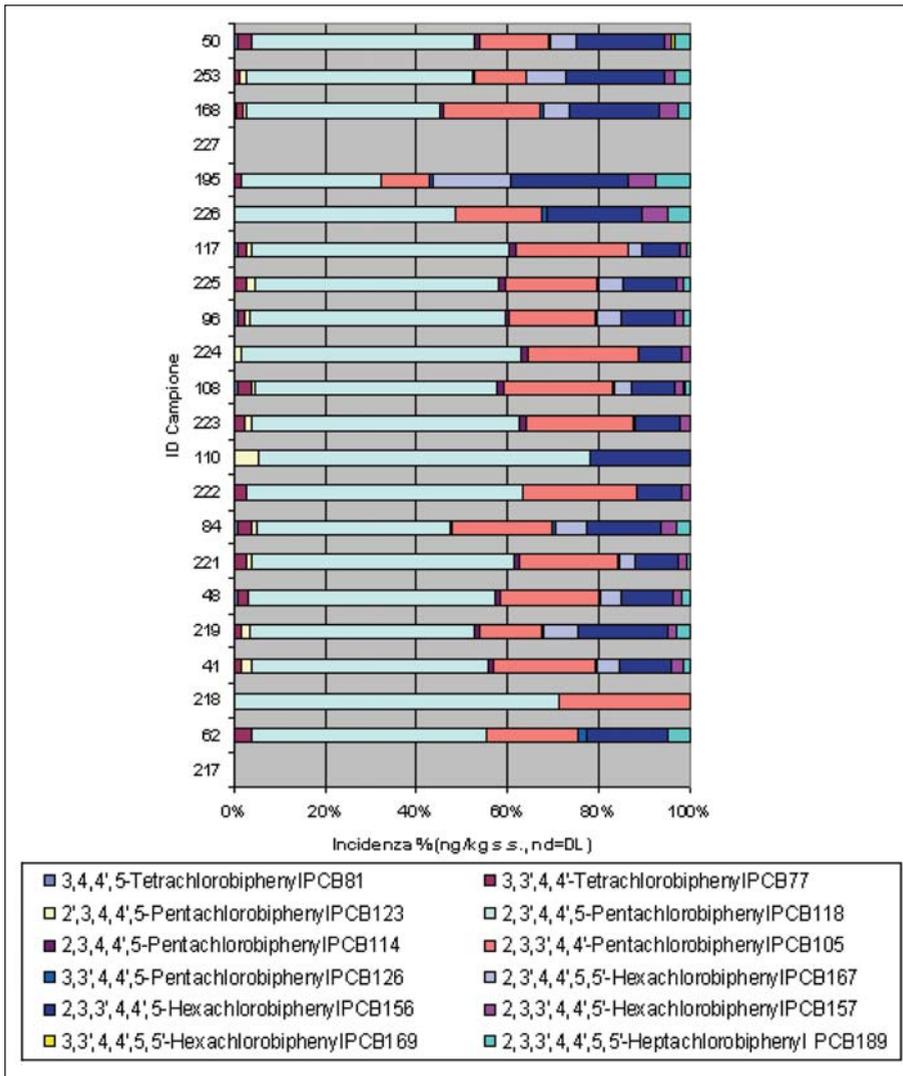


Figura 8.23: Altre Aree, confronto profili famiglie DL-PCB per coppie di campioni ripetuti 2004-2008

8.4 CONCLUSIONI

Il presente capitolo riassume i risultati della seconda fase della campagna d'indagine condotta sulla matrice sedimenti di alcuni corpi idrici interni presenti nel territorio della Regione Campania.

I risultati dei 54 campioni di sedimento analizzati hanno evidenziato che le concentrazioni di diossina espresse come TEQ sono comprese tra 0,49 e 50,38 ngWHO98-TEQ/kg, con un valore medio di 6,56.

I campioni che presentano largamente le concentrazioni più elevate provengono dai bacini idrografici dei Regi Lagni, mentre gli altri due gruppi di campioni relativi

alle zone in prossimità di alcune aree ASI e ad altre aree, più o meno vaste diversamente distribuite nella regione, mostrano valori sensibilmente inferiori.

Allo stesso modo anche le concentrazioni di DL-PCB presentano un'ampia distribuzione, con i valori più elevati riscontrati nei canali dei Regi Lagni e compresi tra 0,06 e 92,82 ngWHO98-TEQ/kg, ed un valore medio di 6,16, notevolmente superiori ai valori delle altre due zone prese in esame che presentano valori compresi tra 0,06 e 3,74 ngWHO98-TEQ/kg e media di circa 0,5.

Il confronto con i valori chimici di intervento proposti da ICRAM e con gli standard di qualità per i sedimenti di ambiente marino-costiero e di transizione previsti nel Decreto 14 aprile 2009, n. 56 ha evidenziato quanto segue:

- per i canali Regi Lagni il superamento dei valori d'intervento in 11 campioni e il superamento degli standard di qualità in 18 campioni,
- sia per le zone ASI che per le altre Aree nessun superamento dei valori d'intervento e n. 4 campioni che superano gli standard di qualità, pur mantenendosi in 3 casi su 8 al di sotto dello scostamento del 20% ammesso dalla normativa (2,4 ng TEQ/kg).

Per quanto riguarda i canali **Regi Lagni**, il confronto tra i 12 campioni ripetuti ha evidenziato che 5 campioni mostrano valori di tossicità equivalente (ngWHO/kg, n.d.=LOQ) in crescita nel 2008, mentre per gli altri 7 una generale diminuzione.

L'analisi dei profili delle famiglie di composti e i contributi dei singoli congeneri alle concentrazioni totali di ogni campione ha evidenziato che:

- per quanto riguarda le diossine e i furani i risultati delle due campagne di campionamento mostrano profili generalmente differenti tra loro;
- è presente una spiccata similitudine di profilo, relativamente a diossine e furani, anche per alcuni gruppi di campioni del 2008;
- nell'ultima campagna di indagine aumenti contenuti del contributo delle penta, esa ed epta-diossine e dei tetra-furani ed incrementi più significativi dei penta, esa ed epta furani a scapito della presenza delle octa diossine e octa-furani;
- in termini di concentrazioni analitiche, la tetracloro e pentacloro diossina, i congeneri con grado di tossicità maggiore, contribuiscono con valori di molto inferiori all'1% del totale; ragionando invece in termini di tossicità equivalente, si nota come il maggior contributo alla tossicità totale di PCDD/PCDF sia dato da PeCDF (42,5%), seguito da HxCDF (23,7%) e PeCDD (11,9%);
- per quanto riguarda i DL-PCB, i risultati delle due campagne di campionamento mostrano profili molto simili tra loro;
- in termini di concentrazioni analitiche, i congeneri di DL-PCB con i valori medi totali maggiori sono il PCB 118 (2,3',4,4',5-Pentaclorobifenile) e, in subordine, i PCB 156 (2,3,3',4,4',5-Esaclorobifenile), PCB 167 (2,3',4,4',5,5'-Hesaclorobifenile) e PCB 105 (2,3,3',4,4'-Pentaclorobifenile): la somma di questi quattro composti rappresenta circa l'88% del totale dei DL-PCB;
- in termini di tossicità equivalente, si nota come il maggior contributo (45,1%) alla tossicità totale dei DL-PCB è dovuto al PCB 126 (3,3',4,4',5-Pentaclorobifenile), benché esso sia presente con una concentrazione pari a 0,16% del totale e in subordine al PCB 156 (2,3,3',4,4',5-Esaclorobifenile) con il 32,5%;

Sulla base di quanto sopra, per quanto riguarda le concentrazioni di diossine e furani, il confronto dei profili dei campioni ripetuti, risultati in 10 casi su dodici differenti tra loro, lascia ipotizzare per i processi di contaminazione in atto componenti di differente origine, diversamente da quanto ipotizzabile per la contaminazione dei

DL-PCB che presentano contributi percentuali dei diversi congeneri del tutto simili tra loro.

Viceversa la similitudine di profilo presentata da alcuni gruppi di campioni della presente campagna sia per i PCDD/PCDF che per i DL-PCB, potrebbe essere riconducibile all'azione di sorgenti di contaminazione della stessa origine.

Per quanto riguarda le **Aree ASI**, dei 17 campioni prelevati, 5 costituiscono la ripetizione di campionamenti nei punti ove erano state riscontrate concentrazioni di PCDD+PCDF+DL-PCB (somma) superiori al valore di 2 ngWHO98-TEQ/kg o comunque concentrazioni "anomale"rispetto al panorama circostante, nel corso della prima campagna d'indagine, mentre 12 costituiscono nuovi punti d'indagine. Il confronto tra i valori dei campioni ripetuti nelle campagne fase 1 e 2 (ngWHO98-TEQ/kg, n.d.=LOG), si nota una netta diminuzione (circa un decimo) per i due campioni (213 e 214) prelevati in prossimità dell'ASI di Salerno e l'abbattimento di circa un terzo per il campione dell'ASI di Battipaglia (250), i restanti 2 campioni relativi all'ASI Avellino e all'ASI Calitri (215 e 216) mostrano concentrazioni pressoché identiche alla precedente campagna.

Analizzando il dato in termini di distribuzione delle singole famiglie di composti o congeneri all'interno di ogni singolo o gruppo di campioni, si osserva che:

- per quanto riguarda i PCDD/PCDF, in tutti e dieci i campioni il contributo principale è costituito dalle octa ed epta diossine;
- in generale si nota comunque la scarsa corrispondenza di profili tra le coppie di campioni ripetuti nelle due differenti campagne;
- ad esclusione dell'area ASI di Avellino, anche all'interno di ogni gruppo di campioni per area d'influenza, è presente una certa variabilità dei singoli profili;
- per quanto riguarda i DL-PCB, i risultati delle due campagne di campionamento mostrano profili abbastanza simili tra loro;
- ad esclusione dell'area ASI di Avellino, risulta una sostanziale differenza di profilo DL-PCB anche all'interno dei campioni 2008 ricadenti sotto la stessa area ASI;
- il contributo percentuale dei diversi congeneri di DL-PCB è costituito principalmente dai congeneri PCB118, PCB105 e PCB156 la somma di questi tre composti rappresenta circa l'90% del totale dei PCB. Due congeneri risultano assenti, il PCB 169 (3,3',4,4',5,5'-Esaclorobifenile) e il PCB 81 (3,4,4',5-Tetraclorobifenile), e tra quelli meno abbondanti ritroviamo il PCB 126 (3,3',4,4',5-Pentaclorobifenile), con concentrazioni pari al 0,2%;
- il contributo percentuale medio alla tossicità totale di diossine e furani è nettamente predominante nei confronti dei DL-PCB con incidenze percentuali dell'85-89%.

In virtù del limitato numero di campioni ripetuti e dei molteplici aspetti che concorrono al rinvenimento o meno di contaminazione da PCDD/PCDF e PCB nei sedimenti fluviali, non si è in grado di stabilire se l'abbattimento delle concentrazioni totali equivalenti registrato nella presente campagna, sia effettivamente associato ad una diminuita, o cessata, attività da parte delle relative sorgenti di contaminazione. D'altra parte anche l'analisi e il confronto dei profili dei campioni ripetuti ha evidenziato una sostanziale differenza per quanto riguarda PCDD/PCDF e una similitudine per i DL-PCB.

Dall'analisi dei profili dei campioni del 2008 ricadenti nella stessa area ASI d'influenza, si ricava che solo per quelli prelevati in prossimità dell'area di Avellino è riscontrata una certa similitudine di profilo sia per i PCDD/PCDF che per i DL-PCB,

diversamente da quanto accade per i restanti gruppi di campioni. Tale osservazione unitamente ai valori di tossicità equivalente registrati (mediamente più elevati per l'area di Avellino), sembrerebbe confermare l'ipotesi che le concentrazioni registrate in questi punti possano essere riconducibili all'azione di sorgenti di contaminazione provenienti dall'area industriale di Avellino; viceversa, per le altre aree prese in esame, non sembrerebbe essere verificata l'influenza della propria attività sulle concentrazioni registrate.

Un terzo gruppo di 16 campioni costituiscono un approfondimento d'indagine in aree che nella precedente campagna erano state riscontrate concentrazioni "localmente anomale" rispetto al panorama circostante o a zone dove, pur in assenza di pressioni antropiche manifeste, si sono riscontrati valori "regionalmente" anomali. Dei 16 campioni, 11 costituiscono la ripetizione di campionamenti in medesimi punti della precedente campagna e 5 costituiscono nuovi punti d'indagine.

Analizzando i valori di tossicità equivalente dal confronto delle due campagne, si nota una generale diminuzione o similitudine di concentrazioni equivalenti fatta eccezione per il campione 221 (Comune di Piedimonte Matese) che mostra invece un incremento significativo con un valore pari a 8,98 ngWHO98-TEQ/kg a fronte dei 2 ngWHO98-TEQ/kg registrati nel 2004.

In termini di profili e distribuzioni dei singoli congeneri si evidenzia che:

- per quanto riguarda i PCDD/PCDF, i profili di ogni coppia di campioni sono generalmente differenti;
- è presente una generale diversità di profilo anche nell'ambito dei soli campioni del 2008;
- i congeneri più diffusi sono quelli a maggior grado di clorazione;
- la tetracloro e pentacloro diossina, i congeneri ai quali viene riconosciuta il grado di tossicità maggiore, sono praticamente assenti;
- per quanto riguarda i DL-PCB, i risultati delle due campagne di campionamento mostrano profili in maggioranza abbastanza simili tra loro; anche nell'ambito dei soli campioni del 2008 è riscontrabile una generale assimilabilità di profilo;
- in termini di concentrazioni analitiche i contributi percentuali dei DL-PCB con i valori medi totali maggiori sono il PCB 118 (2,3',4,4',5-Pentaclorobifenile) e, in subordine, i PCB 105 (2,3,3',4,4-Pentaclorobifenile) e i PCB 156 (2,3,3',4,4',5-Esaclorobifenile); la somma di questi tre composti rappresenta circa l'88% del totale dei PCB;
- il contributo percentuale medio di PCDD/PCDF alla tossicità totale è nettamente predominante nei confronti dei DL-PCB con incidenze percentuali dell'70-90%.

In maniera analoga a quanto sottolineato per i precedenti gruppi di dati, anche in questo caso in considerazione del limitato numero di campioni ripetuti e soprattutto dei numerosi aspetti che governano i processi di contaminazione nei sedimenti fluviali, in particolar modo per quel che riguarda PCDD/PCDF e PCB, non si è in grado di stabilire se alla diminuzione o all'aumento delle concentrazioni totali equivalenti riscontrate sia effettivamente associato una differente intensità di attività da parte della stessa sorgente di contaminazione o se le concentrazioni riscontrate sono da attribuire a processi di contaminazione di differente origine.

Anche la trattazione del dato in termini di confronto dei profili dei campioni ripetuti e analisi delle distribuzioni dei singoli congeneri nei campioni, ha evidenziato una sostanziale difformità per quanto riguarda PCDD/PCDF e una moderata assimilabilità di profili per i DL-PCB, lasciando ipotizzare per i processi di contaminazione in atto contributi di differente origine.

RINGRAZIAMENTI

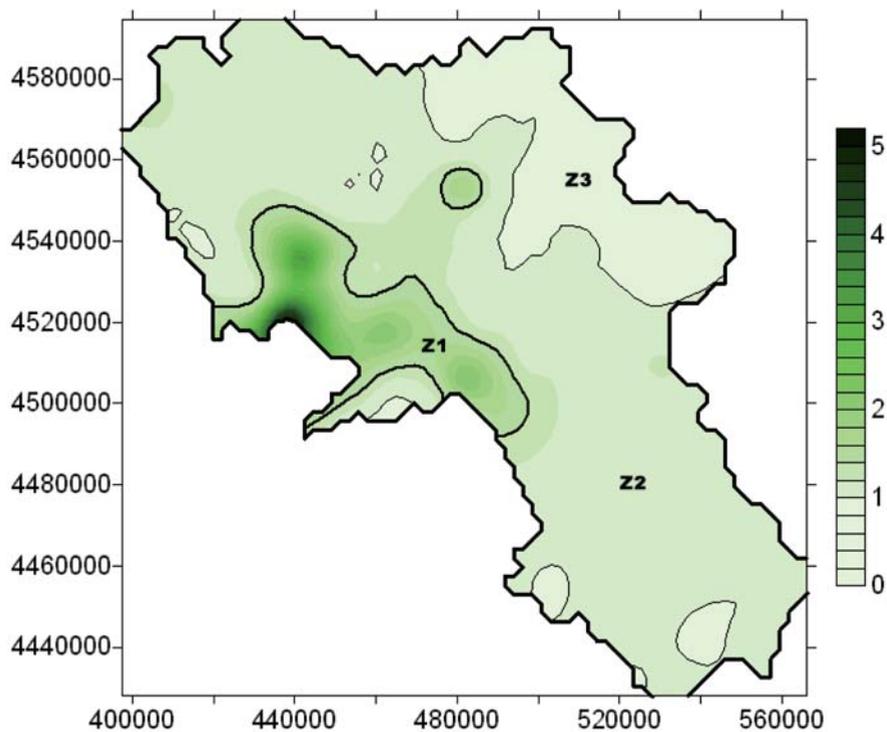
Il prof. Renato Baiocchi per l'assistenza e il preziosissimo confronto; il collega Massimo Peleggi del Dipartimento ACQ per la preziosa assistenza nel fornire dati e informazioni e per la produzione delle mappe; tutti gli amici e colleghi del Dipartimento SUO, in particolare il dott. Michele Fratini ed il dott. Fabio Pascarella per i preziosi consigli.

Bibliografia

- ART S.r.l. [Ambiente Recuperi Territoriali - Pisa] [2008]. Emergenza diossine nel territorio della regione Campania, Interventi ed attività specialistiche: indagini integrative sui sedimenti di acque interne.
- DE ROSA C., BROWN D., DHARA R., GARRETT W., HANSEN H., HOLLER J., JONES D., JORDAN-IZAGUIRRE D., O'CONNOR R., POHL H., XINTARAS C. [1997]. Dioxin and Dioxin-Like Compounds in Soil, Part 1. ATSDR Interim Policy Guideline. <http://www.atsdr.cdc.gov/dioxindt.html>
- DIOXINS AND DIOXIN-LIKE PCBs IN THE UK ENVIRONMENT. Department for Environment, Food and Rural Affairs. Scottish Executive Welsh Assembly Government Northern Ireland Department of the Environment [October 2002]. <http://www.defra.gov.uk>
- JENSEN, A.A. [1997]. Dioxins. Sources, levels and exposures in Denmark. Working Report 1997:50. Danish EPA, Copenhagen.
- PATTLE DELAMORE PARTNERS LTD [2002]: Dioxin Concentrations in Residential Soil, Paritutu, New Plymouth.
- ROGOWSKI D., GOLDING S., BOWHAY D., SINGLETON S. [1999]: Screening Survey for Metals and Dioxins in Fertilizer Products and Soils in Washington State. Final Report. Washington State Department of Ecology Olympia, Washington 98504-7600.
- ROGOWSKI D., YAKE B. [1999]: Screening Survey for Metals and Dioxins in Fertilizer Products and Soils in Washington State. Addendum to Final Report. Dioxins in Washington State Agricultural Soils. Washington State Department of Ecology Olympia, Washington 98504-7600. Ecology Publication No. 99-333.
- SCHUT, L. W., MARSH, M. H.; WEBBER M.D. [1995]: Field Survey of Polychlorinated Dibenzo-p-dioxins and Polychlorinated Dibenzofurans (PCCDD/Fs) in Sewage Biosolids Treated Ontario Agricultural Soils.
- UMWELTBUNDESAMT: Dioxins, Data from Germany, 4rd Report. Dioxin reference measuring program 4rd report of the Government/Laender working group on Dioxins (Germany) <http://www.umweltbundesamt.org/fpdf-l/2385.pdf>
- USEPA [1998]: Approach for Addressing Dioxins in Soil at CERCLA and RCRA Sites. OSWER Directive 9200.4-26. Memo from Timothy Fields Jr. April 13, 1998.
- USEPA [2000]: Characterization of Dioxins, Furans and PCBs In Random Soil Samples Collected from the Rocky Mountain Arsenal. Report prepared for USEPA Region 8 with assistance from Gannett Fleming, Inc. October, 2000.
- USEPA [2000]: Characterization of Dioxins, Furans and PCBs In Soil Samples Collected from the Denver Front Range Area. Report prepared for USEPA Region 8 with assistance from Gannett Fleming, Inc. October, 2000.

USEPA [2000]: Front range dioxin study:study 31 Western Tier Parcel,Rocky Mountain Arsenal.Prepared by ISSI Consulting Group,Inc.For U.S.EPA Region 8 under Contract No.SBAHQ-98-D-0002, Delivery Order No.0008.

VAN DEN BERG M, BIRNBAUM L, BOSVELD ATC, BRUNSTRÖM B, COOK P, FEELEY M, GIESY JP, HANBERG A, HASEGAWA R, KENNEDY SW, KUBIAK T, LARSEN JC, VAN LEEUWEN FXR, LIEM AKD, NOLT C, PETERSON RE, POELLINGER L, SAFE S, SCHRENK D, TILLITT D, TYSKLIND M, YOUNES M, WÆRN F, ZACHAREWSKI T. [1998]: *Toxic Equivalency Factors (TEFs) for PCBs, PCDDs, PCDFs for Humans and Wildlife. Environmental Health Perspectives 106 (12): 775-792*



ANALISI SPAZIALE E MODELLISTICA DEI DATI DI SUOLO E SEDIMENTI

Coordinamento: G. RASPA

La Sapienza Università di Roma – Dip.to di Ingegneria Chimica Materiali Ambiente

G. RASPA¹, A. DI GUARDO²

¹ *La Sapienza Università di Roma – Dipartimento di Ingegneria Chimica Materiali Ambiente*

² *Università degli Studi dell'Insubria – Dipartimento di Scienza ed Alta Tecnologia*

Per inquadrare la situazione della contaminazione da PCDD, PCDF e DL-PCB in un contesto più ampio è opportuno presentare i dati disponibili in bibliografia sulle situazioni esistenti in diversi Paesi europei per quanto attiene alle principali matrici ambientali. È noto che non si possono effettuare comparazioni puntuali fra situazioni territoriali, antropiche e ambientali tanto diverse, ma è pur sempre utile fornire una prospettiva di confronto per poter interpretare adeguatamente i fenomeni di contaminazione presi in esame.

I suoli possono rappresentare il comparto di accumulo per sostanze persistenti e lipofile come PCDD, PCDF e DL-PCB che, una volta assorbite dai suoli, risultano relativamente poco mobili. Questo significa che la contaminazione nei suoli può derivare da concentrazioni passate che si miscelano alle presenti. È importante perciò poter valutare la storia della contaminazione e disporre di tecniche che permettano di valutare "l'età" della contaminazione. I suoli possono essere contaminati in seguito a contaminazione atmosferica (e successiva deposizione) e/o allo spandimento di rifiuti e fanghi di varia origine. Quando lo scarico non è diretto al suolo, le concentrazioni misurate generalmente riflettono la contaminazione di base o diffusa¹ di un'area [Fiedler, 1999]. La *Figura 9.1* illustra la variabilità (intervallo minimo-massimo) delle concentrazioni nei suoli europei secondo la tipologia d'uso del suolo, così come è stata rilevata dallo studio ufficiale comparativo più recente per i suoli dell'Unione Europea [Fiedler, 1999]. L'ultimo intervallo rappresenta la situazione misurata in Campania nella prima campagna [cfr. *Capitolo 4*]. L'intervallo di concentrazione in seno ai Paesi europei varia generalmente da 1 a 100 ng I-TEQ /kg s.s.² mentre può arrivare a 100.000 ng I-TEQ /kg s.s. per i siti contaminati.

Pur nell'incertezza della validità di questo confronto, a causa della diversità delle caratteristiche dei suoli, ma soprattutto a causa del diverso contenuto di materia organica e delle tecniche colturali che tendono a disturbare gli strati superficiali esposti alla deposizione atmosferica, si può notare che i valori campani sono generalmente compresi nel range dei valori presenti negli altri paesi. Tali valori, tuttavia, non sono confrontabili con le concentrazioni presenti nei siti contaminati, da uno a tre ordini di grandezza più alte.

La *Figura 9.2* illustra intervalli di concentrazione (intervallo minimo-massimo) nei sedimenti europei rilevati dallo studio ufficiale comparativo più recente per i sedimenti dell'Unione Europea [Fiedler, 1999]. Sono rappresentati sedimenti di corsi

¹ Con questo termine intendiamo una contaminazione derivante in massima parte da apporto atmosferico non legato a dirette fonti locali.

² Si noti che i valori sono riportati in I-TEQ, ossia in valori calcolati con fattori di tossicità leggermente diversi da quelli utilizzati nella campagna di monitoraggio di cui al presente rapporto [per maggiori dettagli cfr. APAT 2006].

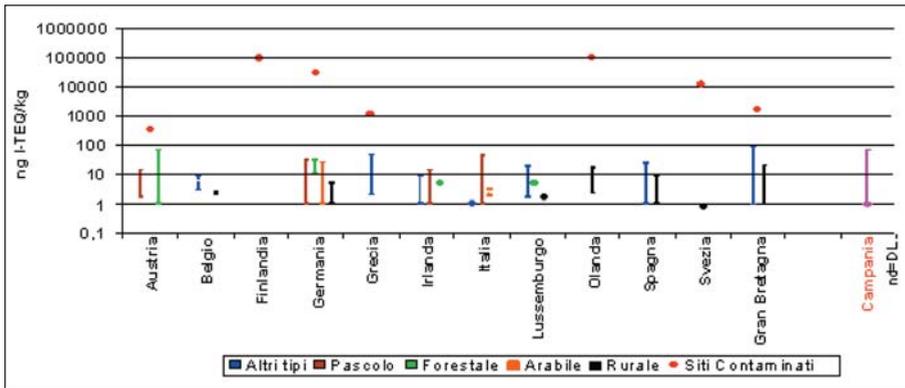


Figura 9.1. Diossine e furani nei suoli europei (ng I-TEQ/kg s.s.), intervallo minimo- massimo [da: Fiedler, 1999]. I punti rappresentano i valori massimi dei siti contaminati

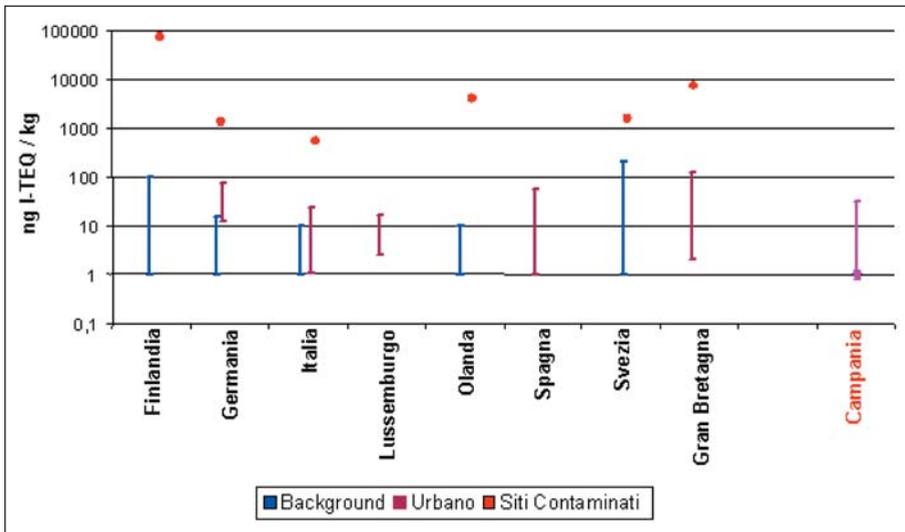


Figura 9.2: Concentrazioni di diossine e furani nei sedimenti (ng I-TEQ/kg s.s.) [da: Fiedler, 1999]

d'acqua siti in zone rurali (background) e di corsi d'acqua che ricevono scarichi da zone urbane contaminate. L'ultimo intervallo rappresenta la situazione misurata in Campania nella prima campagna per i sedimenti di acqua dolce. I valori sono generalmente compresi fra 1 e 200 ng I-TEQ/kg s.s. I siti contaminati presentano concentrazioni fino a 80.000 ng I-TEQ/kg s.s. I valori misurati in Campania sono generalmente compresi tra i valori di background e quelli delle zone urbane e sono distanti dai valori europei misurati per siti contaminati.

Nel corso del capitolo verranno prima illustrati i risultati del trattamento dei dati dei suoli e dei sedimenti raccolti nella prima campagna e successivamente analizzati e completati in base ai dati dei suoli della seconda campagna. Il trattamento

dei dati è fondamentalmente basato sull'analisi dei fingerprint [nota 5] che ha consentito di distinguere una contaminazione locale³ da quella diffusa, che è stata poi mappata, previa caratterizzazione della variabilità spaziale. Successivamente verrà studiato il comportamento ambientale dei contaminanti in questione, corredato da simulazioni basate su modelli multimediali. Lo scopo è di ricostruire il tipico percorso ambientale di diossine (PCDD), furani (PCDF) e policlorobifenili diossinasi (DL-PCB), sostanze semivolatili-generalmente caratterizzate da elevata lipofilia e persistenza.

9.1 ANALISI SPAZIALE DEI DATI DELLA I CAMPAGNA

L'analisi spaziale dei dati è stata elaborata con l'obiettivo di ottenere indicazioni sul livello della contaminazione, sulla sua distribuzione geografica e sulla sua omogeneità. Le informazioni utilizzate provengono dal campionamento dei suoli e dei sedimenti fluviali e marini della prima campagna.

La maggior parte delle analisi, circa il 60%, presenta valori di concentrazione molto bassi, al di sotto del limite di rilevabilità degli strumenti e dei metodi utilizzati. Ai fini della presente analisi, alle concentrazioni non rilevate, indicate con n.d. (*non detected*), è stato attribuito il valore limite di rilevabilità, indicato con D.L. (*Detection Limit*). Si tratta di una scelta cautelativa, stabilita dalla conferenza di servizi dell'9 Ottobre 2005, che contribuisce ad evitare la sottostima delle concentrazioni rilevate. Nel seguito del capitolo si farà riferimento a concentrazioni ngWHO98-TEQ/kg s.s., a meno che non sia altrimenti specificato.

9.1.1 ANALISI DELLE CONCENTRAZIONI NEI SUOLI

Sui 200 campioni analizzati sono state dapprima calcolate, per ciascuna delle quattro categorie d'uso del suolo considerate nel piano di campionatura, le medie aritmetiche delle concentrazioni di PCDD/PCDF, dei DL-PCB e anche del carbonio organico totale (TOC) [Tabella 9.1], essendo quest'ultimo il fattore che controlla l'affinità dei suoli per i contaminanti organici. Differenziare le concentrazioni a seconda dell'uso del suolo è stato importante in quanto la sua tipologia influenza il tenore del TOC e quindi le concentrazioni dei contaminanti [Horstmann e McLachlan, 1997; Nizzetto *et al.*, 2006 a, b; Nizzetto *et al.*, 2007; Nizzetto *et al.*, 2008 a,b].

Coerentemente con quanto riportato in letteratura, le aree urbane, a causa del traffico veicolare, della presenza di impianti di combustione industriale e di altre fonti puntuali, esibiscono concentrazioni decisamente superiori rispetto ad altre zone. Seguono i suoli agricoli, nei quali le concentrazioni sono più alte di quelle riscontrate nei suoli boschivi e nelle aree libere. Poiché le concentrazioni di TOC per queste ultime due categorie di uso del suolo sono superiori a quelle delle altre due, se ne deduce che il carico contaminante atmosferico nelle aree urbane e agri-

³ Con questo termine intendiamo una contaminazione prodotta da sorgente puntuale o da scarico diretto.

Tabella 9.1: Concentrazioni medie di PCDD/PCDF, DL-PCB e di TOC differenziate per categoria d'uso del suolo

uso suolo	n. campioni	PCDD/PCDF	DL-PCB	TOC
		ngWHO98-TEQ/kg s.s. (n.d.=D.L.)	ngWHO98-TEQ/kg s.s. (n.d.=D.L.)	g/kg
Urbano	20	7,29	4,10	21,04
Agricolo	129	2,34	0,47	19,85
Libero	29	1,67	0,32	36,22
Bosco	22	1,09	0,23	32,83
Complessivo	200	2,60	0,78	23,77

cole è stato superiore a quello delle aree libere e boschive in misura ancora più elevata di quanto espresso dalle concentrazioni.

Nella *Figura 9.3* sono riportati gli istogrammi cumulati delle concentrazioni di PCDD/PCDF e DL-PCB, per n.d.=0,5D.L. (a) e n.d.=D.L. (b). Con riferimento al caso n.d.=D.L. si può osservare come i valori delle concentrazioni di PCDD/PCDF evolvono progressivamente fino a presentare la prima importante discontinuità attorno ad un valore di 4,2 con 12 campioni oltre tale concentrazione.

Come è stato riferito nel *Capitolo 2* [cfr. § 2.3], in 12 campioni si è registrata una concentrazione di PCDD/PCDF+DL-PCB, calcolata secondo il modello I-TEF (n.d.=DL)⁴, superiore al limite di legge di 10 ng I-TEQ/kg s.s. e in particolare:

- nei quattro campioni, identificati con i numeri 37, 133, 134 e 139, il limite è stato superato sia da PCDD/PCDF che dai DL-PCB;
- nei quattro campioni identificati con i numeri 135, 140, 151 e 153 il limite è stato superato solo da PCDD/PCDF;
- nel campione 200 il limite è stato superato dai soli DL-PCB;

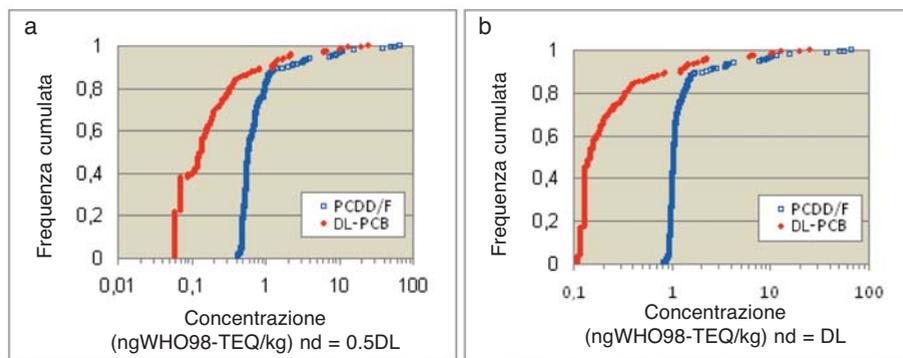


Figura 9.3: Istogramma cumulato delle concentrazioni di PCDD/PCDF e DL-PCB dei campioni di suolo (1 campagna).

⁴ Le unità TEQ inizialmente utilizzate erano gli I-TEQ. Solo successivamente, dopo la conferenza di servizi decisoria del sito di interesse nazionale *Litorale Domizio Flegreo e Agro Aversano*, dell'9 ottobre 2005 si è passati ai WHO98-TEQ.

- nei restanti campioni 122, 150 e 152 il superamento è stato determinato dalla somma delle concentrazioni delle due famiglie di contaminanti, con un apporto delle PCDD/PCDF, per tutti e tre i campioni, di oltre l'85%.

I siti dei suddetti 12 campioni sono stati oggetto di verifica mediante una campionatura di controllo, consistente nell'esecuzione, in ogni sito, di 5 prelievi secondo lo schema già adottato, ma analizzando senza miscelarli, tutti e cinque i sottocampioni. Si sono ottenuti i seguenti risultati analitici:

- i campioni di controllo raccolti nei siti 37, 133, 134, 135, 140, 150, 151, 152, 153 hanno dato all'analisi concentrazioni relativamente basse e poco variabili tra i sottocampioni, con medie da 0,51 a 2,61 ngWHO98-TEQ/kg s.s. per PCDD/PCDF e da 0,13 a 0,76 ngWHO98-TEQ/kg s.s. per i DL-PCB.
- i campioni di controllo raccolti nei siti 139, 122 e 200 hanno invece evidenziato concentrazioni variabili tra i sottocampioni, in alcuni dei quali paragonabili a quelle della precedente fase. Rispettivamente le medie sono state: 5,06, 5,24 e 2,49 ngWHO98-TEQ/kg s.s. per le PCDD/PCDF e 10,17, 5,86 e 8,48 ngWHO98-TEQ/kg s.s. per i DL-PCB.

Il sito 139 (giardini di via Acton - Napoli) è stato ulteriormente indagato con l'esecuzione di altri nove prelievi in modo da coprire al meglio tutta l'area. I risultati hanno confermato i dati del precedente controllo: una media di 6,5 ngWHO98-TEQ/kg s.s. (con valori da 1,85 a 17,9 ngWHO98-TEQ/kg s.s.) per PCDD/PCDF e una media di 7,48 ngWHO98-TEQ/kg s.s. (con valori da 1,25 a 17,95 ngWHO98-TEQ/kg s.s.) per i DL-PCB.

Gli esiti del controllo hanno trovato un'efficace spiegazione nell'esame degli spettri o *fingerprint*⁵ di composizione delle PCDD/PCDF dei campioni coinvolti. Non sono stati utili invece i *fingerprint* dei DL-PCB in quanto la composizione dei dodici congeneri *diossina simili* è risultata essere invariante rispetto ai campioni, qualsiasi fosse la matrice ambientale di provenienza.

A causa dell'elevato numero di concentrazioni non rilevate, è stato deciso di considerare un *fingerprint* rappresentativo del campione solo se, per ogni classe, il numero dei congeneri rilevati, fosse stato almeno la metà di quelli analizzati per almeno sette classi. Si tratta di un criterio speditivo che esime da una valutazione caso per caso degli spettri dei campioni, ma che di contro può escludere dei *fingerprint* rappresentativi, *per es.* nella circostanza in cui alcune delle concentrazioni rilevate sono molto alte rispetto ai limiti di rilevabilità di quelle non rilevate. Ma situazioni di questo tipo sono in realtà poco frequenti dato che quando le concentrazioni complessive sono alte, in genere lo sono in proporzione anche quelle dei diversi congeneri.

⁵ Il *fingerprint* (letteralmente: impronta digitale) di un campione è costituito dai contributi percentuali (o in frazione) dei gruppi (o classi) di congeneri alla concentrazione totale. Una sorgente è normalmente caratterizzata da una specifica composizione dei vari congeneri. Questo, in condizioni favorevoli, può consentire di risalire al tipo di sorgente che ha generato la contaminazione nel sito da cui il campione è stato prelevato. I gruppi di appartenenza dei 17 congeneri di PCDD/PCDF analizzati sono 10 (5 per le PCDD e 5 per i PCDF) e inglobano ognuno le molecole con eguale grado di clorurazione. I gruppi verranno sinteticamente indicati nel seguito della descrizione con: D4 [2,3,7,8-TCDD]; D5 [1,2,3,7,8-PeCDD]; D6 [1,2,3,4,7,8-HxCDD; 1,2,3,6,7,8-HxCDD e 1,2,3,7,8,9-HxCDD]; D7 [1,2,3,4,6,7,8-HpCDD]; D8 (OCDD); F4 [2,3,7,8-TCDF]; F5 [1,2,3,7,8-PeCDF; 2,3,4,7,8-PeCDF]; F6 [1,2,3,4,7,8-HxCDF; 1,2,3,6,7,8-HxCDF; 1,2,3,7,8,9-HxCDF; 2,3,4,6,7,8-HxCDF]; F7 [1,2,3,4,6,7,8-HpCDF; 1,2,3,4,7,8,9-HpCDF]; F8(OCDF). In parentesi sono indicati i congeneri del gruppo presi in considerazione nell'indagine.

Tutti e nove i campioni non confermati nelle concentrazioni (chiamati inseguito semplicemente non confermati) esibivano *fingerprint* tra loro identici. Anche i campioni di controllo hanno mostrato di avere, quando rappresentativi, *fingerprint* tra loro simili (con l'eccezione in due siti di un campione su cinque) ma nettamente diversi dai precedenti. L'andamento, per ogni sito, dei suddetti *fingerprint*, lo si può osservare nelle nove *Figure 9.4a - 9.4i*.

Segue un breve commento delle figure.

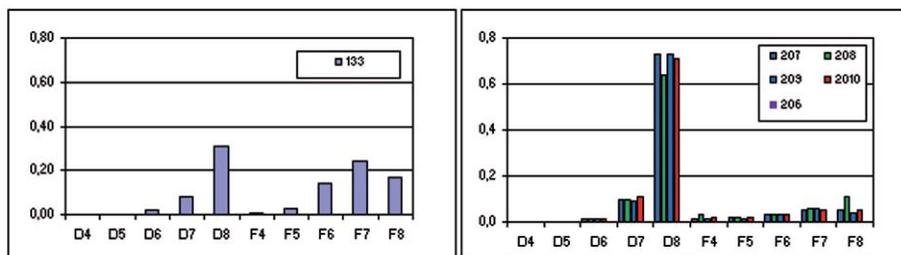


Figura 9.4a: Campioni di suolo I campagna, sito 133 - Fingerprint del campione 133 (57,9) e dei campioni di controllo 206 (1,01), 207 (1,46), 208 (1,07), 209 (1,09) e 210 (1,51). I numeri tra parentesi indicano le corrispondenti concentrazioni di PCDD/PCDF.

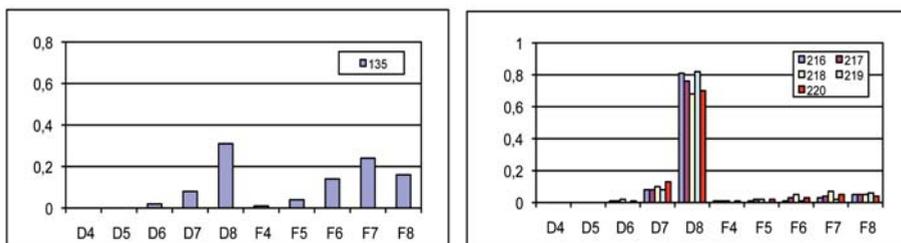


Figura 9.4b: Campioni di suolo I campagna, sito 135 - Fingerprint del campione 135 (38,35) e dei campioni di controllo 216 (1,28), 217 (2,18), 218 (2,34), 219 (1,41) e 220 (1,15). I numeri tra parentesi indicano le rispettive concentrazioni di PCDD/PCDF.

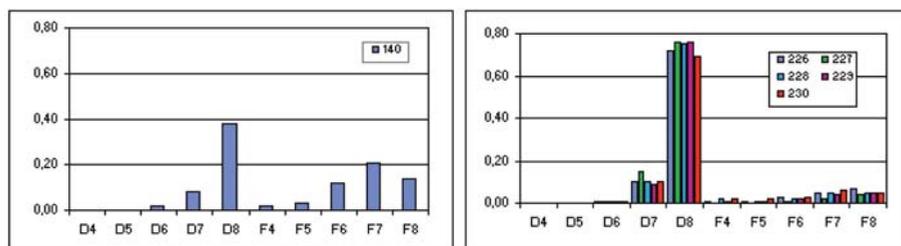


Figura 9.4c: Campioni di suolo I campagna, sito 140 - Fingerprint del campione 140 (10,61) e dei campioni di controllo 226 (1,15), 227 (1,33), 228 (1,90), 229 (1,23) e 230 (1,40). I numeri tra parentesi indicano le rispettive concentrazioni di PCDD/PCDF.

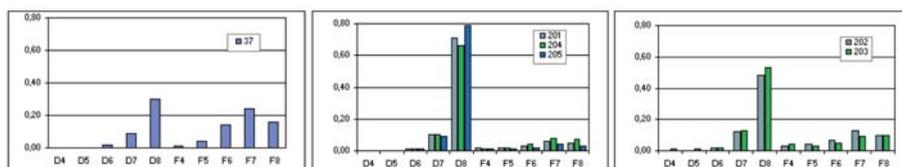


Figura 9.4d: Campioni di suolo I campagna, sito 37 - Fingerprint del campione 37 (67,23) e dei campioni di controllo 201 (1,13), 202 (1,77), 203 (1,05), 204 (1,45) e 205 (1,36). I numeri tra parentesi indicano le rispettive concentrazioni di PCDD/PCDF.

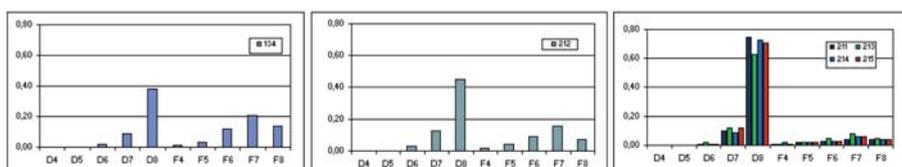


Figura 9.4e: Campioni di suolo I campagna, sito 134 - Fingerprint del campione 134 (50,49) e dei campioni di controllo 211 (2,89), 212 (2,47), 213 (3,04), 214 (1,80) e 215 (3,95). I numeri tra parentesi indicano le rispettive concentrazioni di PCDD/PCDF.

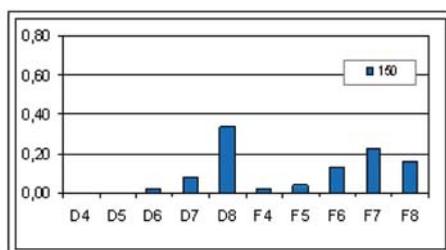


Figura 9.4f: Campioni di suolo I campagna, sito 150 - Fingerprint del campione 150 (9,05); i fingerprint dei campioni di controllo 231 (1,02), 232 (1,07), 134 (1,02), 133 (1,03) e 135 (1,14) non sono stati riportati in quanto non rappresentativi. I numeri tra parentesi indicano le rispettive concentrazioni di PCDD/PCDF.

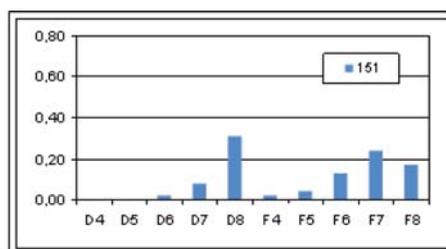


Figura 9.4g: Campioni di suolo I campagna, sito 151 - Fingerprint del campione 151 (10,19). I fingerprint dei campioni di controllo 236 (0,48), 237 (0,53), 138 (0,48); 139 (0,51) e 140 (0,55) non sono stati riportati in quanto non rappresentativi. I numeri tra parentesi indicano le rispettive concentrazioni di PCDD/PCDF.

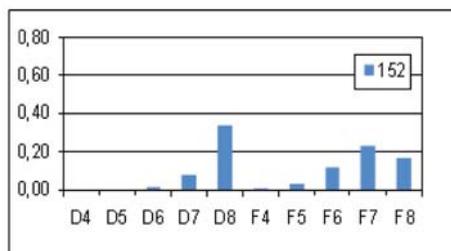


Figura 9.4h: Campioni di suolo I campagna, sito 152 - Fingerprint del campione 152 (9,43). I fingerprint dei campioni di controllo 241 (0,51), 242 (0,46), 143 (0,51); 144 (0,53) e 145 (0,54) non sono stati riportati in quanto non rappresentativi. I numeri tra parentesi indicano le rispettive concentrazioni di PCDD/PCDF.

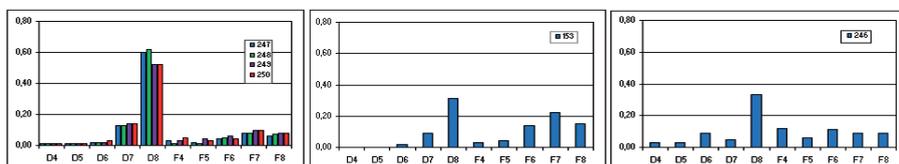


Figura 9.4i: Campioni di suolo I campagna, sito 153 - Fingerprint del campione 153 (9,51) e dei campioni di controllo 246 (1,02), 247 (1,69), 248 (1,16), 249 (1,04) e 250 (1,40). I numeri tra parentesi indicano le rispettive concentrazioni di PCDD/PCDF.

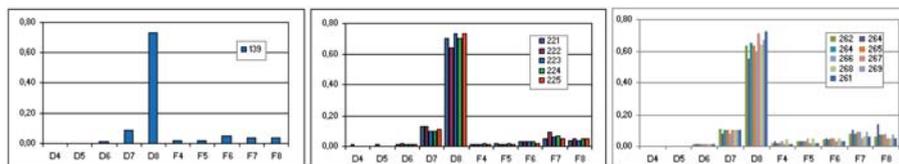


Figura 9.4j: Campioni di suolo I campagna, sito 139 - Fingerprint del campione 139 (15,65) e dei campioni di controllo 221 (0,99), 222 (4,13), 223 (6,15), 224 (6,20), 225 (7,66), 261 (3,76), 262 (13,64), 263 (1,85), 264 (2,73), 265 (2,74), 266 (3,28), 267 (7,18), 268 (17,9) e 269 (5,5). I numeri tra parentesi sono le rispettive concentrazioni di PCDD/PCDF.

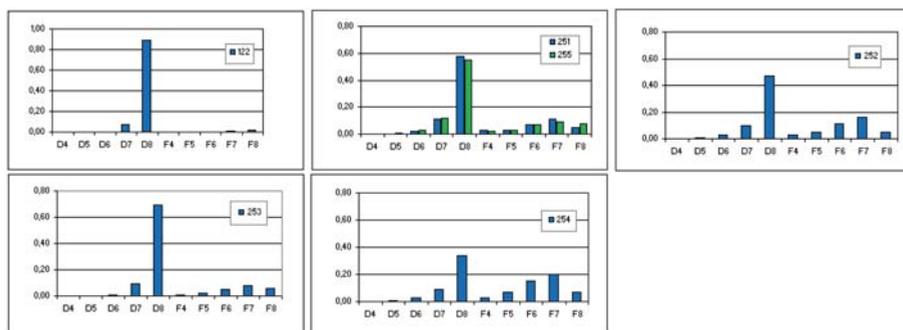


Figura 9.4m: Campioni di suolo I campagna, sito 122 - Fingerprint del campione 122 (8,28) e dei campioni di controllo 251 (2,53), 252 (3,45), 253 (9,59), 254 (6,70) e 255 (3,94). I numeri tra parentesi indicano le rispettive concentrazioni di PCDD/PCDF.

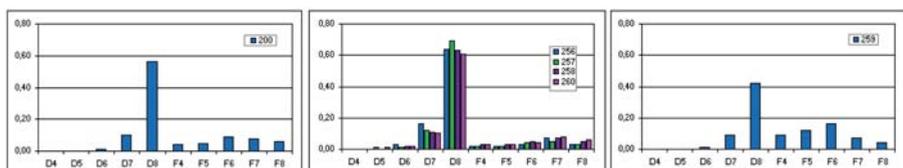


Figura 9.4n: Campioni di suolo I campagna, sito 200 - Fingerprint del campione 200 (3,55) e dei campioni di controllo 256 (3,09), 257 (2,47), 258 (1,36), 259 (4,10) e 260 (1,45). I numeri tra parentesi indicano le rispettive concentrazioni di PCDD/PCDF.

Figura 9.4a: il fingerprint del campione 133 che, come è stato accennato, si ripeterà identico per gli altri nove *non confermati*, ha una connotazione molto specifica e ricalca uno spettro di emissione di diossine noto in letteratura come caratteristico della *combustione di carbone* [US EPA 2001, cfr. Appendice, Figura 1a]. Indicheremo, per comodità espositiva, tale fingerprint come di *tipo2*. Nell'appendice in coda al capitolo sono riportati tutti i fingerprint di emissione riportati nella referenza citata. Continuando l'esame della figura, si osserva che i cinque campioni di controllo hanno un fingerprint identico e molto diverso da quello di *tipo2* appena introdotto. Siccome quest'altro tipo di fingerprint ricorrerà frequentemente in questa analisi, lo indicheremo come di *tipo1*. Esso somiglia ad alcuni di quelli riportati in appendice, ma per le ragioni che saranno illustrate nella sezione successiva, non è univocamente associabile ad alcuno di essi, che sono fingerprint di emissione. Il suddetto fingerprint, contrariamente a quello di *tipo2* che è molto distinto, è definito solo indicativamente (come la stessa figura dimostra), vale a dire con un contributo del congenere OCDD dal 40 all'80%, un contributo dei congeneri della classe D5 attorno al 10% e un contributo dei furani, con prevalenza delle classi F6, F7 e F8, da pochi percento fino a 10% ciascuno. La forte differenza tra

la concentrazione dei campioni di controllo e quella del campione 133 farebbe ritenere quella evidenziata da quest'ultimo come una contaminazione delimitata arealmente.

Figure 9.4b - 9.4c: si riferiscono ai siti 135 e 140, per i quali valgono le considerazioni fatte per la figura precedente.

Figura 9.4d: il fingerprint del campione 37 è chiaramente di *tipo2*, mentre i cinque campioni di controllo danno luogo a due gruppi di fingerprint, uno da tre campioni e l'altro da due. I fingerprint dei campioni 201, 204, e 205 sono chiaramente di *tipo1* e quelli dei campioni 202, 203 si possono pensare come il risultato di un *mix* delle due contaminazioni, che abbassa nei due campioni il contributo di OCDD e innalza quello dei congeneri delle classi F6, F7 e F8.

Figura 9.4e: il campione 134 esibisce un fingerprint di *tipo2*, mentre quattro dei cinque campioni di controllo presentano un fingerprint di *tipo1*. Il campione 212 presenta invece un fingerprint che per forma è vicino al *tipo2* ma con qualche differenza rispetto ad esso: un contributo più elevato della molecola OCDD e meno elevato dei congeneri delle classi F5, F6 e F7, che potrebbe, anche qui, essere il segno di un *mix* tra le due contaminazioni.

Figure 9.4f, 9.4g e 9.4h: vi sono riportati solo i fingerprint dei campioni 150, 151 e 152, in quanto nei campioni di controllo il numero di classi di congeneri rilevati secondo il criterio stabilito è stato insufficiente per ritenere rappresentativo il fingerprint. Le loro concentrazioni, molto basse com'era d'attendersi, sono riportate nelle didascalie.

Figura 9.4i: si può fare la considerazione analoga a quella fatta per la *Figura 9.2e*, ma il tipo di *mix* è meno evidente.

Le figure appena illustrate attestano che i nove campioni *non confermati*, provenienti da siti diversi, hanno un fingerprint **identico** e questo farebbe ritenere la contaminazione da essi evidenziata riconducibile a una stessa tipologia di evento contaminante. Se poi, in aggiunta, si considera che la stessa contaminazione si presenta delimitata arealmente, al contrario di quella evidenziata dalla campionatura di controllo che invece appare spazialmente omogenea sia riguardo ai *fingerprint* che alle concentrazioni, si dovrebbe ritenere, con pochi margini di dubbio, che la contaminazione rilevata dai campioni non confermati sia prettamente locale e con molta probabilità superficiale.

In base a queste risultanze si possono fare le seguenti considerazioni:

- una contaminazione, quale quella sopra riferita, che determina su campioni di suolo di 40 cm di profondità concentrazioni decine di volte più elevate di quella di campioni vicini, testimoni invece di una contaminazione spazialmente omogenea, deve raggiungere (in superficie) valori decine di volte quelli dei campioni analizzati e ancora di più se si considera che potrebbe essere stata intercettata solo da alcuni dei cinque i sub-campioni. Di contro la suddetta contaminazione si presenta delimitata arealmente
- dal momento che è stata rilevata da ben nove campioni su 200, ubicati a caso, la contaminazione di cui sopra deve essere ritenuta alquanto ricorrente sul territorio.

Si passa ora ad esaminare lo spettro di composizione delle PCDD/PCDF dei campioni 139, 122 e 200, le cui concentrazioni sono state confermate.

Il *fingerprint* del campione 139 è di *tipo1* ed è comune a tutti i 14 campioni di controllo raccolti in un'area di circa 2 ha per la verifica della sua concentrazione

[Figura 9.4]. Come si evince dai valori riportati nella didascalia della figura, le concentrazioni di PCDD/PCDF sono molto variabili e vanno da 0,99 a 17,9 ngWHO98-TEQ/kg s.s. con una media di 8,52, calcolata anche con la concentrazione del campione composito 139, adeguatamente ponderata.

Il *fingerprint* del campione 122 [Figura 9.4m] è molto particolare: il 96% del contributo alla contaminazione viene dai congeneri OCDD (89%) e 1,2,3,4,6,7,8-HpCDD (7%). Quanto ai campioni di controllo, il 254 presenta un *fingerprint* di *tipo2* e gli altri 4 presentano *fingerprint* aventi una stessa fisionomia ma con un diverso rapporto tra il contributo del congenere OCDD e quello di tutti gli altri.

Figura 9.4n. Lo spettro di composizione delle PCDD/PCDF del campione 200 e dei campioni di controllo 256, 257, 258 e 260 è di *tipo1*, mentre quello del campione 259 è di *tipo2*. Il superamento del campione 200 è dovuto non a diossine e furani ma ai DL-PCB, la cui concentrazione è 20ngWHO98-TEQ/kg.s.s. confermata dal campione 259 con 36,65 ngWHO98-TEQ/kg s.s...

Contrariamente a quanto osservato nei nove siti *non confermati*, dove i campioni con *fingerprint* di *tipo1* si caratterizzavano per concentrazioni di PCDD/PCDF molto basse, nel caso dei siti 39 e 122 alte concentrazioni di PCDD/PCDF sono associate a campioni caratterizzati da un *fingerprint* di *tipo1* ed è difficile dire se la corrispondente contaminazione sia locale o meno. Comunque dal trattamento dei dati di campioni di suolo della seconda campagna, quelli raccolti nelle vicinanze di combustioni di rifiuti abbandonati, emergono elementi utili all'interpretazione [cfr. § 9.2.2].

9.1.2 ANALISI DEI FINGERPRINT SU TUTTI I CAMPIONI DEI SUOLI

L'analisi dei *fingerprint*, introdotti nel paragrafo precedente, si è rivelata utile per interpretare, anche se con margini di incertezza, le concentrazioni elevate delle diossine, consentendo di evidenziare due tipi di contaminazione, associati ai due tipi di *fingerprint* emersi. Si è ritenuto pertanto di estendere l'analisi a tutti i campioni di suolo, ben sapendo che non si può stabilire una relazione univoca tra *fingerprint* di campione e *fingerprint* di emissione. Infatti, in conseguenza del diverso grado di volatilizzazione e degradazione delle molecole, i profili subiscono una modificazione 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 che 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 lineari dei *fingerprint* delle sorgenti responsabili della contaminazione. Quando però una specifica *sorgente* contribuisce alla contaminazione complessiva in maniera preponderante, allora anche il *fingerprint* risultante ne sarà profondamente influenzato. È questo il caso dei nove siti sopra menzionati in cui la campionatura della prima fase ha evidenziato in maniera netta la tipologia di *fingerprint* che è stato chiamato di *tipo2*.

L'analisi dei *fingerprint* discussa in questa sezione è finalizzata a individuarne le tipologie che ricorrono nei campioni di suolo per trarre elementi utili sulle tipologie di contaminazione presenti e la loro omogeneità. Il numero di campioni con *finger-*

print valido secondo il criterio assunto è 66 su 200 campioni analizzati, corrispondente al 33%.

Si ritiene utile, ai fini di un confronto con altre situazioni, riportare, per ciascun congenere, la percentuale di campioni con concentrazione superiore ai limiti di rilevanza [Figura 9.5].

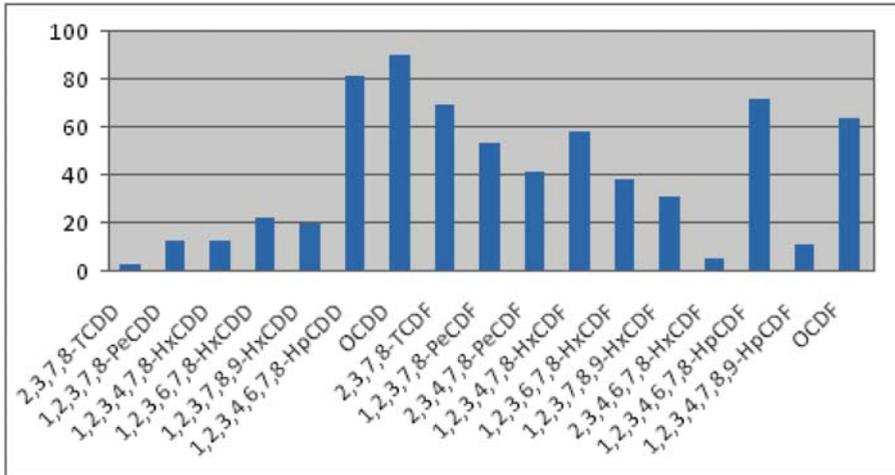


Figura 9.5: Percentuale dei campioni con concentrazioni di PCDD/PCDF (congenere per congenere) superiori ai limiti di rilevanza calcolata sui campioni di suolo (1 campagna).

Data la numerosità dei campioni, si è rivelata utile per individuare dei parametri che consentissero di raggruppare i fingerprint in maniera omogenea, la tecnica dell'Analisi in Componenti Principali (ACP) [Lebart *et al.*, 1982]. L'analisi è stata effettuata prendendo come variabili i contributi dei 17 congeneri, denotati nel seguito anche con una codifica breve data dal codice della classe di appartenenza, introdotto nella nota 5 di questo capitolo, seguito dal progressivo del congenere della classe, secondo l'ordine specificato nella stessa nota (p.es. il congenere 1,2,3,6,7,8-HxCDD sarà indicato con D62 e il congenere 1,2,3,4,7,8,9-HpCDF con F72). Sarà utilizzata la notazione della classe per riferirsi a tutti i congeneri che vi appartengono, anche quando si tratta di uno solo.

Nella Figura 9.6 sono riportate le proiezioni dei punti variabile nei piani formati dai primi due fattori ($f1$ e $f2$) e dal primo e dal terzo fattore ($f1$ e $f3$). I primi tre fattori dell'ACP spiegano l'80,8% della variabilità totale con contributi rispettivamente del 47,0%, 25,5% e 8,3%. Dal primo cerchio di correlazione si evince che il contributo alla contaminazione di OCDD (D8) è, da una parte, in contrapposizione a tutti gli altri congeneri e, dall'altra (indipendentemente), ai furani F8, F61, F62, F71. Le due situazioni sono rappresentate, rispettivamente, dal primo e dal secondo fattore. Per cui ci si aspetta di avere a che fare con *fingerprint* caratterizzati, nella maggior parte dei casi (dato il peso di $f1$), da un contributo variabile di OCDD associato a contributi complessivamente variabili, in senso inverso, di tutti gli altri congeneri e, in un numero minore di casi (dato il minor peso di $f2$), da uno specifico contributo di OCDD, contrapposto a quello dei congeneri F61, F62, F71, F8.

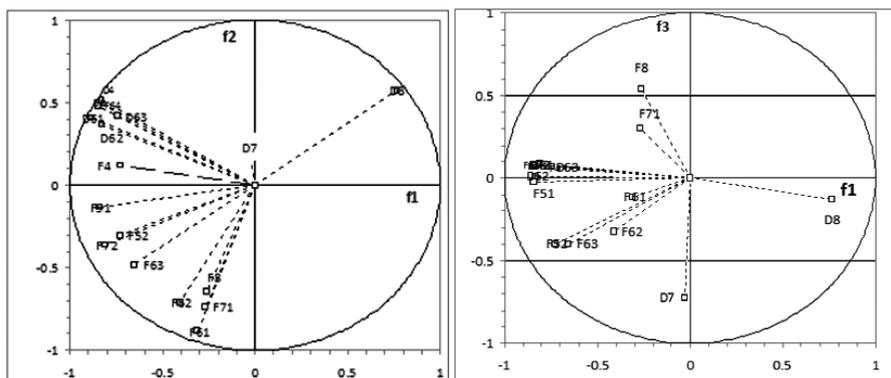


Figura 9.6: Cerchi di correlazione dell'ACP effettuata con i dati dei suoli (l campagna). La proiezione si riferisce ai punti-variabile (contributi dei congeneri alla contaminazione complessiva) sui piani del primo (f1) e del secondo (f2) fattore [grafico di sinistra] e del primo e del terzo (f3) fattore [grafico di destra].

Questa seconda situazione identifica il *fingerprint* che è stato chiamato di *tipo2*, rappresentato, in termini di ACP, dal secondo fattore. I campioni che contribuiscono in maggior misura alla sua determinazione (li possiamo indicare come i *fingerprint* estremi del fattore *f2*) sono i 9 già identificati per altra via con l'aggiunta del campione 141 a cui corrisponde la concentrazione di PCDD/PCDF di 7,75 ngWHO98-TEQ/kg s.s. Il campione 141 non era stato oggetto di verifica in quanto la concentrazione PCDD/PCDF+DL-PCB non superava il limite normativo. Nel grafico *a* della Figura 9.7 sono riportati i fingerprint dei dieci campioni identificati. La prima situazione caratterizza invece il *fingerprint* che è stato chiamato di *tipo1*, riconducibile al primo fattore. Nel grafico *b* della Figura 9.7 sono riportati i *fingerprint* estremi, quelli ai quali corrispondono i valori più alti del primo fattore, ovvero del contributo di OCDD.

Il fattore *f3* identifica i *fingerprint* con i più alti valori della somma dei contributi dei congeneri F71 e OCDF in contrapposizione ai più alti contributi di D71. Nei

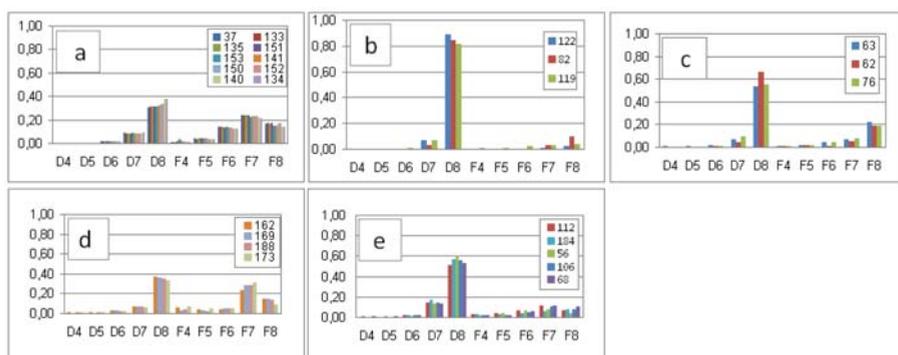


Figura 9.7: Tipologie di fingerprint estremi associati ai fattori f1 (grafico b), f2 (grafico a) e f3 (grafici c,d,e).

grafici *c*, *d*, *e* della stessa figura sono riportati i *fingerprint* estremi identificati da *f3*. In particolare i primi due grafici corrispondono a valori elevati di OCDF + F7, con prevalenza rispettivamente di OCDF e F7, mentre il grafico *c* corrisponde a valori elevati di D7.

I restanti *fingerprint* sono osservabili nella *Figura 9.8* raggruppati in funzione del contributo di OCDD. Essi si confondono in un andamento intermedio, che si può considerare come caratteristico del *fingerprint tipico* dei suoli e che corrisponde a quello introdotto come *tipo 1*. La variabilità che si osserva nei contributi dei vari congeneri, che è tale da non alterarne la fisionomia, è da attribuirsi ai fattori che sono stati richiamati all'inizio di questa sezione. Se si eccettuano i siti 122 e 139, i campioni associati a questo *fingerprint* hanno concentrazioni in PCDD/PCDF mediamente basse fino a un massimo di 4,21 ngWHO98-TEQ/kg s.s.

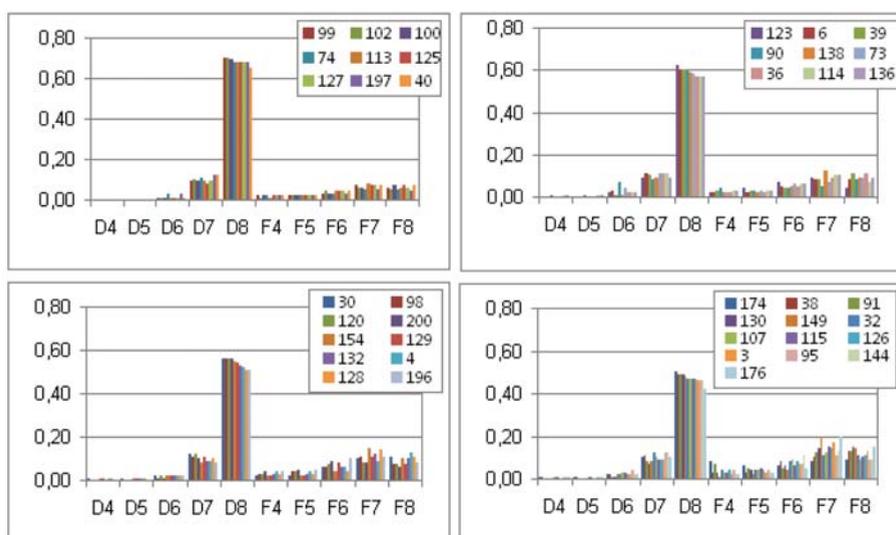


Figura 9.8: Fingerprint tipici della contaminazione diffusa dei suoli (introdotti come di tipo 1), dedotti dai campioni di suolo della I campagna.

In conclusione, i *fingerprint* rilevanti dei suoli emersi dai dati di campionatura sono quelli denotati come di *tipo 1* e *tipo 2* e identificano rispettivamente una contaminazione diffusa e una contaminazione locale. I *fingerprint* estremi del terzo fattore potrebbero rappresentare un altro tipo di contaminazione, o un mix di contaminazioni.

9.1.3 MAPPATURA DELLA CONTAMINAZIONE DIFFUSA

I campioni dei suoli, esclusi i dieci che esibiscono il *fingerprint* che è stato chiamato di *tipo 2*, evidenziano una contaminazione diffusa, spazialmente omogenea e di concentrazione generalmente bassa, derivante da trasporto e successiva deposizione atmosferica.

Una indagine su vasta scala, quale è quella effettuata in questo progetto, con una densità di prelievi mediamente di uno ogni 68 km², non consente di effettuare una delimitazione di dettaglio della concentrazione, ma è sufficiente a evidenziarne l'andamento medio su vaste aree paragonabili, quanto a dimensioni, a quella mediamente indagata da un campione.

La mappa della concentrazione diffusa è stata elaborata solamente per PCDD/PCDF, dato che per i DL-PCB, come è stato già rilevato, non è stato possibile distinguere, in base agli spettri del campione, contaminazioni locali da quella diffusa.

Propedeutica alla elaborazione della mappa è stata la caratterizzazione della variabilità spaziale della concentrazione mediante i variogrammi sperimentali [Chilès e Delfiner, 1999; Raspa, 2000a]. Quest'ultimi esprimono, per determinate distanze orientate, a meno del fattore 1/2, la media delle differenze quadrate delle concentrazioni di tutte le coppie di campioni separate da quelle distanze. I variogrammi sono stati calcolati sui trasformati gaussiani dei valori delle concentrazioni espresse in ngWHO98-TEQ/kg s.s. Una siffatta trasformazione, che dilata i valori bassi e contrae quelli alti, si rende necessaria quando, come nel presente caso, i dati presentano valori eccessivi localizzati in una qualche zona dell'area di indagine. L'analisi variografica sui dati aritmetici avrebbe mascherato le eventuali strutture di variabilità. Come si evince dalla *Figura 9.9*, dove nel grafico di sinistra sono riportati i variogrammi nelle direzioni SW-NE (45°) e SE-NW (135°), lungo la prima direzione agisce un trend che si fa sentire a partire da una distanza di 30 km e, al netto del *trend*, la variabilità spaziale presenta un comportamento isotropo con due strutture di variabilità, oltre a una nugget, che sono state aggiustate sul variogramma SE-NW esente dal *trend*, con delle funzioni di tipo sferico, rispettivamente con *range* 10 e 120 km. Il grafico di destra riporta il modello aggiustato, sovrapposto al variogramma sperimentale SE-NW. Le strutture di variabilità evidenziate dal variogramma sono da mettere in relazione con la struttura spaziale del fenomeno contaminante e ne suggeriscono la seguente plausibile interpretazione:

- la variabilità a piccolissima scala (nugget), che costituisce il 30% della variabilità complessiva, è da mettere in relazione con la variabilità dei fattori locali, tra i quali certamente la frazione di TOC, che a parità di carico contaminante, controlla l'affinità dei suoli per le molecole delle PCDD/PCDF;
- la variabilità alla scala di una diecina di km, che costituisce il 20% di quella totale, è da mettere in relazione con le sorgenti di contaminazione locale, quali le combustioni incontrollate di rifiuti abbandonati, emissioni domestiche, etc.;

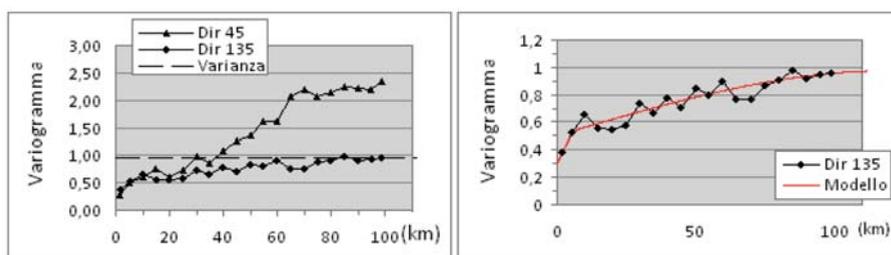


Figura 9.9: Variogrammi sperimentali (grafico di sinistra) e variogramma modello sovrapposto allo sperimentale esente da trend (grafico di destra) della concentrazione diffusa dei suoli calcolati con i dati della I campagna.

– il restante 50% si manifesta alla scala di qualche centinaio di km ed è da mettere in relazione con l'apporto atmosferico regionale o sub-regionale.

La ricostruzione spaziale della contaminazione è stata elaborata tramite stima a partire dai dati dei campioni di suolo, avendo sostituito le concentrazioni dei campioni aventi *fingerprint* di *tipo2* con quelle dei corrispondenti campioni ripetuti. Poiché il campione 141 non è stato ripetuto, il corrispondente dato è stato rimosso. Le concentrazioni dei campioni 122 e 139 sono state invece mediate con le quelle dei campioni di controllo. La stima è stata effettuata tramite kriging ordinario [Chilès e Delfiner, 1999; Raspa, 2000b] e ha avuto per oggetto la concentrazione media di diossine e furani di celle quadrate di 8 km di lato. Per poter esprimere i risultati con continuità, tramite curve di isoconcentrazione, il centro delle celle è stato fatto variare con un passo più piccolo del loro lato, sicché un punto della mappa risultante [Figura 9.10a], che costituisce appunto la mappa della contaminazione diffusa, indica la concentrazione media della cella centrata nel punto. Accanto alla suddetta mappa è stata anche elaborata quella della deviazione standard dell'errore di stima [Figura 9.10b], che costituisce una misura della accuratezza associata alla stima stessa.

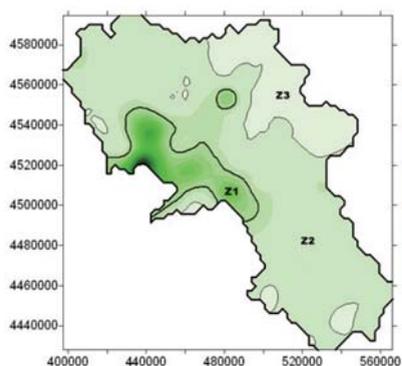


Figura 9.10a: Mappa della concentrazione di PCDD/PCDF in ngWHO98-TEQ/kg s.s. relativa alla contaminazione diffusa dei suoli stimata coi dati della I campagna.

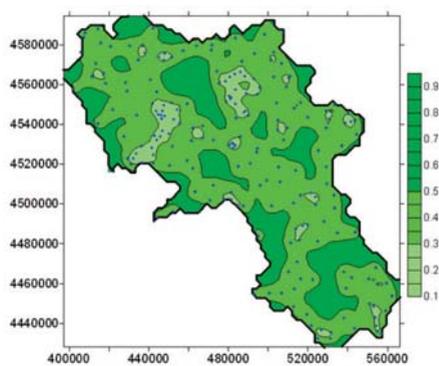


Figura 9.10b: Mappa della deviazione standard di stima associata alla mappa di Figura 9.10a.

Nella cartina delle concentrazioni, la linea che meglio discrimina (in quanto appare come il luogo dei punti di maggior gradiente) la parte del territorio a media contaminazione, indicata nella figura con **Z2**, dalle aree a contaminazione medio-alta, indicate con **Z1**, rappresenta un livello di concentrazione pari a 1,4 ngWHO98-TEQ/kg s.s., mentre la linea che separa l'area **Z2** da quella a bassa contaminazione, indicata con **Z3**, corrisponde ad una concentrazione di 1,0 ngWHO98-TEQ/kg s.s.. Si precisa che le specificazioni alta, media e bassa hanno un significato relativo. L'area **Z3**, coincidente prevalentemente con le parti orientali della Province di Benevento ed Avellino, presenta valori distintamente più bassi della media dell'intera Regione. Si tratta di una porzione di territorio relativamente omogenea ad uso

prevalentemente agricolo, caratterizzata rispetto al resto della Campania da un'altitudine moderatamente elevata e da una scarsa densità di centri abitati e di attività produttive. Questa porzione di territorio presenta concentrazioni di poco inferiori a 1,0 ngWHO98-TEQ/kg s.s..

Nella cartina della deviazione standard sono state indicate due linee iso-valore: a 0,3 e a 0,5 ng/kg che identificano tre aree di incertezza, nelle quali, al crescere dell'intensità del colore, la deviazione standard di stima è compresa rispettivamente negli intervalli 0,1 - 0,3; 0,3 - 0,5 e 0,5 - 0,9.

Nella *Tabella 9.2* sono riportate per le aree Z1, Z2 e Z3 le concentrazioni medie delle PCDD/PCDF e del TOC, differenziate per uso del suolo, calcolate con i dati dei campioni utilizzati per la costruzione della mappa che cadono al loro interno.

Tabella 9.2: Concentrazione media diffusa di PCDD/PCDF e del TOC nelle aree ad alta (Z1), media (Z2) e bassa (Z3) concentrazione diffusa.

uso suolo	Area Z1			Area Z2			Area Z3		
	n.	PCDD/PCDF	TOC	n.	PCDD/PCDF	TOC	n.	PCDD/PCDF	TOC
	campioni	ngWHO98-TEQ/kg s.s. (n.d.=DL)	g/kg	campioni	ngWHO98-TEQ/kg s.s. (n.d.=DL)	g/kg	campioni	ngWHO98-TEQ/kg s.s. (n.d.=DL)	g/kg
Urbano	14	3,30	20,26	6	1,16	27,87	0	-	-
Agricolo	18	2,07	18,79	83	1,07	22,62	28	0,96	12,49
Libero	0	-	-	26	1,10	38,74	2	0,96	13,30
Bosco	1	1,45	18,00	20	1,08	34,74	1	0,99	9,5
complessivo	33	2,64	19,39	135	1,07	27,75	31	0,96	12,44

Come si evince dalla *Tabella 9.2* le concentrazioni nelle aree agricole del territorio Z2 sono più basse (circa la metà) di quelle delle corrispondenti aree di Z1. Questo dato direbbe che nelle aree agricole di Z1 insistono significative sorgenti di contaminazione a carattere locale, per es. combustioni incontrollate. La presenza di tali fenomeni in Z2 non è però esclusa, ma solo più contenuta, dal momento che, in questa parte di territorio, la concentrazione dei contaminanti nelle aree agricole è pressoché identica a quella delle aree boschive, mentre la frazione del TOC, che, ricordiamo, è il fattore che controlla l'affinità dei suoli per i contaminanti organici, è il 65%.

La cartina di *Figura 9.10a* potrebbe anche avere il significato di mappa della concentrazione di *background* delle PCDD/PCDF, ma quest'aspetto merita di essere approfondito in ambito scientifico alla luce dei diversi contributi disponibili sull'argomento nella letteratura internazionale.

9.1.4 DIFFERENZIAZIONE FRA CONTAMINAZIONE DIFFUSA E CONTAMINAZIONE LOCALE: SOGLIE DI ATTENZIONE

A livello gestionale, potrebbe essere importante saper distinguere sul territorio, unicamente sulla base dei valori di concentrazione, una contaminazione da sorgente puntuale da quella legata al carico atmosferico diffuso, nella precedente sezione specificata come diffusa. Ciò consentirebbe di prevenire il rischio di attribuire ad un sito responsabilità di contaminazione indebite. A tale scopo è sufficiente determinare

delle soglie, una per ognuna delle tre aree della mappa di *Figura 9.10a*. Le soglie possono ragionevolmente essere fatte coincidere con i valori più alti osservati nelle suddette aree, tenendo conto delle loro distribuzioni di frequenza, riportate nella *Figura 9.9*. Come si può osservare per le aree Z2 e Z3 le concentrazioni evolvono nell'intervallo dei valori riscontrati con gradualità, mentre nell'area Z1 il grafico presenta delle lacune dovute alle elevate concentrazioni dei campioni 139 e 122. Le concentrazioni massime, e quindi le soglie, nelle aree Z2 e Z3 corrisponderebbero rispettivamente a 1,54 e 1,03 ngWHO98-TEQ/kg s.s., [cautelativamente 1,5 e 1,0]. Per ciò che concerne l'area Z1, poiché vi è il dubbio se considerare diffusa o meno la concentrazione riscontrata nei siti 139 e 122, possiamo cautelativamente considerarle non diffuse e porre, ancor cautelativamente, la soglia a 4,0.

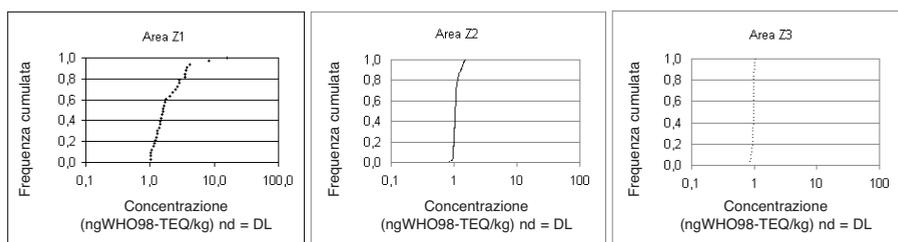


Figura 9.11: Frequenze cumulate della concentrazione di PCDD/PCDF (N.D. = D.L.) in ngWHO98-TEQ/kg s.s. nelle aree ad alta (Z1), media (Z2) e bassa (Z3) contaminazione diffusa.

Tali soglie non sono riferibili a valori limite di rischio per la salute umana o per l'ambiente, ma rappresentano una stima cautelativa del valore limite di concentrazione attribuibile alla contaminazione diffusa presente nelle tre aree della regione. Un superamento di questi valori indica pertanto che nel sito investigato potrebbero essere in atto una o più sorgenti di puntuali contaminazione. Con questo significato, i suddetti valori di soglia possono rappresentare delle "soglie di attenzione".

Tale classificazione può permettere di differenziare una sorgente locale dalla contaminazione diffusa, derivante dalle "normali attività" nei tre territori caratterizzati dai rispettivi livelli di antropizzazione (densità di popolazione e densità di insediamenti produttivi).

9.1.5 ANALISI DEI FINGERPRINT SUI CAMPIONI DEI SEDIMENTI FLUVIALI

Il numero di campioni raccolti nei sedimenti fluviali è 200 e le relative concentrazioni medie globali sono 94,62 ng/kg, corrispondenti a 1,87 ngWHO98-TEQ/kg s.s., per PCDD/PCDF e 3350 ng/kg, corrispondenti a 1,30 ngWHO98-TEQ/kg s.s., per i DL-PCB. L'istogramma cumulato delle concentrazioni tossicologiche per le PCDD/PCDF e per i DL-PCB è riportato nella *Figura 9.12*. Come si può osservare, la prima importante discontinuità della concentrazione di diossine e furani si ha al valore di 2.65 ngWHO98-TEQ/kg s.s., più basso del corrispondente 4,21 ngWHO98-TEQ/kg s.s. dei suoli. I valori più alti di 2,65 sono 15.

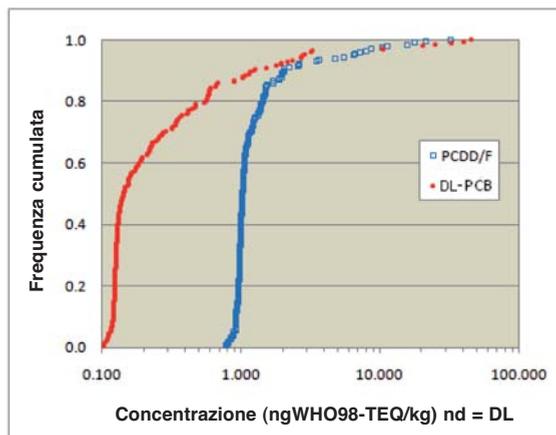


Figura 9.12: Istogramma cumulato delle concentrazioni di PCDD/PCDF e DL-PCB in ngWHO98-TEQ/kg s.s. relativo ai dati dei sedimenti fluviali (I campagna).

Nella Figura 9.13 è riportata, per ciascun congenere, la percentuale di campioni con concentrazione di diossine e furani superiore ai limiti di rilevabilità. Da un confronto con il corrispondente grafico dei suoli [Figura 9.5], emerge macroscopicamente che, per i PCDD/PCDF con grado di clorurazione da 4 a 6, la percentuale di concentrazioni sopra i limiti di rilevabilità è nel caso dei sedimenti superiore a quella dei suoli: mediamente 27,1% contro 13,4%. La percentuale media su tutti i congeneri è 43,4% contro 39,7% dei suoli.

Il numero di campioni con *fingerprint* valido, secondo il criterio assunto nel *Sottoparagrafo 9.1.1*, è 60 su 200 campioni analizzati.

Anche nel caso dei sedimenti l'ACP è stata di aiuto nel raggruppare i campioni per tipologia di fingerprint. Nella Figura 9.14 è riportata la proiezione dei punti-variabile nel

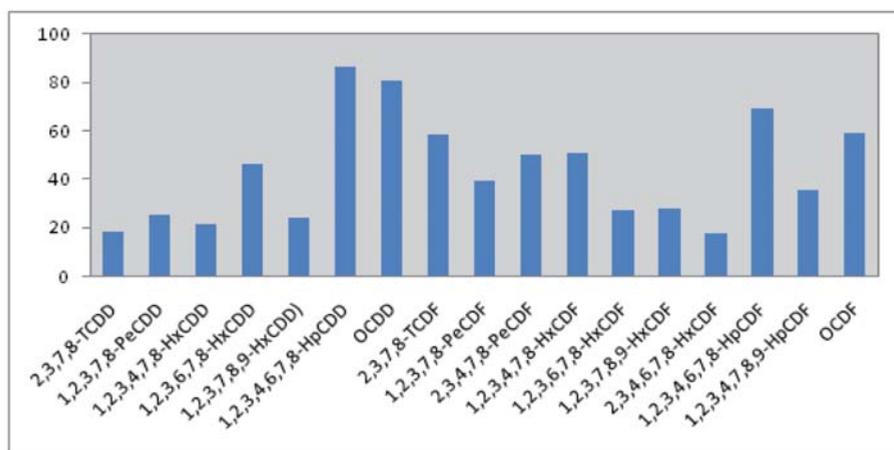


Figura 9.13: Percentuale dei campioni con concentrazioni di PCDD/PCDF (congenere per congenere) superiori ai limiti di rilevabilità calcolata sui campioni dei sedimenti fluviali (I campagna)

piano dei primi due fattori (f_1 , f_2), che spiegano l'82% della variabilità totale. I due fattori evidenziano altrettanti comportamenti indipendenti dei congeneri: il primo vede fortemente correlati fra loro tutti i congeneri con grado di clorurazione da 4 a 6, con in più il congenere F72, in contrapposizione con D8 (OCDD). Il secondo contrappone il contributo della coppia di congeneri D7 - D8 a quello della coppia F71 - F8 (OCDF), per cui all'aumentare del contributo dell'una diminuisce il contributo dell'altra.

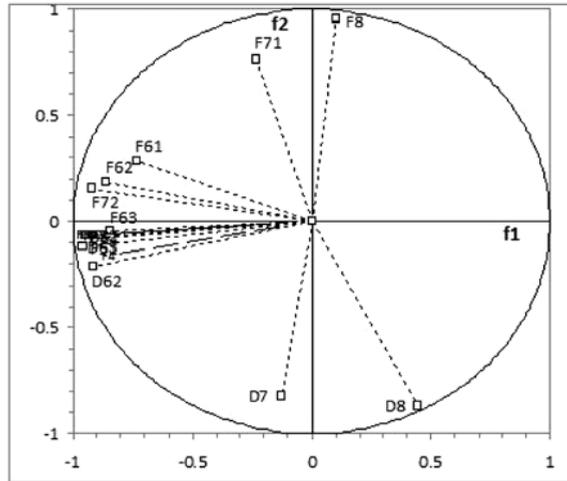


Figura 9.14: Cerchio di correlazione dell'ACP effettuata con i dati dei sedimenti (I campagna). La proiezione si riferisce ai punti-variabile (contributi dei congeneri alla contaminazione complessiva) sul piano dei primi due fattori.

Sulla base delle indicazioni derivate dall'ACP i campioni dei sedimenti sono stati suddivisi in due gruppi.

Il primo comprende i campioni (circa due terzi) il cui fingerprint è caratterizzato dalla prevalenza di OCDD rispetto agli altri congeneri [Figura 9.15a]. Nella figura i fingerprint sono classificati secondo il contributo di OCDD. Si riscontra una somiglianza con il gruppo prevalente dei fingerprint dei campioni di suolo, che indicherebbe una comune origine.

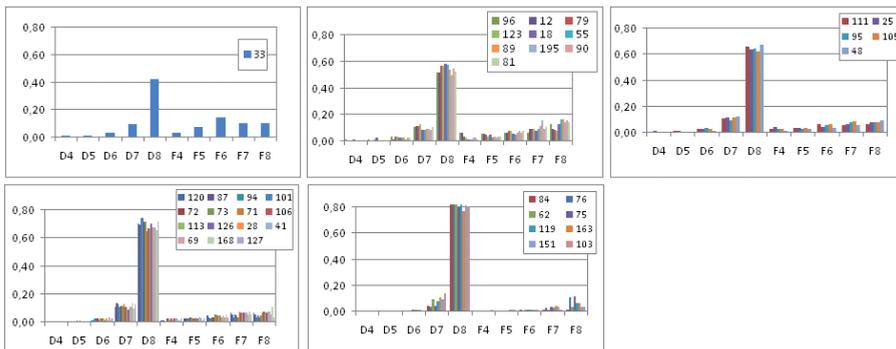


Figura 9.15a: 1° gruppo di fingerprint dei sedimenti fluviali (I campagna).

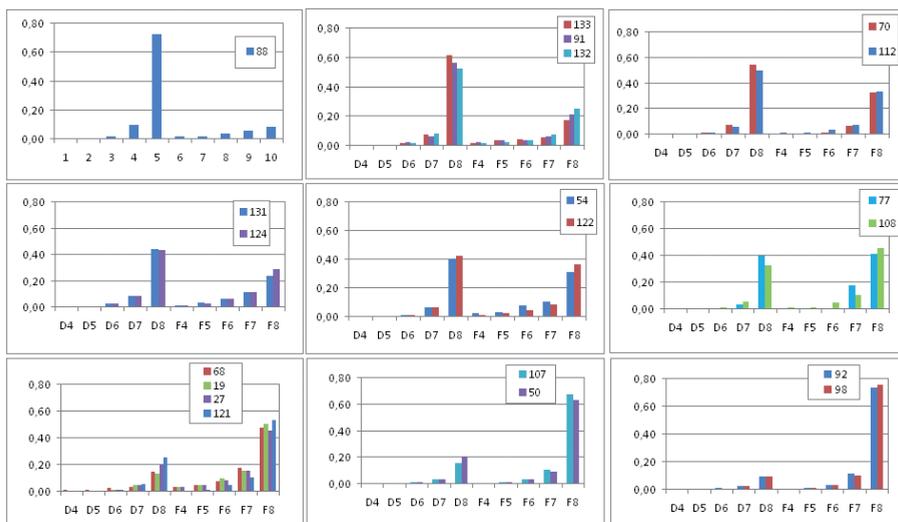


Figura 9.15b: 2° gruppo di fingerprint dei sedimenti fluviali (I campagna).

L'altro gruppo di campioni è caratterizzato da *fingerprint* in cui un contributo alla contaminazione, che va dal 70 al 100%, è ripartito tra le due coppie di congeneri D7-OCDD e F71-OCDF con prevalenza ora di una coppia ora dell'altra. Nella Figura 9.15b sono riportati i relativi fingerprint ordinati in maniera da evidenziare le gradualità dei contributi riscontrati. Un'interpretazione intuitiva della contaminazione associata ai suddetti *fingerprint* potrebbe essere la seguente: poiché tutti questi *fingerprint* si possono considerare derivati da un mix dei due fingerprint estremi (vicini al primo e all'ultimo di quelli riportati in figura), la contaminazione in questione potrebbe essere il risultato di un mix delle due corrispondenti contaminazioni: una, simile a quella dei suoli, di provenienza prevalentemente atmosferica, l'altra probabilmente dovuta a erosione di suoli particolarmente contaminati nella parte superficiale. Si fa comunque presente che nei campioni di suolo della I campagna non è stato riscontrato alcun *fingerprint* con un elevato apporto di OCDF, che al massimo ha raggiunto valori attorno al 20% nei campioni 62, 63 e 76 [Figura 9.7c] i cui *fingerprint* sono somiglianti a quelli dei campioni di sedimento 133, 91 e 132 riportati nella precedente figura. Apporti elevati di OCDF, come si vedrà, sono stati invece riscontrati in ben 3 campioni di suolo della seconda campagna: il 314, prelevato in uno dei siti scelti casualmente [Figura 9.19a], che presenta un fingerprint somigliante a quello del campione 108 con un contributo di OCDF del 40% e i campioni 345 e 422, prelevati nelle adiacenze di impianti industriali [Figura 9.22], che presentano un fingerprint somigliante a quello del campione 77 con un apporto di OCDF rispettivamente del 33 e del 35%. Un altro campione, il 449, prelevato nelle stesse aree, presenta un fingerprint simile a quello del sopra citato campione 133.

9.1.6 ANALISI DEI SEDIMENTI MARINO-COSTIERI

Sessantotto prelievi di sedimento sono stati effettuati in corrispondenza delle foci a mare dei principali corsi d'acqua, quattro per ogni corpo idrico. Le concentrazioni rilevate sono inferiori a quelle di suoli e sedimenti fluviali con variazioni

modeste; il valore massimo per PCDD/PCDF è 1,54 ngWHO98-TEQ/kg s.s., mentre per i DL-PCB è 1,85 ngWHO98-TEQ/kg s.s.. Fanno eccezione le foci del Garigliano e del Sarno dove le concentrazioni sono molto più elevate che altrove. L'analisi degli spettri di composizione [Figura 9.16], nove in tutto secondo il criterio adottato, indica che la contaminazione evidenziata è in parte riconducibile, come origine, alla stessa dei suoli. Due campioni presentano un *fingerprint* che si discosta dagli altri in quanto caratterizzato da un elevato contributo della classe F7. Un *fingerprint* di emissione con un contributo del congenere F, nettamente prevalente su tutti gli altri, corrisponde alla combustine di benzina con piombo [cfr. appendice in coda al presente capitolo].

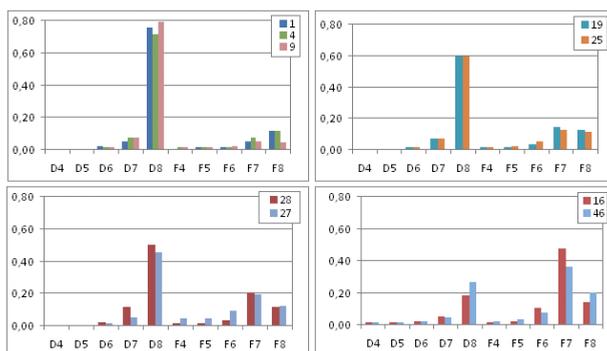


Figura 9.16: *Fingerprint* dei sedimenti marini (I campagna).

9.2 ANALISI SPAZIALE DEI DATI DELLA II CAMPAGNA

I dati presi in considerazione in quest'analisi sono quelli provenienti dal campionamento dei suoli relativamente a tre modalità di scelta dei siti campionati: casuale, in prossimità di combustioni incontrollate e nelle vicinanze di grandi impianti industriali.

9.2.1 SITI SCELTI IN MANIERA CASUALE

I campioni di suolo raccolti sono stati 66 e la campionatura è stata eseguita con le stesse modalità usate nella prima campagna. Questo renderebbe i campioni delle due campagne mescolabili, come se provenissero da un'unica campagna. La localizzazione dei campioni è evidenziata sulla mappa della contaminazione diffusa [Figura 9.17].

Il trattamento analitico è stato però effettuato in un laboratorio diverso da quello utilizzato nella prima campagna e, rispetto a quest'ultimo, i limiti di rilevanza sono risultati essere mediamente più alti. Questa circostanza limita il confronto tra i risultati delle due campagne a operazioni che coinvolgono solo le concentrazioni alte. I *fingerprint* dei campioni, risultati validi secondo il criterio precedentemente assunto, sono stati 33, pari al 50% dei campioni analizzati.

Questo dato è più alto di quello della I campagna (33%), ma bisogna tenere presente che nella seconda campagna non è stata interessata dal campionamento l'area **Z3**, contraddistinta nella I campagna da una elevata frazione di concentrazioni al di sotto del limite di rilevabilità. Nella *Figura 9.18* è riportata la percentuale di campioni con concentrazione di diossine e furani superiore ai limiti di rilevabilità. La percentuale media è 46,8, più alta del 39,7% dei suoli della I campagna.

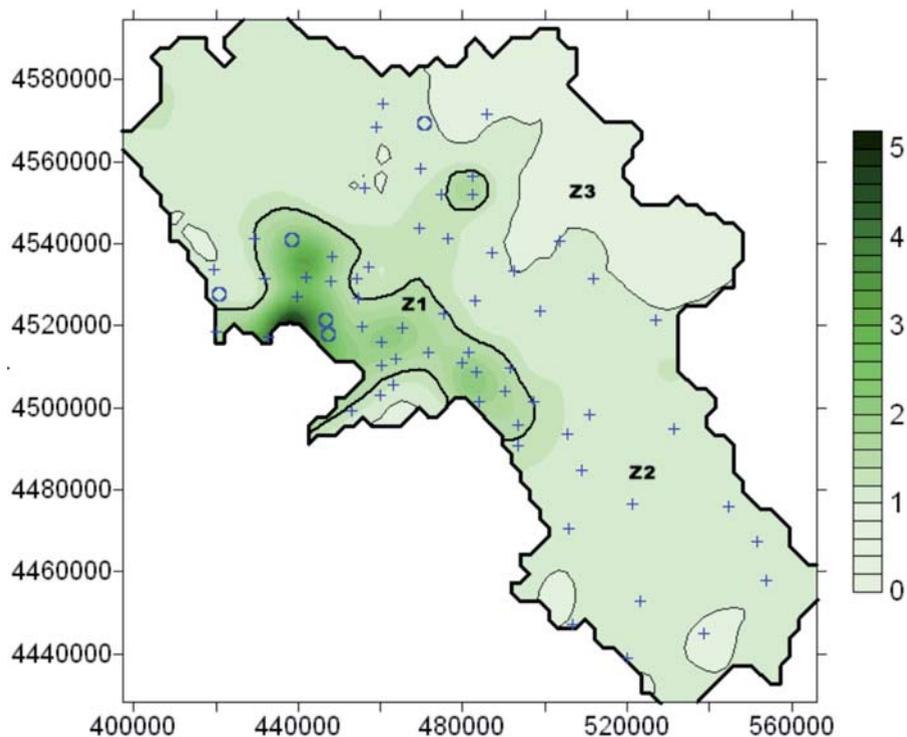


Figura 9.17: Localizzazione dei campioni di suolo a ubicazione casuale (II campagna) sulla mappa della contaminazione diffusa (espressa in ngWHO98-TEQ/kg s.s.) già riportata in Figura 9.10a. I cerchietti indicano i campioni con concentrazione superiore a 4 ng/kg.

La prima operazione è stata di valutare le concentrazioni più alte rispetto alle soglie d'attenzione definite nel *Paragrafo 9.1.4*. A tale scopo sono stati presi in esame i 5 campioni (numerati con 286, 271, 281, 314 e 284) con concentrazione superiore a 4 ngWHO98-TEQ/kg s.s., cioè alla soglia ipotizzata per l'area Z1 della mappa della contaminazione diffusa. I cinque dati di concentrazione, corrispondenti a 5,66 - 5,55 - 4,76 - 4,25 e 4,1 ngWHO98-TEQ/kg s.s., superano a maggior ragione le soglie ipotizzate nelle restante due aree. Nella *Figura 9.17* appena citata è riportata, sulla mappa della contaminazione diffusa, la localizzazione dei 66 campioni, di cui sono differenziati, mediante cerchietti, i cinque a concentrazione più alta. I fingerprint di quest'ultimi sono riportati nella *Figura 9.19a*.

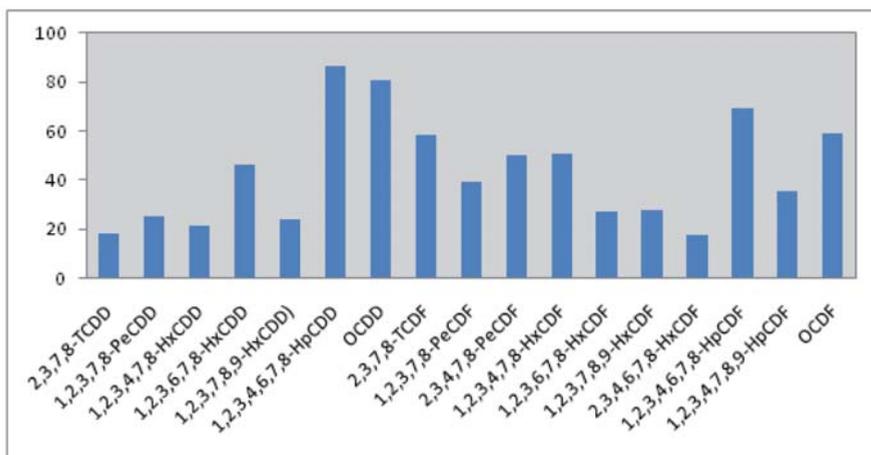


Figura 9.18: Percentuale delle concentrazioni di PCDD/PCDF (congenere per congenere) superiori ai limiti di rilevabilità calcolata sui campioni di suolo a ubicazione casuale (Il campagna).

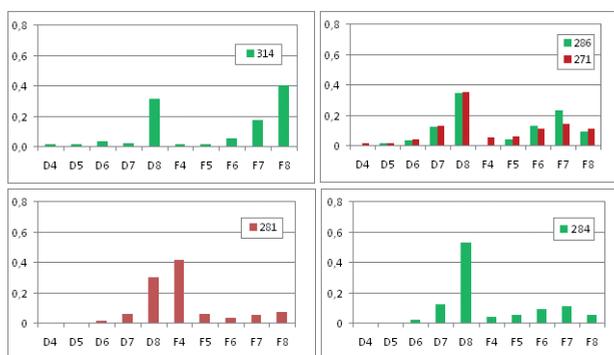


Figura 9.19a: Fingerprint dei campioni di suolo a ubicazione casuale aventi concentrazione in ngWHO98-TEQ/kg s.s. superiore a 4 ng/kg (Il campagna).

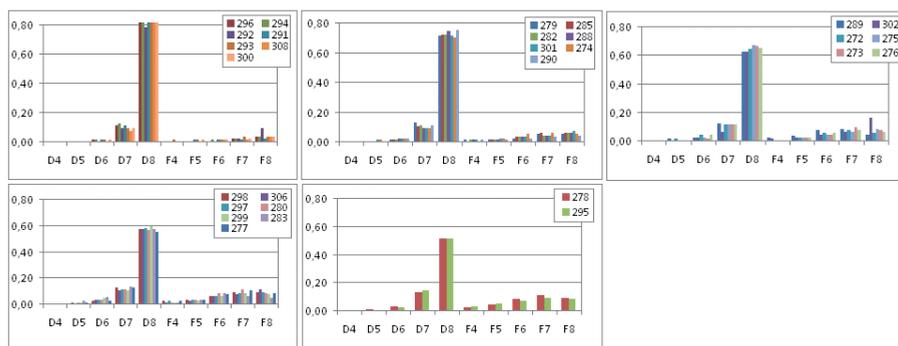


Figura 9.19b: Fingerprint dei campioni di suolo a ubicazione casuale esclusi quelli con concentrazione in ngWHO98-TEQ/kg s.s. superiore a 4 ng/kg (Il campagna).

I due campioni a concentrazione più elevata [286 e 271], rispettivamente con 17 e 16 concentrazioni rilevate, esibiscono un *fingerprint* di *tipo2*, segno di contaminazione locale. Il campione 281, con 13 concentrazioni rilevate e tutte le 10 classi di congeneri rappresentate, presenta un *fingerprint* molto particolare non riscontrato in nessun altro campione della prima campagna, di alcuna matrice ambientale, ed è molto probabile che indichi una contaminazione locale. Il campione 314 presenta invece un *fingerprint* somigliante a uno dei misti dei sedimenti fluviali [Figura 9.15b]. In quest'ultimo campione le molecole rilevate sono soltanto tre (OCDD; 1,2,3,4,6,7,8-HpCDF; OCDF); ma poiché le loro concentrazioni sono di molto superiori ai limiti di rilevazione degli altri congeneri, il fingerprint può essere considerato rappresentativo. Il campione 284, con 14 concentrazioni rilevate, presenta un fingerprint di *tipo1*, tipico dei suoli. Concentrazioni alte con fingerprint della varietà del *tipo1* erano state riscontrate nei siti 122 (Caivano) e 139 (via Acton, Na) della prima campagna.

L'esito del confronto segna una conferma del significato e dei valori attribuiti alle soglie d'attenzione.

I fingerprint (considerati validi) dei restanti campioni, sono tutti omogenei tra loro e catalogabili come di *tipo1* [Figura 9.19b].

Si conferma la contaminazione omogenea evidenziata dai fingerprint della gran parte dei campioni, unitamente alla presenza di contaminazione locale evidenziata dai fingerprint dei quattro campioni (su sessantasei) a concentrazione più alta.

9.2.2 SITI IN PROSSIMITÀ DI COMBUSTIONI DI RIFIUTI ABBANDONATI

I dati provengono da campionamenti del suolo effettuati nelle prossimità di combustioni di cumuli di rifiuti abbandonati. Sono stati campionati 15 siti, raccogliendo un massimo di otto campioni attorno ad ogni cumulo a una distanza media da quest'ultimo di 50 m. In tutto sono stati raccolti e analizzati 104 campioni, al netto delle ripetizioni. I risultati delle analisi hanno registrato una più alta (rispetto ai campioni *random* dei suoli) percentuale di concentrazioni di PCDD/PCDF elevate (19 valori superiori a 4 ngWHO98-TEQ/kg s.s., di cui 6 oltre il limite normativo di 10). Per 73 campioni è stato possibile calcolare un fingerprint secondo il criterio precedentemente adottato: una percentuale di campioni (70%) molto elevata, se confrontata con i dati dei campioni *random* sia della I che della II campagna, dovuta alle più alte concentrazioni. La percentuale di campioni con concentrazioni sopra i limiti di rilevanza è riportata nella Figura 9.20. La percentuale media su tutti i congeneri è 63,2. I fingerprint selezionati sono riportati nella Figura 9.21. È stato sorprendente notare come tutti i 73 *fingerprint* fossero stati già riscontrati nei siti della prima campagna e in quelli scelti a caso della seconda [cfr. Figure 9.7, 9.8, 9.19a e 9.19b].

Dei sei campioni con concentrazioni sopra il limite normativo tre presentano il *fingerprint* che è stato chiamato di *tipo1* e gli altri tre un *fingerprint* caratterizzato, rispetto a quest'ultimo, da un più elevato contributo del congenere 1,2,3,4,6,7,8-HpCDD. I restanti 13 campioni con concentrazione maggiore di 4 ngWHO98-TEQ/kg s.s. hanno fingerprint di *tipo1*, ad eccezione del campione 808 di concentrazione 4,82 ngWHO98-TEQ/kg s.s. cui compete un fingerprint di *tipo2* o un misto con una forte prevalenza del *tipo2*.

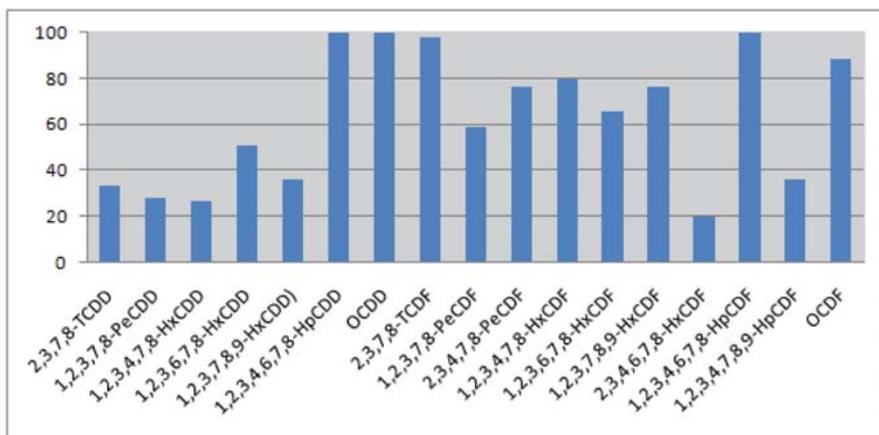


Figura 9.20: Percentuale dei campioni con concentrazioni di PCDD/PCDF (congenere per congenere) superiori ai limiti di rilevabilità calcolata sui campioni di suolo prelevati nelle prossimità di combustioni di rifiuti abbandonati (II campagna).

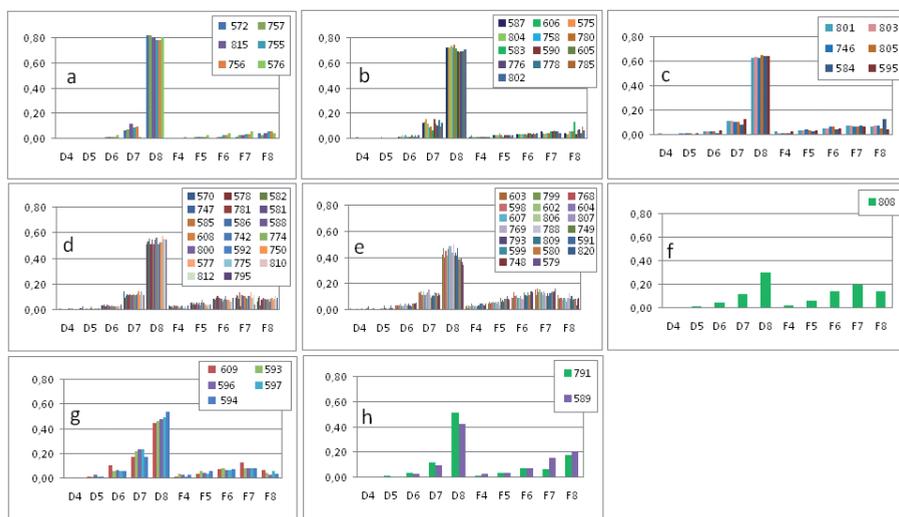


Figura 9.21: Fingerprint dei campioni di suolo ubicati nelle prossimità di combustioni incontrollate di rifiuti abbandonati (II campagna).

La circostanza che vede una contaminazione causata da combustioni in atto al momento della campionatura, e quindi recente, sovrapporsi alla preesistente contaminazione diffusa dei suoli, senza alterarne [complessivamente] gli spettri, vorrebbe dire che la contaminazione diffusa dei suoli è prevalentemente riconducibile, con il successivo concorso del trasporto e della diffusione atmosferici, a fenomeni di combustione di questo tipo. Inoltre questi dati mostrano che è anche possibile riscontrare localmente alte contaminazioni caratterizzate da un *fingerprint* di tipo 1.

Osservando i *fingerprint* con attenzione alla localizzazione dei rispettivi campioni, emerge un altro dato: i fingerprint dei campioni prelevati nello stesso sito, pur mantenendosi in larghissima misura entro la varietà del *tipo 1*, sono molto varia-

bili tra di loro. La suddetta variabilità è da attribuirsi alla varietà, nello stesso sito, dei materiali combustibili. Facendo riferimento alla *Figura 11.21*, si possono citare come esempi i seguenti siti:

- Marcianise (CE): dei quattro *fingerprint* selezionati il 572 è compreso nel gruppo *a*; il 575 nel gruppo *b*; il 570 e il 577 nel gruppo *d*.
- Caivano (NA), loc. Casolla: gli otto *fingerprint* appartengono a cinque gruppi diversi: il 587 e il 590 al gruppo *b*; il 586, 588 e 592 al gruppo *d*; il 591 al gruppo *e*; il 593 al gruppo *g*; il 589 al gruppo *h*.
- Crispano (NA), loc. Tavernola: gli otto *fingerprint* appartengono a quattro gruppi diversi: il 605 e il 606 al gruppo *b*; il 608 al gruppo *d*; il 602, 603, 604 e 607 al gruppo *e*; il 609 al gruppo *g*.
- Caivano (NA), campo nomadi: dei sei *fingerprint* selezionati l'810 e 812 appartengono al gruppo *d*; l'806, 807 e 809 appartengono al gruppo *e*; l'808 appartiene al gruppo *f* (*fingerprint* di *tipo2*).
- Afragola (NA), loc. Salicelle: dei sei *fingerprint* selezionati il 780, il 776 e 778 appartengono al gruppo *b*; il 774, 775 e 781 al gruppo *d*. Si rileva che i campioni 780 e 781, cui competono *fingerprint* differenti (pur entro il *tipo1*) e concentrazioni molto differenti (rispettivamente 2,86 e 20,87 ngWHO98-TEQ/kg s.s.) sono stati prelevati a una distanza molto ravvicinata: circa 3,6 m.

Si rileva inoltre che il sito 122 (Caivano) della I campagna [*Figura 9.4m*] si presenta, dal punto di vista dei *fingerprint* come uno di quelli appena descritti. Uno dei cinque campioni di controllo esibisce un *fingerprint* di *tipo2* e gli altri quattro esibiscono *fingerprint* di *tipo1* che, con riferimento alla situazione appena descritta, attribuiremmo ai gruppi *b*, *c* e *d*. Questo farebbe pensare ad una comune origine della contaminazione. Tra l'altro, la scheda del campione 122 indica nelle vicinanze la presenza di rifiuti abbandonati.

Una situazione molto diversa presenta invece il sito 139 della I campagna [via Acton, Na]. Anch'esso, come il 122, è caratterizzato da concentrazione elevata e *fingerprint* del *tipo1*. La diversità sta nel fatto che tutti i 14 campioni di controllo presentano un *fingerprint* identico, anche se con concentrazione variabile. Questo vorrebbe dire che la contaminazione del sito 139 ha origine diversa dalla combustione di rifiuti abbandonati e, in particolare, riconducibile a combustione di materiale omogeneo.

9.2.3 SITI IN VICINANZA DI IMPIANTI INDUSTRIALI

I dati provengono da campionamenti del suolo effettuati attorno a 20 impianti industriali a distanze mediamente di un centinaio di metri dal muro di cinta. Si tratta di impianti che comportano processi di combustione, quali cementifici, fonderie, centrali elettriche, impianti metallurgici e di produzione di vetro. Sono stati raccolti in totale 184 campioni di cui 65 analizzati per PCDD/PCDF, al netto dei campioni ripetuti. Di essi solo 15 (circa il 25%) hanno avuto un numero di concentrazioni rilevate sufficiente a calcolare il *fingerprint* con le restrizioni stabilite: una percentuale molto bassa se paragonata al 70% della tipologia discussa nella sezione precedente. I 15 *fingerprint*, raggruppati in funzione del loro andamento, sono riportati nella *Figura 9.22*. Eccezione fatta per il *fingerprint* 433, caratterizzato da un contributo dei furani pari all'86% (non riscontrato fin qui in nessun altro campione né di suolo né di sedimento), degli altri, come si può osservare dalla figura appena citata, si è avuto già riscontro nei campioni di suolo della I e/o della II campagna.



Figura 9.22: *Fingerprint dei campioni di suolo ubicati nelle vicinanze di impianti industriali (II campagna).*

Ovviamente non c'è nessuna relazione tra la tipologia di impianto e la tipologia di contaminazione in quanto, quest'ultima dipende dal processo di combustione, che può cambiare da impianto a impianto anche della stessa tipologia. Comunque dei fingerprint non tipici della contaminazione diffusa il 449 e il 345 si riferiscono a campioni raccolti attorno a centrali, il 422 attorno a impianto metallurgico e il campione 433 attorno a fonderia.

Esaminiamo ora le alte concentrazioni riscontrate, tenendo presente i *fingerprint* sopra riportati. Rispetto al limite di 10 ng I-TEQ/kg s.s. ci sono stati quattro superamenti con valori di 33,27 - 29,23 - 9,64 e 10,02 corrispondenti rispettivamente ai campioni 433, 437, 345 e 439.

Del campione 433 si è già detto e potrebbe trattarsi di combustione di PCB. Il campione 437 presenta uno spettro in cui si può riconoscere una prevalente componente del *fingerprint* di *tipo2*, che più volte si è visto associato a concentrazioni elevate (il campione di suolo della II campagna 271 presenta un *fingerprint* simile con una concentrazione di 5,5 ng I-TEQ/kg s.s. [Figura 9.19a]. Il campione 345 presenta un fingerprint che rientrerebbe nel secondo gruppo dei fingerprint dei sedimenti della I campagna [Figura 9.15b], riscontrato anche nei suoli *casuali* della II campagna [Figura 9.19a]. In entrambi i casi si è visto associato, anche se non univocamente, a concentrazioni elevate. Pressoché uguale al precedente è il *fingerprint* del campione 422 e anche il 449 può essere considerato della stessa tipologia, con una gradazione diversa. Essendo stata riscontrata questa tipologia di *fingerprint* in ben tre campioni su 15 selezionati, si sarebbe indotti a ritenere che la contaminazione ad essa [o meglio al *fingerprint* estremo] associata sia da mettere in relazione ad emissioni di tipo industriale. Infine il campione 439 presenta un *fingerprint* tipico dei suoli, molto simile al più volte citato campione 122 delle I campagna, anch'esso associato a concentrazione elevata.

9.3 CARATTERIZZAZIONE DELL'ESPOSIZIONE AMBIENTALE

I PCDD, PCDF E DL-PCB sono molecole caratterizzate da un'elevata persistenza ambientale accompagnata da prevalenti caratteristiche idrofobiche; esse tendono a legarsi alle fasi organiche e lipofile come il carbonio organico presente nei suoli e nei sedimenti, e ai lipidi nella biomassa. Tali caratteristiche determinano l'affinità delle singole molecole per le varie matrici presenti nell'ecosistema e contribuiscono in modo sostanziale a determinarne il destino ambientale.

Fra gli strumenti comunemente utilizzati per valutare il comportamento ambientale delle sostanze chimiche vi sono i modelli del destino ambientale, come i modelli chemiodinamici di fugacità⁵, che si basano sulla descrizione di scenari a diversi livelli di approfondimento e di complessità, e utilizzano come dati di partenza semplici proprietà chimico fisiche [tensione di vapore, solubilità in acqua, coefficiente di ripartizione n-ottanolo/acqua, emivite nelle principali fasi ambientali]. I modelli chemiodinamici permettono, in particolare, di comprendere il comportamento multimediale, ovvero come una molecola si distribuisce, si accumula o viene trasportata o degradata, sulla scorta dell'interazione fra caratteristiche molecolari ed ambientali.

Per studiare il destino ambientale PCDD, PCDF e DL-PCB si utilizzerà inizialmente il modello valutativo EQC⁶, che permette di confrontare le molecole in base alla loro affinità per uno o più comparti ambientali in un ambiente regionale generico; tale stadio permette di caratterizzare il comportamento di una molecola in un ambiente generico nel quale si può valutare come le caratteristiche della molecola e le modalità di scarico possano influenzare il destino ambientale. In seguito verrà impiegato il modello regionale ChemCAN⁷, più adatto a valutare la situazione su una scala regionale più aderente alle condizioni medie della Campania. Tale modello servirà per valutare alcuni scenari di esposizione ambientale, confrontare le concentrazioni stimate con quelle rilevate in campo e stabilire la direzione dei maggiori flussi di contaminanti tra i vari comparti dell'ecosistema.

9.3.1 MODELLO VALUTATIVO EQC

In *Figura 9.23* sono rappresentate le percentuali di ripartizione di diossine, furani e DL-PCB, in condizioni di riferimento standard nelle varie matrici ambientali, e quindi senza alcun riferimento al caso specifico della Campania. Per tale esemplificazione è stata scelta una molecola per classe, con caratteristiche intermedie,

⁵ Per una descrizione dei modelli di fugacità vedi Mackay [2001] e Di Guardo [1998].

⁶ Equilibrium Criterion model, [Mackay *et al.*, 1996 a, b]. È composto di una serie di livelli di crescente complessità (dal livello I al III) ed è in grado di calcolare la ripartizione ed il destino ambientale di molecole di varie tipologie.

⁷ Mackay *et al.*, 1996 a, b. È un modello a stato stazionario/non-stazionario (sviluppato da Mackay e colleghi) che descrive la ripartizione ed il destino ambientale delle sostanze organiche in un ambiente regionale specificato. Questo modello utilizza informazioni sulle proprietà delle sostanze chimiche e dell'ambiente per ottenere una descrizione della ripartizione e del trasporto tra i comparti e della persistenza. ChemCAN stima le concentrazioni nell'aria, nel suolo, nell'acqua, nei sedimenti, nella vegetazione, ecc.

in rappresentanza dell'insieme delle PCDD, dei PCDF e dei DL-PCB. La ripartizione ambientale illustrata evidenzia come la molecola tipo, una volta immessa in un particolare comparto ambientale (ad esempio l'aria), abbia la tendenza a distribuirsi tra le diverse matrici (aria, suolo, acqua e sedimenti) secondo le caratteristiche chimico-fisiche considerate dal modello di simulazione.

Con maggior precisione, la simulazione prodotta dal modello consente di valutare i seguenti scenari:

1. **Scarico in aria, ossia il contaminante è introdotto solo nell'atmosfera:** la principale matrice di destinazione è il suolo (dal 78,4% dei PCDF al 94,3 % delle PCDD); circa il 5% dei PCDD ed il 20% dei PCDF si distribuisce nei sedimenti. I DL-PCB hanno un comportamento intermedio Per ognuna delle tre famiglie solo una piccola porzione del contaminante rimane in aria. Se le molecole dall'aria si depositano sull'acqua, esse vengono efficientemente trasferite ai sedimenti. Ciò mostra come tali sostanze, emesse in aria possano raggiungere i suoli e determinarne concentrazioni diffuse.
2. **Scarico in acqua:** la molecola tende a legarsi ai sedimenti, con percentuali comprese fra il 98% per le PCDD/PCDF, ed il 90% per DL-PCB. Per questi ultimi, circa il 7% può volatilizzare dall'acqua per essere poi depositato al suolo. Le caratteristiche altamente idrofobiche di questi composti organici dimostrano la scarsa utilità di ricercare PCDD/PCDF nella matrice acquosa, a meno di scarichi pressoché contemporanei e continui.
3. **Scarico al suolo:** più del 96% della massa dei contaminanti persiste nel suolo con un minimo movimento verso altre matrici: il suolo si comporta come "accumulatore" di queste sostanze.

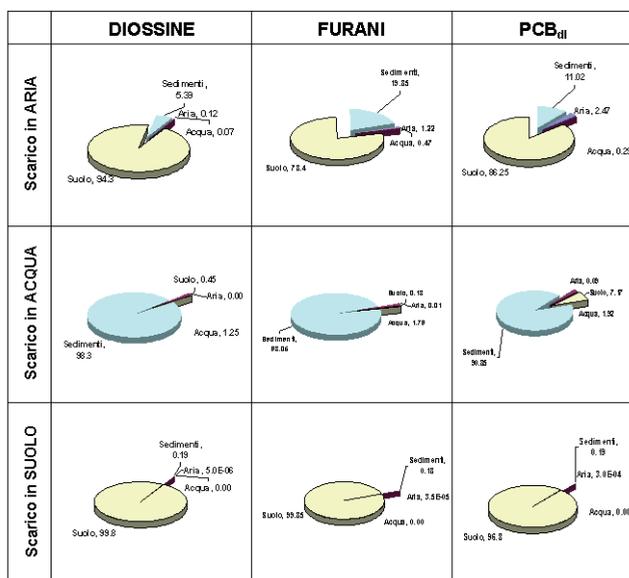


Figura 9.23: Ripartizione percentuale delle PCDD, dei PCDF e dei DL-PCB in condizioni di stato stazionario

9.3.2 MODELLO REGIONALE

ChemCAN è un modello applicabile su scala regionale, flessibile ed ampiamente utilizzato, che tiene conto degli effetti dovuti a temperatura, idrologia, meteorologia e ad altre caratteristiche ambientali che influenzano la distribuzione delle molecole nelle diverse matrici. Dato che la regione di applicazione deve essere accuratamente descritta e parametrizzata, la simulazione con ChemCAN permette di valutare con maggiore accuratezza i flussi di molecola fra i comparti, come ad esempio aria e suolo o viceversa. Essendo il modello basato su scarichi complessivi nella regione, non permette di calcolare un dettaglio sub regionale ma è adatto a gestire situazioni di contaminazione diffusa, come nello scopo di questo lavoro. Per valutare situazioni di contaminazione locali, ove esiste un gradiente di concentrazione e sorgenti di emissione/scarico locali, occorre utilizzare modelli sito specifici.

Le simulazioni con ChemCAN sono particolarmente utili per un raffronto tra le concentrazioni stimate e quelle misurate a partire dalla ripartizione dei contaminanti in condizioni stazionarie; nel nostro caso, quest'ultime sono determinate dai valori caratterizzanti lo scenario ambientale proprio della Campania, in termini di valori medi dei diversi parametri quali: temperatura, piovosità, contenuto di carbonio organico di suoli, sedimenti, ecc.

Utilizzando i dati raccolti nel corso della I campagna di monitoraggio è stato valutato utile simulare uno scenario regionale per lo studio esemplificativo della distribuzione di tre molecole: 2,3,7,8-TCDF (tetraclorodibenzofurano), OCDD (octaclorodiossina) e PCB 126.

Le tre molecole sono state selezionate in quanto altamente tossiche, come nel caso del 2,3,7,8-TCDF e del PCB 126, ovvero perché presenti nella maggior parte di campioni esaminati come nel caso dell'OCDD.

Tali molecole presentano inoltre caratteristiche chimico-fisiche quali: volatilità, lipofilia ed emivite ampiamente diversificate, e forniscono così un'ampia panoramica del destino ambientale, valida, in prima approssimazione, anche per gli altri congeneri.

In *Figura 9.24*, il modello illustra, a titolo di esempio, la ripartizione di 2,3,7,8-TCDF tra le varie matrici ed i potenziali flussi che sussistono tra comparti ambientali.

La simulazione è stata impostata per il calcolo di una sorgente di emissione stazionaria in aria in grado di produrre una contaminazione tale da determinare una concentrazione al suolo pari a $5,9 \times 10^{-4}$ ng/g (equivalente a 0,59 ng/kg). Tale valore di concentrazione nel suolo (nelle unità native, non in TEQ) è puramente esemplificativo e non va riferito alle concentrazioni effettivamente rilevate nel corso della campagna.

La simulazione serve a dimostrare come in virtù delle caratteristiche chimico-fisiche della molecola e delle condizioni al contorno proprie dello scenario regionale adottato, *il 2,3,7,8-TCDF immesso in aria tenda a depositarsi principalmente al suolo (99,1% della quantità presente nell'ambiente), comparto di accumulo e di potenziale ingresso nella catena trofica terrestre.*

La tendenza alla volatilizzazione è scarsa, come evidenziato dai flussi suolo/aria che sono di circa mille volte inferiori a quelli aria/suolo. La molecola, essendo fortemente legata al suolo, ha scarsa tendenza al dilavamento; la sua eventuale presenza nei corpi idrici superficiali è quindi spiegabile con fenomeni *di erosione o con scarichi diretti*. Nei corpi idrici, il 2,3,7,8-TCDF, così come altri PCDF,

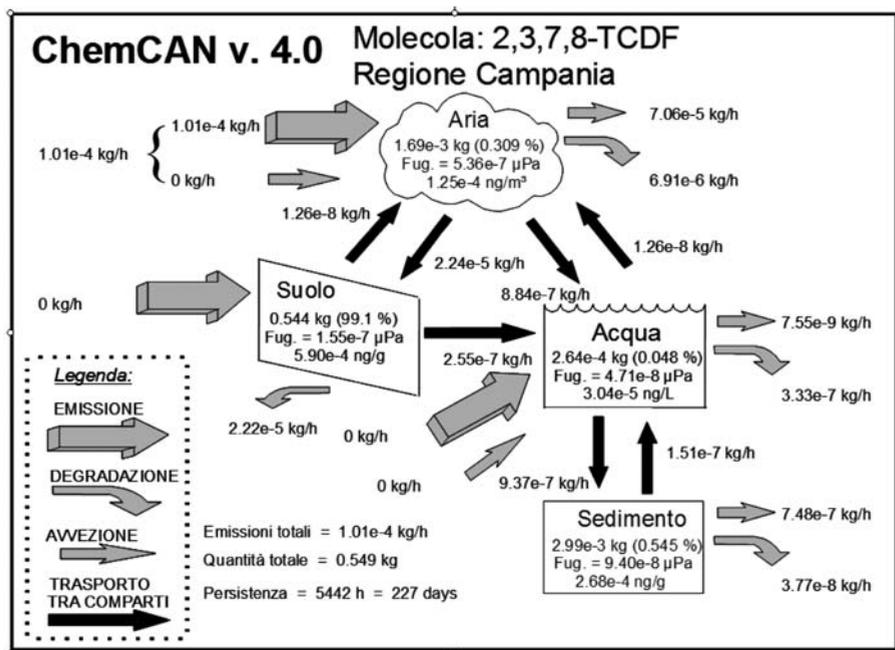


Figura 9.24. Ripartizione simulata di 2,3,7,8-TCDF coerente con una concentrazione al suolo di 0,59 ng/kg (esempio)

PCDD e DL-PCB, tende a concentrarsi nei sedimenti: il flusso di trasferimento acqua-sedimento è dieci volte superiore al flusso inverso sedimento-acqua.

9.3.3 CONFRONTO TRA CONCENTRAZIONI SIMULATE E MISURATE

ChemCAN, come abbiamo visto, può essere utilizzato per produrre scenari di emissione al fine di stabilire un confronto tra le concentrazioni effettivamente rilevate nei campioni d'aria e di suolo. L'obiettivo è quindi di individuare quale possa essere lo scenario più verosimile che abbia determinato le concentrazioni nel suolo. In altri termini serve a verificare se le concentrazioni misurate in aria siano sufficienti o meno a giustificare le concentrazioni misurate nel suolo. Occorre ricordare che ChemCAN è un modello a stato stazionario e che lo scopo della simulazione è quello di simulare regioni sufficientemente ampie e scenari tipici di contaminazione (come quelli illustrati nella parti precedenti di questo capitolo). A tal scopo, le concentrazioni in aria sono da intendersi come stabili e caratteristiche degli scarichi costanti presenti in una determinata area, ad esempio gli usi industriali, le combustioni, il riscaldamento ecc. La stima che si avvicina di più ai valori effettivamente misurati rivelerà quale dei due flussi di contaminazione sia prevalente e quindi quale comparto abbia ricevuto la contaminazione iniziale. Chiaramente il confronto fra concentrazioni simulate e misurate contiene numerose incertezze legate alla definizione dello scenario regionale campano e soprattutto alle misure di concentrazione in aria, misure quasi istantanee e dipendenti dal particolare momento del campionamento (distanza da sorgenti diffuse e puntuali, attività delle

stesse, condizioni meteorologiche, temperatura ecc.]. Per cui il confronto deve essere inteso come confronto di scenari di esposizione e non come esatta “fotografia” della situazione.

Le *Figure 9.25-9.27* forniscono un confronto diretto tra gli intervalli di concentrazione stimati mediante modello e quelli misurati durante la I campagna di monitoraggio, per ciascuna delle molecole considerate dall’analisi.

Partendo dalla sinistra, il primo *box plot* (in nero) indica l’intervallo di concentrazione in aria prodotto da un’emissione in aria coerente con le concentrazioni rilevate nei suoli. Il secondo *box plot* (in rosso) rappresenta l’intervallo di concentrazioni in aria che verrebbe generato da concentrazioni al suolo coerenti con il solo scarico diretto di rifiuti o fanghi, secondo quanto previsto dal primo scenario. Il terzo *box plot* (in blu) rappresenta la distribuzione delle concentrazioni in aria effettivamente misurate durante il monitoraggio in Campania.

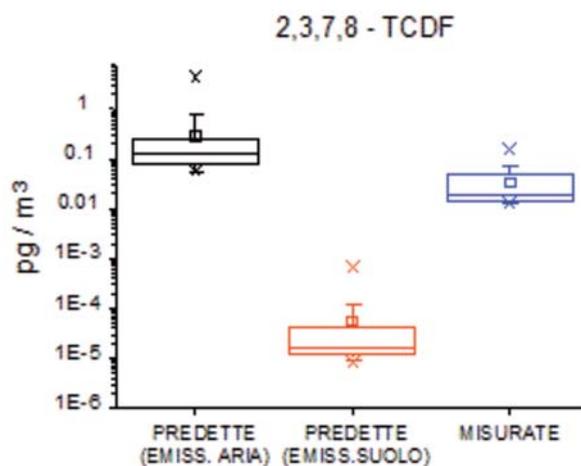


Figura 9.25. Confronto tra concentrazioni di 2,3,7,8-TCDF in aria simulate e misurate

2,3,7,8-TCDF

Il 2,3,7,8-TCDF è la molecola più volatile tra le tre oggetto di simulazione; la stima delle concentrazioni di avvezione in ingresso al sistema è molto simile a quella delle concentrazioni in aria responsabili di aver generato le concentrazioni misurate nei suoli. Dall’interpretazione della *Figura 9.25*, appare evidente che per il 2,3,7,8-TCDF le concentrazioni in aria (*box plot* in nero) risultanti dallo scarico in aria per generare quelle riscontrate nel suolo sono quasi dieci volte più elevate di quelle effettivamente misurate (in blu); mentre le concentrazioni in aria generate dallo scarico diretto al suolo (in rosso) sono significativamente inferiori.

Tale constatazione permette due considerazioni:

1. Se la molecola provenisse solamente da uno scarico al suolo, essa non potrebbe “ricaricare” l’atmosfera al punto da giustificare le concentrazioni misurate in aria, pertanto *gli scarichi diretti al suolo rappresentano una sorgente relativamente minore rispetto alla contaminazione dell’atmosfera.*

2. Per converso, appare che le concentrazioni misurate nel suolo dipendano da concentrazioni atmosferiche più alte di quelle misurate; ciò può essere dovuto a più alti livelli di contaminazione locale o da una passata contaminazione diffusa caratterizzata da valori più elevati di quella odierna.

OCDD

L'OCDD è la molecola meno volatile tra quelle esaminate. Come mostrato in *Figura 9.26*, ed a differenza di quanto visto con il 2,3,7,8-TCDF, le concentrazioni mediane misurate in aria durante la campagna (in blu) sono compatibili con la mediana delle concentrazioni simulate dal modello (in nero), presupponendo un'emissione in aria tale da generare le concentrazioni rilevate nei campioni di suolo. I picchi di concentrazione dipenderebbero però, anche in questo caso, da sorgenti di emissione in aria (probabilmente puntuali) con concentrazioni ben più elevate (almeno di un fattore 100), come si evince dal grafico.

Come per il TCDF, ancor più per l'OCDD, lo scarico al suolo non potrebbe "ricaricare" l'atmosfera al punto da giustificare le concentrazioni misurate in aria.

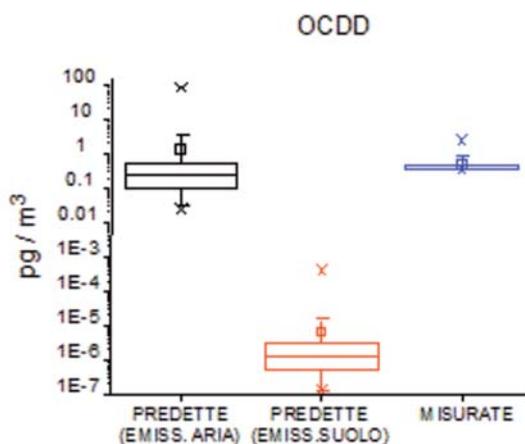


Figura 9.26: Confronto tra concentrazioni di OCDD in aria simulate e misurate

PCB 126

Nel caso del PCB 126 [*Figura 9.27*], la maggiore vicinanza dei valori misurati in aria con i valori simulati supponendo uno scarico al suolo indica che il rilascio della molecola al suolo (in rosso) potrebbe essere in parte responsabile delle concentrazioni rilevate in aria, almeno per alcuni valori elevati.

Anche in questo caso le concentrazioni misurate nel suolo non possono essere generate dalle concentrazioni rilevate in aria ma richiedono emissioni in tale comparto significativamente più elevate (*box plot* nero).

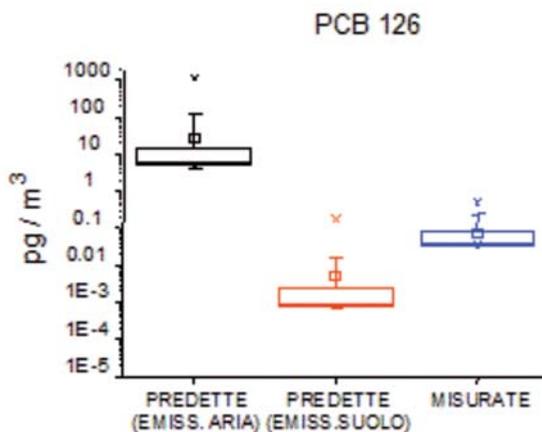


Figura 9.27: Confronto tra concentrazioni di PCB 126 in aria simulate e misurate

Pertanto, in tutti e tre i casi, lo scarico diretto al suolo dei contaminanti in studio non rappresenta la sorgente primaria della mediana delle contaminazioni, che invece è attribuibile in gran parte all'emissione in atmosfera. Solo nel caso del PCB 126 si può ipotizzare un piccolo contributo, per i valori più elevati, da parte degli scarichi diretti.

D'altra parte, il fatto che le concentrazioni simulate di emissione in aria risultino superiori a quelle effettivamente misurate può essere spiegato con l'impatto di concentrazioni in aria mediamente più elevate, rispetto a quelle risultanti dal monitoraggio (contributo "storico") che hanno gradualmente "caricato" i suoli nel corso del tempo.

A commento delle simulazioni si può affermare che effettuando delle simulazioni con il modello ChemCAN, riguardanti tre molecole (2,3,7,8-TCDF, OCDD e PCB 126) si è potuta ricavare una prima valutazione sulle modalità di trasporto e diffusione della contaminazione.

Per tutte e tre le tipologie di molecole risulta che gran parte della contaminazione diffusa è attribuibile ad emissioni in atmosfera e conseguenti deposizioni al suolo. Uno dei limiti metodologici della simulazione effettuata risiede nel fatto che il modello utilizzato, pur adeguato al contesto della Regione Campania, è stato sviluppato, visti i dati disponibili, tenendo conto di uno scenario regionale molto ampio ed omogeneo; pur con tali limitazioni il risultato indica chiaramente ove orientare i controlli ambientali necessari a monitorare la contaminazione regionale e suggerisce la necessità di sviluppare modelli più adatti ad una situazione più disomogenea e caratterizzata da elevata variabilità spaziale.

Per una più accurata e dettagliata simulazione del destino e dell'esposizione ambientale delle sostanze in oggetto sarebbe opportuno sviluppare modelli chemio-dinamici a scala di dettaglio che integrino sia una componente di dispersione fisica dei contaminanti in atmosfera che un submodello che permetta di calcolare l'accumulo dei contaminanti nelle reti trofiche acquatiche e terrestri, anche di interesse per la salute umana, come quella lattiero-casearia, inizialmente "spia" della contaminazione. Tale modello, su base geografica e integrato da un "motore"

geostatico, permetterebbe una migliore comprensione del destino ambientale di PCDD, PCDF e DL-PCB oltre a fornire uno strumento predittivo per la gestione territoriale di tali molecole.

9.4 CONCLUSIONI

Dalla lettura complessiva dei risultati dell'analisi spaziale sopra esposta, si possono trarre le seguenti conclusioni:

1. I dati dei suoli della I campagna, con l'eccezione di dieci campioni che segnano una chiara contaminazione locale, evidenziano una contaminazione diffusa, di concentrazione mediamente bassa, dotata di buona correlazione spaziale. Quest'ultima, in base ai variogrammi ottenuti [Figura 9.9] si caratterizza come segue: - il 30% della variabilità complessiva si manifesta a piccolissima scala ed è da mettere in relazione con la variabilità di fattori locali, tra i quali la frazione di TOC che, a parità di carico contaminante, controlla l'affinità dei suoli per i contaminanti in questione; - il 20% si manifesta alla scala di una decina di km ed è da mettere in relazione con sorgenti di contaminazione locale, quali le combustioni incontrollate di rifiuti abbandonati, emissioni domestiche, etc.; - il restante 50% si manifesta alla scala di qualche centinaio di km ed è da mettere in relazione con l'apporto atmosferico regionale o sub-regionale.
2. Questa contaminazione si esprime con una varietà di spettri che però identifica una fisionomia di *fingerprint* che è stata denominata di *tipo 1* [cfr. § 9.1.1 e § 9.1.2]. Questo fatto indurrebbe a ritenere la suddetta contaminazione come il risultato di processi contaminanti dello stesso tipo. La concentrazione, come hanno mostrato i variogrammi [Figura 9.9] e come si evince anche dalla mappa di Figura 9.10a, tende progressivamente a diminuire da S-W a N-E differenziando il territorio in tre parti, indicate con Z1, Z2 e Z3, cui competono concentrazioni medie rispettivamente di 2,57, 1,08 e 0,96 ngWHO98-TEQ/kg s.s.. Benché schiacciati tra di loro per la sostituzione degli n.d. con i D.L., i suddetti valori denunciano un diverso livello di contaminazione che è da attribuirsi a una diversa intensità dei processi contaminanti, che sono funzione del grado di antropizzazione, considerato che le aree più contaminate risultano essere quelle maggiormente antropizzate. I bassi valori medi non escludono però concentrazioni alte, che possono aver luogo nelle vicinanze di sorgenti locali. Un esempio di tal genere è il sito 122, in cui il campione originario presenta una concentrazione di 8,24 ngWHO98-TEQ/kg s.s. e i cinque campioni di controllo presentano concentrazioni che vanno da 2,53 a 9,59 ngWHO98-TEQ/kg s.s.. Il sito 122 presenta le stesse caratteristiche (quanto a concentrazioni e a variabilità di fingerprint) dei siti campionati nelle vicinanze di combustioni di rifiuti abbandonati. Il sito 139, che è l'altro dei due siti della I campagna con concentrazione alta e *fingerprint* di *tipo 1*, si presenta diverso rispetto al sito 122: i campioni di controllo (in questo caso ben quattordici) esibiscono una concentrazione molto variabile, ma un *finger-print* quasi sovrapponibile, segno di una contaminazione specifica e non mescolata che interessa un'area superiore a 2 ha.
3. Le concentrazioni dei suoli nelle aree campionate in vicinanza di combustioni recenti di rifiuti abbandonati risultano influenzate dagli stessi processi di combustione e ciò è confermato dalle concentrazioni mediamente elevate dei campioni raccolti nelle

sudette aree e dalla maggiore (rispetto a tutti gli altri campionamenti di suolo) percentuale di valori oltre il limite di rilevazione. Nonostante ciò i *fingerprint* non si discostano complessivamente da quelli tipici dei suoli [Figura 9.8 e 9.21] e questo potrebbe significare che la contaminazione diffusa dei suoli è prevalentemente riconducibile, con la mediazione del trasporto e della diffusione atmosferici, a fenomeni di combustione di questo tipo.

4. Oltre alla contaminazione diffusa i dati di 44 campioni hanno messo in evidenza contaminazioni caratterizzate da concentrazioni elevate per lo più localizzate nelle vicinanze di sorgenti puntuali. Di queste contaminazioni sono state individuate diverse tipologie che sono di seguito descritte.
 - La contaminazione che è stata denominata di *tipo2* è stata riscontrata in diversi campioni di suolo: in dieci campioni (su 66 *fingerprint* elaborati) della I campagna [Figura 9.7a]; in un campione (su 73 *fingerprint* elaborati) nelle aree circostanti i cumuli di rifiuti bruciati [Figura 9.21f]; in due campioni (su 33 *fingerprint* elaborati) prelevati a caso della II campagna [Figura 9.19a]; in un campione (su 16 *fingerprint* elaborati) nelle vicinanze dei siti industriali; in uno dei campioni di controllo del sito 122. In tre degli ultimi quattro campioni la contaminazione del *tipo 2* non è pura, ma fortemente prevalente. Complessivamente le concentrazioni sono comprese tra 4,82 e 67,23 ngWHO98-TEQ/kg s.s. con 8 valori superiori a 10. Come ha mostrato la campionatura di controllo, si tratta di una contaminazione estranea a quella diffusa e molto limitata arealmente. Da questi dati si dedurrebbe che la contaminazione in questione sia da attribuirsi alla combustione di materiale con caratteristiche di omogeneità abbandonato isolatamente nel territorio o anche, con minor frequenza, in rifiuti eterogenei.
 - La contaminazione caratterizzata da un elevato contributo del congenere ODDF che, mescolata in quasi tutte le gradazioni con quella del *tipo1*, è stata riscontrata in 20 dei 60 *fingerprint* dei sedimenti fluviali elaborati [Figura 9.15b]. Le concentrazioni di queste contaminazioni miste vanno da 1,9 a 17,70 ngWHO98-TEQ/kg s.s. con due valori superiori a 10 ngWHO98-TEQ/kg s.s.. *Fingerprint* evidenti di questo tipo sono stati riscontrati uno nei campioni di suolo non mirati della II campagna con concentrazione di 4,24 ngWHO98-TEQ/kg s.s. e due nei campioni raccolti nelle vicinanze degli impianti industriali con concentrazioni di 5,95 e 9,64 ngWHO98-TEQ/kg s.s.. Per comodità questo tipo di contaminazione è stato indicato come *tipo3*
 - La contaminazione caratterizzata da un *fingerprint* somigliante al *tipo1*, ma con contributo del congenere 1,2,3,4,6,7,8-HpCDD attorno al 20% [Figura 9.21]. Questo tipo di contaminazione (per comodità indicato come *tipo4*) è stato riscontrato in 5 dei campioni prelevati nelle aree di combustione dei rifiuti con concentrazioni di 3,16 - 3,92 - 10,33 - 12,47 e 13,86 ngWHO98-TEQ/kg s.s. e contributo della suddetta molecola dal 17 al 23%.
 - La contaminazione composta all'86% da furani (per comodità indicata come *tipo5*) è stata riscontrata in un campione proveniente dalle aree prossime agli impianti industriali con concentrazione di 33,27.

Una visione complessiva della contaminazione diffusa e di quella locale evidenziata dai dati delle due campagne è riassunta proiettando sulla mappa di Figura 9.10a le coordinate dei 44 campioni appena discussi, differenziati per tipologia di contaminazione. La relativa mappa è riportata nella Figura 9.28. In base all'analisi su esposta si può praticamente ritenere che un campione che presenta un *fingerprint* diverso dal *tipo 1* è con molta probabilità testimone di una contaminazione prodotta

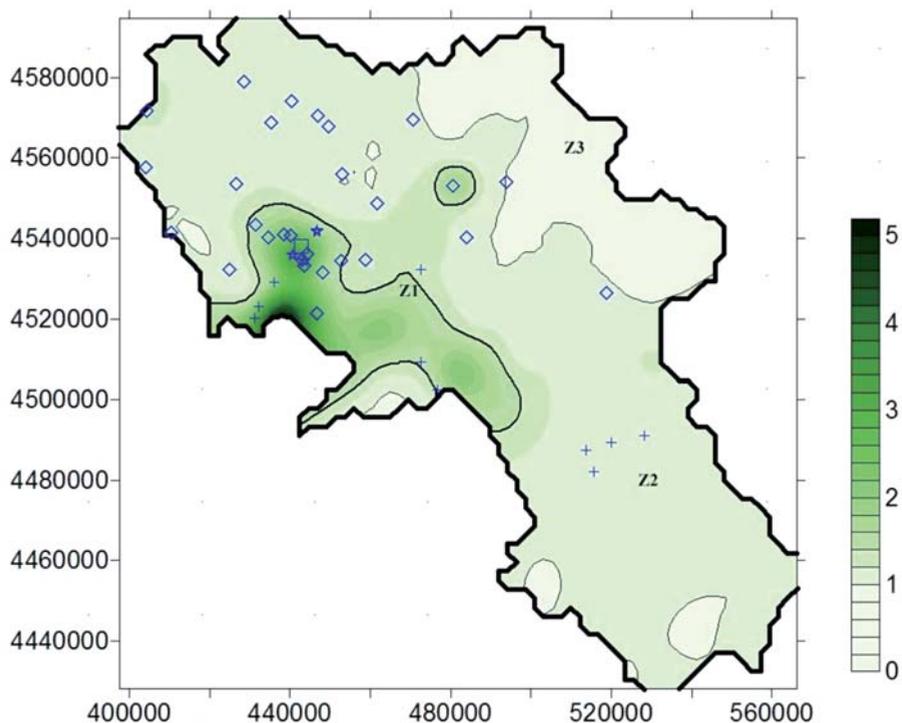


Figura 9.28: Localizzazione sulla mappa della Figura 9.10a dei campioni che manifestano una contaminazione locale: tipo2 (+); tipo3 (◇); tipo4 (*); tipo5 (]).

da sorgente puntuale o scarico diretto, mentre un fingerprint di tipo 1 testimonierebbe in generale una contaminazione diffusa a bassa concentrazione, ma a volte anche una contaminazione locale con alte concentrazioni, riconducibile prevalentemente a combustione di rifiuti abbandonati.

Un altro importante risultato di queste campagne di campionamenti è rappresentato dalle soglie di attenzione, in quanto queste per la prima volta permettono di giustificare e delineare livelli di contaminazione complessiva (espressi in TEQ) tali da potere discriminare campioni provenienti da aree cosiddette rurali o comunque affette da una contaminazione diffusa e bassa, da aree dove l'attività antropica complessiva determina livelli generalmente più alti e infine campioni caratteristici di zone dove le potenziali sorgenti sono vicine o comunque in grado di influenzare in maniera importante i livelli di contaminazione di diossine e furani.

Dal punto di vista dell'analisi modellistica si sono ottenute preziose informazioni sul potenziale comportamento ambientale dei contaminanti. Simulazioni effettuate con il modello EQC hanno permesso di evidenziare la sostanziale affinità per le matrici organiche (suolo e sedimenti, oltre a biomassa) di PCDD, PCDF e DL-PCB. Se scaricate in atmosfera, queste molecole sostanzialmente si spostano verso il comparto suolo e li possono persistere per lungo tempo (a seconda dell'emivita specifica). Le molecole in oggetto, scaricate in acqua sostanzialmente si ripartiscono nei sedimenti e da lì possono entrare sostanzialmente nella catena trofica bentonica. Se

scaricate direttamente nel suolo, da lì hanno scarsa tendenza a spostarsi verso il comparto aria o acqua. Le simulazioni effettuate con ChemCAN hanno confermato che il suolo è un target preferenziale delle molecole immesse in aria e rappresenta quindi il potenziale ingresso nella catena trofica terrestre. Il confronto delle simulazioni predette in aria a partire dalle concentrazioni nel suolo con le concentrazioni misurate in aria ha mostrato ulteriormente la determinante importanza delle concentrazioni atmosferiche nel determinare le concentrazioni al suolo e quindi un percorso preferenziale aria-suolo, piuttosto che scarichi diretti al suolo. Tuttavia i modelli utilizzati, adatti a scala regionale non hanno potuto pesare il contributo di singoli episodi (come ad esempio uno scarico di rifiuti contaminati su un suolo o un incendio incontrollato in una località precisa). Per dare una risposta a tali quesiti sarà necessario sviluppare ed utilizzare modelli sito specifici integrati da submodelli appositi che possano analizzare la dispersione in aria ed il bioaccumulo nelle catene trofiche acquatiche e terrestri, per un più accurato calcolo dell'esposizione ambientale ed umana.

BIBLIOGRAFIA

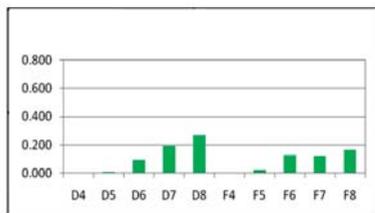
- CHILÈS J.P. AND DELFINER P. (1999). *Geostatistics: modeling spatial uncertainty*. Wiley Series in probability and Statistics.
- DI GUARDO A. (1998) Modelli ambientali a diversi livelli di risoluzione, In Vighi M. e Bacci E (Eds): *Ecotossicologia*, UTET, Torino
- FIEDLER H. (1999) *Compilation of EU Dioxin Exposure and Health Data Task 2 – Environmental Levels*. Report produced for European Commission DG Environment UK Department of the Environment, Transport and the Regions (DETR), Report n. AEAT/EEQC/0016.2,
- HORSTMANN M., McLACHLAN M., (1997). Comparison of the bulk deposition of PCDD/F in a spruce forest and an adjacent clearing. *Chemosphere* 34, 1245–1254.
- LEBART L., MORINEAU A., FENELON J.P. (1982). *Traitement des données statistiques – méthodes et programmes*, Dunod.
- MACKAY D. (2001) *Multimedia environmental models: the fugacity approach*, Lewis publishers, Boca Raton, FL, p 261
- MACKAY D., DI GUARDO A., PATERSON S., KICSI G., COWAN C. E. (1996a): Assessing the Fate of New and Existing Chemicals: a Five Stage Process. *Environ. Toxicol. Chem.*, 15, 1618-1626.
- MACKAY D., DI GUARDO A., PATERSON S., KICSI G., COWAN C.E., KANE D. M. (1996b): Assessment of Chemical Fate in the Environment Using Evaluative, Regional and Local-Scale Models: Illustrative Application to Chlorobenzene and Linear Alkylbenzene Sulfonates. *Environ. Toxicol. Chem.*, 15, 1638-1648.
- NIZZETTO L., JONES K.C., GRAMATICA P., PAPA E., CERABOLINI B., DI GUARDO A. (2006) Accumulation of Persistent Organic Pollutants (POPs) in canopies of different forest types: role of species composition and altitudinal-temperature gradient, *Environ. Sci. Technol.*, 40, 6580-6586
- NIZZETTO L., CASSANI C., DI GUARDO A. (2006). Deposition of PCBs in Mountains: The Forest Filter Effect of Different Forest Ecosystem Types. *Ecotoxicol. Environ. Saf.*, 63, pp. 75-83.

- NIZZETTO L., STROPPIANA D., BRIVIO P. A., BOSCHETTI M., DI GUARDO A. (2007). Tracing the fate of PCBs in forest ecosystems. *J. Environ. Monit.*, 9, pp. 542-549.
- NIZZETTO L., PASTORE C., LIU X., CAMPORINI P., STROPPIANA D., HERBERT B., BOSCHETTI M., ZHANG G., BRIVIO P. A., JONES K. C., DI GUARDO A. (2008) Accumulation parameters and seasonal trends for PCBs in temperate and boreal forest plant species, *Environ. Sci. Technol.*, 42, 599–5916.
- NIZZETTO L., JARVIS A., BRIVIO P.A., JONES K.C., DI GUARDO A. (2008) Seasonality of air-forest canopy POP exchange, *Environ. Sci. Technol.* 42, 8778–8783.
- RASPA G. (2000a). Il Ruolo della Geostatistica nella Modellizzazione Ambientale Parte I: introduzione, *Acqua Aria*, n.2, pp. 81-87, 2000, Milano.
- RASPA G. (2000b). Il Ruolo della Geostatistica nella Modellizzazione Ambientale *Parte II: caratterizzazione e stima dei fenomeni ambientali*, *Acqua Aria*, n.2, pp. 89-99, 2000, Milano.
- USEPA (2001) Database of Sources of Environmental Releases of Dioxin-Like Compounds in the United States: Reference Years 1987 and 1995, (EPA/600/C-01/012, March, 2001)

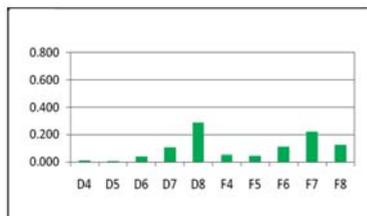
APPENDICE

Principali spettri di emissione in atmosfera di diossine e furani misurati in condizioni standard (U.S. EPA 2001)

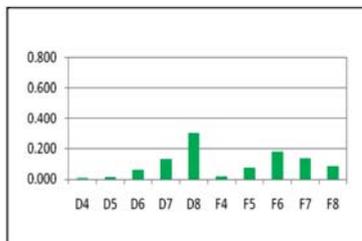
Inceneritore Rifiuti Urbani 1



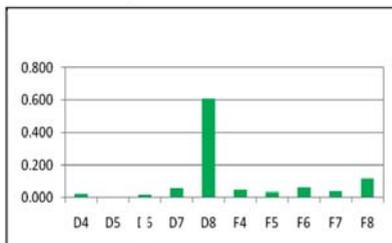
Combustione di carbone



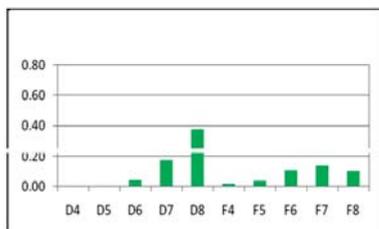
Inceneritore Rifiuti Urbani 2



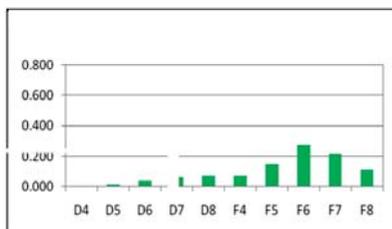
Combustione di pneumatici



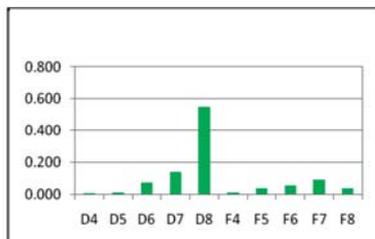
Inceneritore Rifiuti Urbani 3



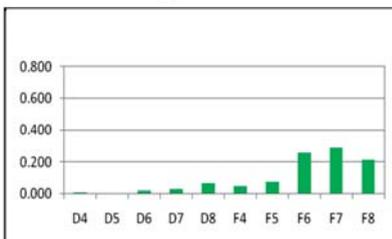
Fonderie di alluminio



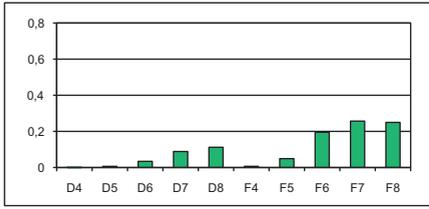
Combustione di oli combustibili



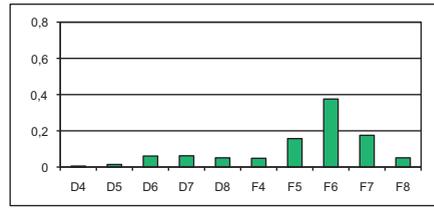
Combustione rifiuti speciali



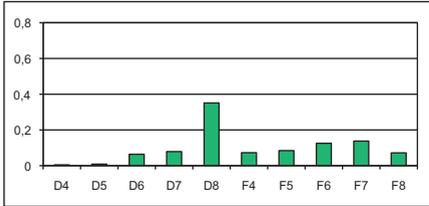
Incenerimento rifiuti ospedalieri



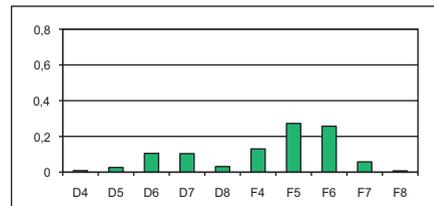
Incenerimento domestico rifiuti



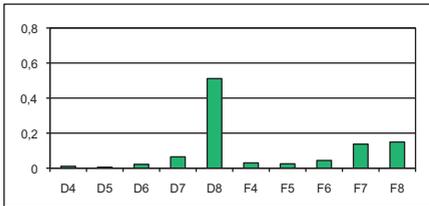
Combustione industriale legno



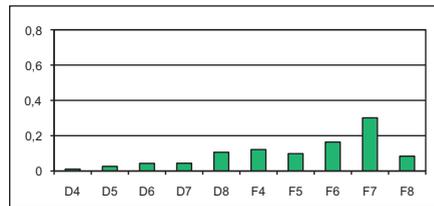
Combustione rifiuti tossici in cementifici



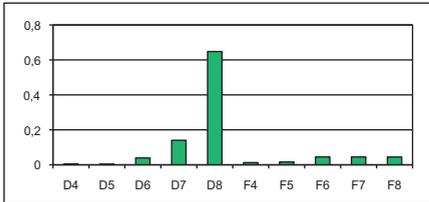
Traffico benzina senza piombo



Traffico benzina con piombo



Traffico diesel pesante





APPROFONDIMENTI

M. PELEGGI

ISPRA - Dipartimento Tutela delle Acque Interne e Marine

10.1 MATRICE SUOLO

Le attività di campionamento dei suoli della Fase II ha interessato un totale di 487 campioni [cfr. *Capitolo 6*]. Le risultanze analitiche e le successive elaborazioni hanno evidenziato la presenza di 11 situazioni di criticità.

Per i suoli, i limiti normativi sono riportanti nella seguente Tabella 10.1.

Tabella 10.1: Limiti normativi

Analita	Unità di misura	Limite A	Limite B
PCDD/PCDF	ng I-TEQ/kg s.s.	10	100
PCB	mg/kg s.s.	0,06	5
Limite A: Tabella 1, Colonna A (siti ad uso verde pubblico, privato e residenziale), Allegato 5, D.Lgs. 152/06, Parte IV			
Limite B: Tabella 1, Colonna B (siti ad uso commerciale ed industriale), Allegato 5, D.Lgs. 152/06, Parte IV			

Per la matrice suolo, ISPRA, ha adottato come limite di controllo il valore di "Limite A" per collocarsi in una posizione di maggiore cautela per l'analisi ambientale, con i valori I-TEQ-upper [cfr. *Capitolo 6, § 6.3*] calcolati per PCDD/PCDF e per i PCB totali [concentrazione totale].

ISPRA, dove sono stati riscontrati valori di attenzione e/o superamenti, ha coinvolto i Comuni che hanno comunicato ad ISPRA la destinazione d'uso dell'area in oggetto in base ai propri piani urbanistici.

In alcuni casi i punti, con valori di attenzione, ricadevano in siti definiti come "aree di rispetto", di tratte ferroviarie e/o viabilità stradale e a tali punti si è applicato il "Limite B" tabellare e in tali situazioni, considerato il non superamento tabellare del campione di suolo, non c'è stata la predisposizione dell'attività di approfondimento.

Nelle altre situazioni ISPRA [Tabella 10.2] ha predisposto un ulteriore piano di campionamento per un totale di 50 campioni con inizio attività nel Ottobre 2009.

Tabella 10.2: siti di approfondimento

Località	ID Camp.	Long (utm 32 - wgs84)	Lat (utm 32 - wgs84)	ITEQ-upper (ng/Kg s.s.)	PCB (mg/kg s.s.)
** Comune di Ercolano (NA) **	284	447395	4517900		0,062
** Comune di Salerno **	405	487986	4500326		0,107
** Comune di Napoli **	433	442802	4538083	32,8	
** Comune di Contursi Terme (SA) **	552	519287	4498248		0,138
** Comune di Buccino (SA) **	553	529940	4493664		0,21
** Comune di Caivano (NA) **	586	443497	4534432		0,071
	590	443488	4534343	28,9	
** Comune di Crispano (NA) **	606	440538	4535670		0,043
	609	440492	4535862	12,6	
** Comune di Avellino **	664	486193	4535499		0,856
** Comune di Pomigliano d'Arco (NA) **	686	449257	4529445		0,108
	689	450041	4530090		0,186
** Comune di Giugliano (NA) **	701	424656	4531906		2,589
** Comune di Afragola (NA) **	781	442502	4533067	19,7	

Nel corso di tale indagine si è integrata la campagna per un totale di 112 campionamenti, le ulteriori indagini sono state effettuate in siti indicati dai Comuni indagati e/o in zone utilizzate per incendi dolosi reiterati oppure su sopraggiunte situazioni di criticità. Le attività di campionamento sono terminate a Luglio 2010.

I risultati analitici di questi 112 campionamenti non rientrano nell'elaborazione del *Capitolo 6* e del *Capitolo 9* in quanto sono stati considerati approfondimenti puntuali di controllo e/o verifica.

Tabella 10.3: campioni con valori di superamenti e/o di attenzione tabellare.

Località	ID Camp.	Long (utm 32 - wgs84)	Lat (utm 32 - wgs84)	I-TEQ-upper (ng/Kg s.s.)	PCB Massa- tot mg/kg s.s.
** Comune di CRISPANO (NA) **	606(*)	440538	4535670		0,043
	856	440539	4535717	45,5	
	609(*)	440492	4535862	12,6	
	866	440493	4535912	25,2	
	867	440563	4535912	401	
	868	440544	4535859	12	
** Comune di Pomigliano d'Arco (NA) **	686(*)	449257	4529445		0,108
	884	449251	4529468		0,106
	885	449262	4529412		0,192
	689(*)	450041	4530090		0,186
	887	450035	4530036	19,09	
** Comune di Marcianise (NA) **	910	443237	4541189	10,1	
	911	443238	4541097	12,29	
** Comune di Afragola (NA) **	915	443102	4531669	12,33	0,043
	916	442769	4528695	13,92	
	917	442781	4528780	8,84	
	918	442795	4528852	(val. attenzione)	10,01
** Comune di Caivano (NA) **	921	440607	4535986	7,39	
	925	440673	4535537	(val. attenzione)	19,06

I campioni che hanno nell'identificativo “(*)” sono i campioni di suolo della Fase II soggetti di approfondimento, le righe successive a essi identificano il/i campioni che sono stati prelevati nell'intorno e sono risultati dalle analisi di laboratorio e dall'elaborazioni con valori di criticità.

Come già detto c'è stata un'integrazione di indagini e sono stati riportati in *Tabella 10.3* anche i superamenti dei nuovi punti campionati.

Nella tabella sono riportati anche valori prossimi al limite normativo e sono identificabili con “(val. attenzione)”.

ISPRA per i campioni che hanno superato i livelli normativi ha attivato le procedure di propria competenza alle Autorità preposte (Comune, Provincia, Regione, MATTM)

Nei casi di “(val. attenzione)” ISPRA ha inoltrato una comunicazione al Comuni di pertinenza.



VALUTAZIONI ECOTOSSICOLOGICHE: ANALISI DEL RISCHIO AMBIENTALE

Coordinamento: A. DAGNINO, A. VIARENGO

Università del Piemonte Orientale "Amedeo Avogadro"

L. AVIDANO, E. BONA, A. COPETTA, E. GAMALERO, N. MASSA, V. TODESCHINI, T. BO, S. FENOGLIO, L. BOATTI, F. CAPRÌ, A. DAGNINO, F. DONDERO, A. NEGRI, C. OLIVERI, L. OLIVERI, I. SAGGESE, S. SFORZINI, D. VIGANI, G. BERTA, G. MALACARNE, A. VIARENGO

Università del Piemonte Orientale "Amedeo Avogadro"

11.1 INTRODUZIONE

11.1.1 BASI CONCETTUALI E METODOLOGICHE

La valutazione del rischio ambientale si pone come obiettivo principale quello di fornire un'analisi integrata degli impatti derivanti dalla contaminazione sull'ambiente, attraverso l'integrazione di dati chimici, ecotossicologici ed ecologici ed il calcolo di specifici indici di rischio, secondo l'approccio Triad (Chapman, 1990). La principale novità rispetto alle procedure di indagine ambientali tradizionali è quella di affiancare ai dati chimici, determinazioni di tipo biologico. Infatti, attraverso l'integrazione di dati derivanti da differenti discipline ambientali è possibile superare i limiti dell'approccio chimico tradizionale, ottenendo una più corretta valutazione dei reali impatti antropici sugli ecosistemi. Un primo limite dell'approccio chimico riguarda il fatto che il numero di sostanze tossiche prodotte e commercializzate nel mondo risulta, secondo una stima dell'ACS (American Chemical Society), superiore a 248.000, mentre il numero di sostanze analizzate nel corso di dettagliate campagne di indagine ambientale risulta, generalmente, tra 100 e 150. Un secondo aspetto che rende il dato chimico, da solo, inadeguato a garantire una corretta stima degli impatti ambientali, riguarda la biodisponibilità degli inquinanti: è noto che la concentrazione totale di inquinanti presenti nei campioni di suolo o sedimento risulta spesso una stima approssimativa della frazione biodisponibile (i.e. reattiva dal punto di vista biologico), in grado quindi di rappresentare un reale rischio per l'ambiente. Infine, un terzo elemento critico nell'analisi dei dati chimici concerne le interazioni in una miscela di inquinanti: è noto infatti che, quando differenti inquinanti sono presenti in miscela (e nelle indagini ambientali questo non è l'eccezione ma la regola...), gli effetti biologici risultanti possono essere additivi, sinergici o antagonisti.

Quindi affiancando alla misura delle esposizioni (caratterizzazione chimica del campione) anche una valutazione diretta degli effetti biologici, sia in condizioni controllate di laboratorio (test ecotossicologici), che direttamente in campo (indagini ecologiche) è possibile ottenere una stima più completa e chiara dei livelli di rischio del sistema indagato. Per gestire in modo corretto i complessi ed articolati studi volti alla valutazione del rischio ambientale (SETAC, 1997) secondo l'approccio Triad, sono state, ad oggi, sviluppate ed applicate differenti procedure di management ambientale (Jardine et al, 2003).

In questo contesto internazionale e per rispondere alle pressanti richieste dei differenti enti di controllo nazionali, è stata avviata negli scorsi anni un'attività di ricerca volta alla definizione di una procedura per la valutazione delle ricadute ambientali derivanti da situazioni di contaminazione, attraverso la valutazione del rischio ambientale e della vulnerabilità biologica [Dagnino *et al*, 2008a]. Nel corso di tale attività è stato sviluppato un innovativo Sistema Esperto di Supporto alle Decisioni per una gestione "risk-

based” dei siti contaminati e per un’interpretazione oggettiva dei risultati ottenuti nel corso delle valutazioni del rischio ambientale condotte secondo l’approccio Triad.

Le differenti procedure elaborate per condurre un’analisi del rischio ambientale, hanno alcune caratteristiche comuni: in particolare prevedono il confronto delle concentrazioni di inquinanti rilevate nei siti di indagine con generici standard di qualità ambientale, denominati EQS [Environmental Quality Standard] [Barron & Wharton, 2005], anche se spesso gli approcci si differenziano per i criteri applicati nel proseguire lo studio dei siti che mostrano livelli di contaminanti superiori agli EQS [Bardos *et al*, 2001; CLARINET, 2002]. Come noto, per quanto riguarda le procedure di analisi dei suoli contaminati, la normativa nazionale vigente (D.Lgs. 152/06 e successive modificazioni ed integrazioni) stabilisce, per un centinaio di inquinanti, dei livelli di concentrazione di riferimento, analoghi agli EQS citati in precedenza, denominati “Concentrazioni soglia di contaminazione” (CSC) dipendenti dalla destinazione d’uso del sito (i.e. residenziale/ricreativa e industriale/commerciale). Merita ricordare che, in tale ambito normativo, le CSC sono intese come valori di screening, il cui superamento determina la necessità di un approfondimento da condursi applicando l’analisi di rischio sanitario-ambientale sito specifica, mirata alla stima delle “Concentrazioni Soglia di Rischio” (CSR), che servono a stabilire l’effettivo stato di contaminazione del sito e gli eventuali obiettivi di bonifica. Pertanto, le modalità di utilizzo delle CSC proposte in questo capitolo, sebbene non esplicitamente previste dalla normativa vigente in tema di siti contaminati, contribuiscono a fornire informazioni integrative ed utili a restituire un quadro di insieme della qualità delle matrici ambientali, così come già previsto per i corpi idrici superficiali dal D.M. 56/09 e dalle precedenti direttive europee emanate nel merito.

11.1.2 L’APPROCCIO TRIAD

A livello internazionale e, in particolare, a livello europeo, l’analisi del rischio ambientale basata sull’approccio Triad è stata recentemente proposta per la valutazione dei siti contaminati in differenti contesti [Rutgers *et al*, 2000; Jensen & Mesman, 2006; Dagnino *et al*, 2008a]. L’applicazione di tale approccio permette infatti la stima degli effetti negativi dei composti tossici a differenti livelli di organizzazione biologica, a partire dal singolo organismo, fino al livello di popolazione-comunità [Chapman, 1990]. Il paradigma alla base del Triad permette l’analisi dei potenziali effetti negativi sull’ecosistema, considerando simultaneamente le concentrazioni degli inquinanti, la frazione biodisponibile ed il profilo ecotossicologico della matrice ambientale analizzata. In particolare, gli eventuali effetti biologici della contaminazione sono valutati analizzando una batteria di differenti endpoint ecotossicologici, e studiando le alterazioni a livello di struttura e funzioni delle comunità autoctone dell’area di indagine [Spurgeon *et al*, 2005].

Tuttavia, i dati raccolti seguendo l’approccio Triad sono eterogenei e caratterizzati da una differente rilevanza nel descrivere gli effetti sull’ecosistema, in relazione alla capacità del singolo endpoint di evidenziare direttamente gli effetti negativi ad alto livello di organizzazione biologica [McCarty *et al*, 2002]. Alcuni parametri (e.g. i biomarker) capaci di mettere in evidenza gli effetti ai più bassi livelli di organizzazione biologica (i.e. livello molecolare, cellulare, tissutale, ecc...) [Spurgeon *et al*, 2005] possono essere utilizzati per descrivere lo sviluppo della sindrome di stress, nelle fasi subletali [Dagnino *et al*, 2007; Viarengo *et al*, 2007]. Altri endpoint ecotossicologici (i.e. tasso di sopravvivenza e di riproduzione) forniscono informazioni relative agli

effetti tossici in organismi esposti alle matrici ambientali che possono essere correlate ad alterazioni sulla struttura di popolazione [Spurgeon *et al*, 1994]. Le analisi chimiche indicano l'eventuale presenza, nei suoli dei siti di indagine, di sostanze potenzialmente pericolose, ma non forniscono indicazioni relative alla frazione biologicamente attiva [Dickerson *et al*, 1994], che esercita un ruolo più rilevante nel determinare il rischio di alterazione dell'integrità dell'ecosistema [Ehlers & Luthy, 2003; Semple *et al*, 2004; Semenzin *et al*, 2007]. Infine, la determinazione delle eventuali alterazioni a livello di struttura e funzioni delle comunità naturali permette di rilevare gli effetti generali sull'ecosistema [Crumbling *et al*, 2001].

11.1.3 IL SISTEMA ESPERTO DI SUPPORTO ALLE DECISIONI

Al fine di implementare le procedure di integrazione di una batteria di parametri Triad, caratterizzati da differente rilevanza ecologica, è stato sviluppato un Sistema Esperto di Supporto alle Decisioni capace di quantificare il rischio ambientale [Dagnino *et al*, 2008a]. L'integrazione dei dati Triad e la determinazione del rischio ambientale è operata attraverso il calcolo di una serie di indici. Per confrontare ed aggregare i risultati ottenuti dalle differenti discipline Triad (i.e. chimica, ecotossicologia ed ecologia), il Sistema Esperto di Supporto alle Decisioni, nella prima fase di integrazione dei dati, calcola tre differenti indici di rischio, compresi tra 0 e 1, combinando i risultati ottenuti da ciascuna disciplina (i.e. indice di rischio chimico, ChemRI, indice di rischio ecotossicologico, EtoxRI, indice di rischio ecologico, EcoRI). In una successiva fase del processo di integrazione dei dati, il Sistema Esperto di Supporto alle Decisioni applica differenti fattori di peso agli indici, sulla base della rilevanza ecologica, intesa come efficacia nel determinare le alterazioni del sistema dalle condizioni di equilibrio. Infine, la procedura termina con il calcolo dell'indice di rischio ambientale, denominato EnvRI. Nel calcolo dell'indice di rischio ambientale, maggior peso è assegnato ai parametri che descrivono gli effetti a livello di struttura di popolazione-comunità (i.e. declino della biodiversità). Un peso intermedio è invece assegnato ai risultati ottenuti dai saggi ecotossicologici, capaci di rilevare alterazioni ad alto livello di organizzazione biologica (tasso di sopravvivenza e riproduzione), e ai dati di biodisponibilità degli inquinanti. Il peso inferiore è riservato all'indice di rischio chimico, ChemRI (i.e. le concentrazioni di contaminanti, corrette secondo i livelli di background, confrontate con standard di qualità e opportunamente accorpate e trasformate in un indice compreso tra 0 ed 1). Quindi appare evidente come EnvRI sia un indice capace di determinare gli effetti degli inquinanti sull'ecosistema ad un alto livello di organizzazione (i.e. nella fase in cui gli effetti negativi della contaminazione si manifestano non solo a livello del singolo individuo, ma anche a livello di popolazione-comunità).

Al fine di utilizzare nel miglior modo le informazioni ottenute dai differenti test Triad, il Sistema Esperto di Supporto alle Decisioni integra i risultati ottenuti analizzando i parametri di "early-warning" separatamente, in un indice di vulnerabilità biologica, denominato BVI. Come noto, i biomarker sono definiti come risposte biologiche subletali alla presenza di contaminanti ambientali, a differenti livelli di organizzazione biologica (e.g. molecolare, cellulare, tissutale, fisiologica, comportamentale, di organismo), che attestano un'alterazione di tali parametri dalle condizioni normali [McCarthy & Shugart, 1990; Hagger *et al*, 2006]. Al fine di controllare e quantificare gli effetti biologici precoci, indotti dalla presenza di inquinanti, non osservabili utilizzando l'indice EnvRI (i.e. dalla fase iniziale dello sviluppo della sindrome di stress, fino all'alterazione del tasso di

sopravvivenza e di riproduzione), i parametri Triad caratterizzati dalla maggior sensibilità nell'individuare la presenza di contaminanti (i.e. i biomarker e le concentrazioni di inquinanti) sono integrati in due indici, denominati, rispettivamente Indice di stress biologico (BSI) e Indice di rischio chimico (ChemRI) [Dagnino *et al.*, 2008a]. In un successivo step della procedura di integrazione, BSI e ChemRI sono utilizzati per il calcolo dell'indice di vulnerabilità biologica (BVI). Infine, un ulteriore indice, denominato indice di genotossicità, GTI, è valutato integrando i risultati ottenuti dall'analisi di biomarker di genotossicità su differenti organismi modello esposti alle matrici di suolo prelevate dai siti di indagine [Rabinowitz *et al.*, 2005]. Infatti, i biomarker di genotossicità possono indicare la presenza di inquinanti in grado di alterare l'integrità del DNA e/o di indurre danno cromosomico negli organismi esposti alla matrice studiata [Qiao *et al.*, 2007]. In merito alla possibile relazione tra rischio ecologico e potenziali effetti a livello della salute umana, in particolare per quanto concerne i casi di carcinogenesi ambientale, occorre sottolineare come le alterazioni nei biomarker di genotossicità sugli organismi modello, possano fornire un'indicazione che può essere utilizzata, applicando il principio di precauzione, nell'evidenziare un potenziale pericolo per la salute umana, permettendo quindi ai manager ambientali di considerare l'opportunità di pianificare nell'area studi finalizzati alla valutazione degli impatti sulla salute umana.

11.1.4 VALUTAZIONE DEL RISCHIO AMBIENTALE IN REGIONE CAMPANIA

Un'analisi del rischio ambientale secondo l'approccio Triad [Chapman, 1986] è stata realizzata su suoli e corpi idrici selezionati sulla base di una valutazione dei livelli di contaminazione registrati nel corso delle precedenti fasi di studio. In particolare, nei punti selezionati è stata realizzata un'indagine chimica, ecotossicologica ed ecologica, volta ad integrare i dati chimici di diossine, furani (PCDD/PCDF) e policlorobifenili (PCB), per determinare il livello di rischio ambientale e di vulnerabilità biologica [Dagnino *et al.*, 2008a].

Lo studio ha previsto il prelievo di quarantotto campioni di suolo superficiale. Le analisi effettuate sono state articolate su tre differenti livelli di approfondimento. Le analisi ecotossicologiche ed ecologiche di primo livello sono state effettuate su tutti i campioni prelevati, mentre quelli di secondo e terzo livello su una selezione degli stessi. In particolare, i parametri di secondo livello sono stati valutati su tredici campioni, mentre quelli di terzo livello su una selezione di sei campioni.

I punti di campionamento dei suoli ricadono in tre differenti aree del territorio regionale, contraddistinte da caratteristiche geochimiche e geomorfologiche differenti [De Vivo *et al.*, 2006a; 2006b], quali il settore appenninico campano, il settore della Piana Campana e il settore vulcanico della Provincia Potassica Napoletana [Albanese *et al.*, 2008]. In particolare, tra i 48 punti di campionamento di suoli, 35 sono stati selezionati nella zona della Piana Campana, nell'area tra la provincia di Caserta e Napoli (zona A). La seconda zona di campionamento comprende la zona sud-orientale della provincia di Napoli e il territorio della provincia di Salerno, dove le principali sorgenti di contaminazione sono rappresentate dalle aree industriali (zona B). Infine, la terza area di campionamento è situata nell'area montana della regione, tra le provincie di Avellino e Benevento (zona C) [Figura 11.1]. Anche in quest'area, nella quale la pressione antropica risulta decisamente meno evidente rispetto alle altre aree di studio, principalmente a causa della densità abitativa estremamente inferiore, le sorgenti di contaminazione risultano principalmente collegate a input di origine industriale. Infine, atten-

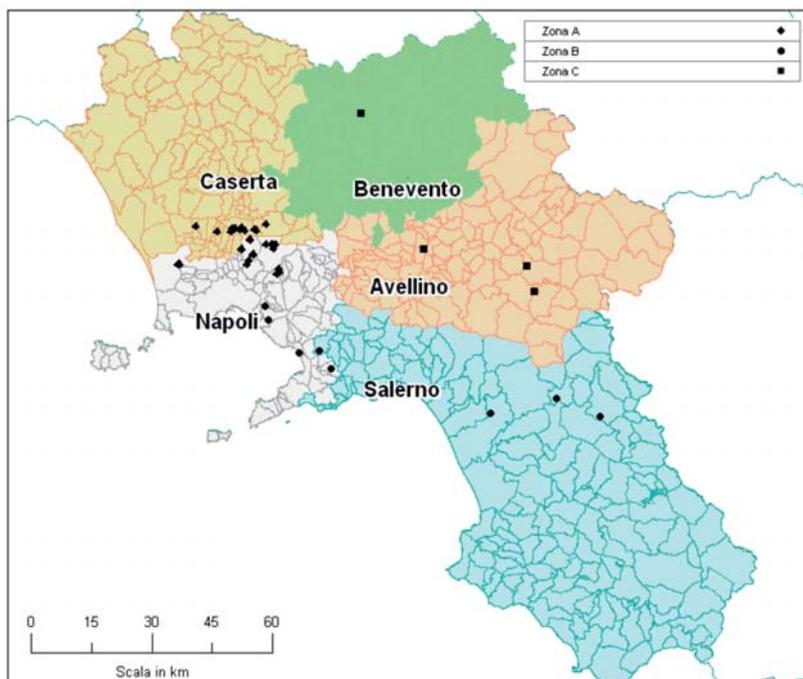


Figura 11.1: Punti di indagine dei suoli, appartenenti alle differenti macroaree - A: Caserta-Napoli; B: Napoli-Salerno; C: Avellino-Benevento).

zione particolare è stata dedicata all'area di Acerra [NA], che rappresenta uno dei maggiori punti di criticità del sistema rifiuti campano, soprattutto per la realizzazione del termovalorizzatore, che ha suscitato gli interessi di mass media e opinione pubblica. In particolare, sono stati raccolti, nell'area di Acerra, cinque campioni di suolo per valutare i livelli di grigio dell'area prima della messa in funzione dell'inceneritore.

Per quanto concerne le indagini condotte sui corpi idrici, sono stati selezionati tre punti di campionamento nel bacino dei Regi Lagni e tre punti di campionamento nel bacino del fiume Sarno. La tossicità dei campioni di sedimento, acqua interstiziale estratta dal sedimento e acqua superficiale prelevati dai punti di indagine è stata determinata analizzando una batteria di endpoint ecotossicologici. Inoltre, nei siti di campionamento, è stato effettuato uno studio della struttura della comunità di macroinvertebrati bentonici per determinare anche gli effetti indotti a livello di popolazioni e comunità autotone. Le evidenze ottenute dagli studi ecotossicologici ed ecologici sono stati quindi integrati ai dati chimici dei livelli di inquinanti per determinare il livello di rischio ambientale e di vulnerabilità biologica [Dagnino *et al*, 2008b] [Figura 11.2].

11.2 ANALISI DEL RISCHIO AMBIENTALE DEI SUOLI

11.2.1 AREA DI STUDIO

Lo studio riguarda la valutazione della tossicità e del relativo rischio ambientale di suoli della Campania e complementa i dati chimici relativi alla distribuzione di

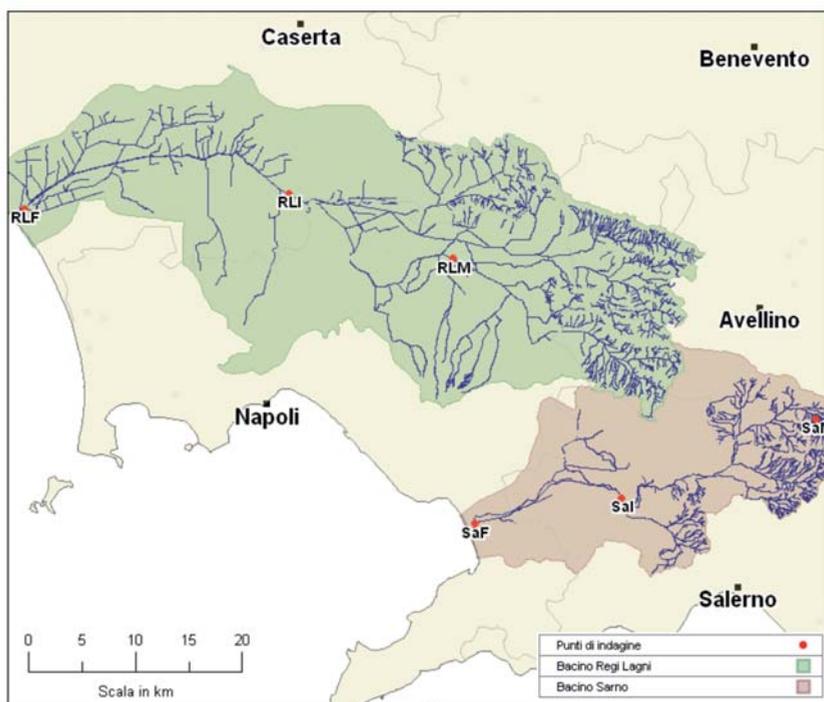


Figura 11.2: Punti di indagine dei bacini idrografici dei Regi Lagni e del fiume Sarno.

PCDD/PCDF e PCB relativi all'inquinamento diffuso presente nel territorio regionale. Per quanto concerne i suoli, lo studio è stato pertanto indirizzato verso la valutazione della tossicità della sola componente superficiale e non considera gli effetti dell'inquinamento dovuto a depositi interrati di sostanze tossiche e i conseguenti rischi per le acque di falda. Lo studio è stato effettuato seguendo il classico approccio Triad che integra i dati relativi ad analisi chimiche, ecotossicologiche ed ecologiche [Jensen & Mesman 2006, Dagnino *et al*, 2008a].

È importante mettere in evidenza che solo in un numero limitato di campioni sono state riscontrate concentrazioni di PCDD/PCDF e PCB superiori ai limiti di legge (CSC) per siti a destinazione d'uso residenziale. Pertanto, dal totale di 132 siti di campionamento in cui sono state effettuate le analisi chimiche di PCDD/PCDF e PCB, sono stati selezionati per l'analisi del rischio ambientale, 48 punti di prelievo [Tabella 11. 1] comprendenti sia le zone con le più elevate concentrazioni delle due classi di sostanze tossiche (PCDD/PCDF e PCB) sia alcune aree di rilevanza ambientale come, ad esempio, la zona dell'inceneritore di Acerra; ciò ha permesso di stimare la qualità dei suoli prima della messa in funzione dell'impianto di incenerimento dei rifiuti. Le analisi ecotossicologiche sono state effettuate su campioni di suolo prelevati seguendo il metodo di campionamento indicato da ISPRA, nel corso di una campagna di indagine *ad hoc*.

Inoltre, prima di avviare le analisi biologiche, la caratterizzazione chimica realizzata da ISPRA, che comprendeva la valutazione del contenuto di PCDD/PCDF e PCB diossina-simili (DL-PCB), è stata implementata con l'analisi delle concentrazioni di alcuni inquinanti inorganici (i.e. alluminio, arsenico, cromo totale, nichel, piombo, rame, zinco)

Tabella 11.1: Punti di prelievo, effettuati nelle immediate vicinanze dei campionamenti ISPRA identificati con il codice campione "APAT/...", selezionati nelle differenti fasi di indagine chimica, ecotossicologica ed ecologica.

IDC	COMUNE	PUNTO PRELIEVO	II	III	ZONA
22	Acerra (NA)	APAT/NA/AC/SUO/MC/AG/022			A
32	Acerra (NA)	APAT/NA/AC/SUO/TS/AG/032			A
63	Acerra (NA)	APAT/NA/AC/SUO/MC/AG/063			A
123	Acerra (NA)	APAT/NA/SUO/AG/XX/123	X		A
270	Villa di Briano (CE)	APATCEOOSUOAGXX270	X	X	A
271	Marcianise (CE)	APATCEOOSUOAGXX271			A
277	Acerra (NA)	APATNAOOSUOAGXX277			A
278	Afragola (NA)	APATNAOOSUOURXX278			A
345	Teverola (CE)	APATCEOOSUOSIXX345			A
408	Marcianise (CE)	APATCEOOSUOSIXX408			A
416	Marcianise (CE)	APATCEOOSUOSIXX416			A
422	Marcianise (CE)	APATCEOOSUOSIXX422			A
431	Caivano (NA)	APATNAOOSUOSIXX431			A
433	Caivano (NA)	APATNAOOSUOSIXX433	X		A
437	Giugliano (NA)	APATNAOOSUOSIXX437	X		A
439	Giugliano (NA)	APATNAOOSUOSIXX439			A
570	Marcianise (CE)	APATCEOOSUOINXX570	X	X	A
572	Marcianise (CE)	APATCEOOSUOINXX572	X	X	A
575	Marcianise (CE)	APATCEOOSUOINXX575			A
580	Marcianise (CE)	APATCEOOSUOINXX580			A
584	Marcianise (CE)	APATCEOOSUOINXX584			A
586	Caivano (NA)	APATNAOOSUOINXX586			A
590	Caivano (NA)	APATNAOOSUOINXX590			A
594	Maddaloni (CE)	APATCEOOSUOINXX594			A
596	Maddaloni (CE)	APATCEOOSUOINXX596			A
606	Crispano (NA)	APATNAOOSUOINXX606	X		A
609	Crispano (NA)	APATCEOOSUOINXX609			A
686	Pomigliano d'Arco (NA)	APATNAOOSUOASXX686			A
689	Pomigliano d'Arco (NA)	APATNAOOSUOASXX689			A
690	Pomigliano d'Arco (NA)	APATNAOOSUOASXX690			A
701	Giugliano (NA)	APATNAOOSUOASXX701	X	X	A
781	Afragola (NA)	APATNAOOSUOINXX781	X		A
799	Succivo (CE)	APATCEOOSUOINXX799			A
800	Succivo (CE)	APATCEOOSUOINXX800			A
INC	Marcianise (CE)	NA			A
284	Ercolano (NA)	APATNAOOSUOAGXX284			B
286	San Sebastiano al Vesuvio (NA)	APATNAOOSUOURXX286	X	X	B
289	Lettere (NA)	APATNAOOSUOBOXX289			B
293	Scafati (SA)	APATSAOOSUOURXX293			B
405	Salerno (SA)	APATSAOOSUOSIXX405			B
552	Contursi Terme (SA)	APATSAOOSUOASXX552	X	X	B
553	Buccino (SA)	APATSAOOSUOASXX553			B
569	Battipaglia (SA)	APATSAOOSUOASXX569			B
669	Foce Sarno (NA)	APATNAOOSUOASXX669			B
312	Torella dei Lombardi (AV)	APATAVOOSUOAGXX312	X		C
314	San Lupo (BN)	APATBNOOSUOAGXX314	X		C
630	Nusco (AV)	APATAUOOSUOASXX630			C
664	Avellino (AV)	APATAVOOSUOASXX664	X		C

IDC: codice abbreviato del punto di prelievo; COMUNE: Comune di pertinenza; PUNTO PRELIEVO: codice completo del punto di prelievo; II: punti selezionati per le analisi di II livello; III: punti selezionati per le analisi di III livello; ZONA: macroarea di appartenenza [A: Caserta-Napoli; B: Napoli-Salerno; C: Avellino-Benevento].

ed idrocarburi policiclici aromatici (IPA) (naftalene, acenaftalene, acenaftene, fluorene, fenantrene, antracene, fluorantene, pirene, benzo(a)antracene, crisene, benzo(b)fluorantene, benzo(k)fluorantene, benzo(a)pirene, benzo(g,h,i)perilene, dibenzo(a,h)antracene, indeno(1,2,3,cd)pirene). Questa integrazione si è resa necessaria per dare alla valutazione della "pressione tossica" un quadro più esauriente, considerando le classi di inquinanti più note e routinariamente analizzate dalle agenzie ambientali, anche se è necessario sottolineare come questa caratterizzazione non possa considerarsi esaustiva, in quanto gli inquinanti ambientali oggi noti risultano essere più di 240.000 (CAS 2010) e pertanto risulta impossibile effettuare una determinazione completa della "pressione tossica" dovuta alla somma di tutti gli inquinanti presenti in una determinata matrice ambientale. Quest'ultima considerazione evidenzia chiaramente l'importanza di associare ai dati chimici, dati biologici nella stima della tossicità della matrice in quanto gli organismi modello impiegati nei test sono in grado di evidenziare gli effetti tossici dovuti al carico totale degli inquinanti biodisponibili presenti nel sito indagato. Un'analisi preliminare delle caratteristiche geominalogiche dei suoli ha consentito inoltre la selezione del più opportuno sito di controllo in campo, da utilizzare per il confronto dei risultati ottenuti dai test ecotossicologici e dalle indagini ecologiche.

11.2.2 PARAMETRI ANALIZZATI

Su campioni di suolo prelevati dai 48 punti inclusi nello studio sono stati effettuati i test ecotossicologici ed ecologici di screening (analisi di I livello), comprendenti: test con protozoi (*Dictyostelium discoideum*, endpoint: tasso di replicazione, tasso di sopravvivenza, stabilità delle membrane lisosomiali), test con semi (*Pisum sativum*, endpoint: tasso di germinazione, allungamento degli apici radicali, danno genotossico), test con nematodi (*Caenorhabditis elegans*, endpoint: tasso di sopravvivenza), test con lombrichi (*Eisenia andrei*, endpoint: tasso di sopravvivenza, attività Ca^{2+} -ATP-asi, biomarker di stress ossidativo), valutazione della struttura della comunità di microartropodi del suolo tramite l'indice di Qualità Biologica del Suolo (QBS). Sulla base dei risultati ottenuti dai test di screening e del livello di contaminazione riscontrato nei differenti campioni, sono stati selezionati 13 punti di campionamento da sottoporre alle indagini di approfondimento (II livello), comprendenti: test Microtox® (*Vibrio fischeri*, endpoint: bioluminescenza), test con protozoi (*Dictyostelium discoideum*, endpoint: effetti genotossici), test con semi (*Sorghum bicolor*, endpoint: tasso di germinazione, allungamento degli apici radicali), test con lombrichi (*Eisenia andrei*, endpoint: effetti genotossici, rapporto volumetrico lisosomi/citoplasma), test con crostacei ostracodi (*Heterocypris incongruens*, endpoint: tasso di sopravvivenza, tasso di accrescimento), test con enchitreidi (*Enchytraeus crypticus*, endpoint: tasso di sopravvivenza; tasso di riproduzione), valutazione dell'attività di feeding da parte degli organismi del suolo, tramite il test Bait-lamina. Infine, 6 punti di prelievo sono stati scelti per gli approfondimenti molecolari (III livello), che hanno riguardato la valutazione della struttura della comunità batterica del suolo con tecniche di DGGE (Denaturing Gradient Gel Electrophoresis) e la determinazione delle alterazioni in termini di espressione genica, indotte in esemplari di *Caenorhabditis elegans* esposti ad aliquote di suolo, applicando la tecnica del microarray "full genoma".

I punti di campionamento sottoposti al II e III livello di indagine sono stati selezionati tra quelli che hanno mostrato, nella fase di screening, risultati parzialmente

discordanti da parte delle differenti discipline Triad. Tale prassi è comunemente applicata nelle procedure di valutazione del rischio ambientale per poter ridurre il margine di incertezza nella valutazione finale [Suter, 2006].

11.2.3 ANALISI DEI RISULTATI

Per una maggior semplicità di lettura i risultati sono presentati raggruppati per aree geografiche i.e. zona di Caserta-Napoli: Area A, zona di Napoli-Salerno: Area B, zona di Avellino-Benevento: Area C. In ogni area a ciascun punto di prelievo è stato attribuito un "indicatore" di uso del suolo i.e. residenziale, area di incenerimento incontrollato di rifiuti, campo coltivato, area prossima ad una zona industriale.

I dati Triad (chimici, ecotossicologi ed ecologici) raccolti nel corso del progetto sono stati integrati applicando un Sistema Esperto di Supporto alle Decisioni per la valutazione del rischio ambientale e della vulnerabilità biologica [Dagnino *et al*, 2008a]. L'output del sistema di integrazione prevede il calcolo di un Indice di Rischio Ambientale (EnvRI), che descrive il livello di alterazione del sistema nel suo complesso considerando dati chimici, effetti ecotossicologici di alto livello di organizzazione biologica e alterazioni sulla struttura delle comunità del suolo. Inoltre, gli effetti ecotossicologici di basso livello sono utilizzati per la valutazione di un Indice di Vulnerabilità Biologica (BVI). Infine, i risultati relativi ai biomarker di genotossicità sono integrati in un indice di genotossicità (GTI).

In particolare i dati chimici sono integrati in un indice di rischio chimico, denominato ChemRI, normalizzato in un intervallo compreso tra 0 (assenza di contaminazione) e 1 (contaminazione massima), che considera il carico tossico complessivo della matrice indagata. I dati di concentrazione valutati per ciascun analita sono confrontati con livelli di equitossicità (i.e. concentrazioni soglia di contaminazione previste dal D.Lgs. 152/06), cioè concentrazioni rappresentative della potenziale tossicità della sostanza inquinanti verso il biota, e poi sommati considerando il potenziale effetto additivo della miscela di contaminanti nel suolo.

I dati biologici sono invece confrontati con un riferimento che può essere di laboratorio (i.e. la matrice standard prevista dal test) o di campo (i.e. campioni di suolo prelevati da un sito di riferimento). Sulla base delle alterazioni registrate sugli endpoint di alto livello (i.e. tasso di sopravvivenza e di riproduzione), che possono essere correlati ad effetti sulla struttura della popolazione, viene calcolato un indice di rischio ecotossicologico, denominato EtoxRI, normalizzato in un intervallo compreso tra 0 (assenza di effetti significativi) e 1 (estrema alterazione degli endpoint analizzati). Analogamente i risultati delle indagini ecologiche sono utilizzati per il computo di un indice di rischio ecologico, denominato EcoRI e le alterazioni rilevate su endpoint subletali, in un indice di stress biologico, BSI, entrambi compresi tra 0 e 1.

Gli indici calcolati utilizzando i dati raccolti per ciascuna disciplina Triad (i.e. ChemRI, EtoxRI, EcoRI e BSI) sono quindi combinati, applicando opportuni fattori di peso che dipendono dalla rilevanza ambientale del dato, negli indici finali (i.e. EnvRI e BVI). In particolare l'indice di rischio ambientale, EnvRI, è ottenuto dall'integrazione di ChemRI, EtoxRI e EcoRI, mentre l'indice di vulnerabilità biologica, BVI, dipende dai valori di ChemRI e BSI.

Infine in *Tabella 11.2* è riportato il quadro di interpretazione dei risultati adottato in questo studio [Jensen & Mesman 2006, Dagnino *et al* 2008a].

Tabella 11.2: Destinazioni d'uso accettabili e non accettabili in funzione dei valori dell'indice di rischio ambientale (EnvRI) e della Deviazione dei dati (D) (adattato da Jensen & Mesman, 2006). RES: destinazione d'uso residenziale; IND: destinazione d'uso industriale.

Deviazione (D)	Indice di rischio ambientale (EnvRI)	Destinazione d'uso	
		Accettabile	Non accettabile
D<0,40	0,00<EnvRI<0,25	RES, IND	
	0,25<EnvRI<0,75	IND	RES
	0,75<EnvRI<1,00		RES, IND
D>0,40	0,00<EnvRI<0,25	RES, IND	RES ¹
	0,25<EnvRI<0,50	IND	RES
	0,50<EnvRI<1,00		RES, IND

¹ Destinazione d'uso non accettabile: Residenziale con funzioni di "verde pubblico"

L'indice utilizzato può variare tra 0 e 1 e risulta chiaro che valori dell'indice inferiori a 0,25 identificano suoli compatibili con qualsiasi uso, mentre valori superiori a 0,25 identificano comunque alterazioni ambientali non perfettamente compatibili con uso agricolo e residenziale dell'area, fino ad arrivare a valori di 0,50 che rappresenta il valore soglia per le aree agricole e residenziali, sebbene la valutazione dei suoli agricoli rappresenti, come noto, un ambito da approfondire sia a livello scientifico che normativo.

Prima di passare alla valutazione dei risultati relativi all'Analisi di Rischio Ambientale, è importante notare che quando si considerino i risultati delle analisi chimiche e quelli relativi all'indice di pressione tossica, due aspetti appaiono evidenti e di grande interesse pratico. Il primo è il fatto che, nonostante siano stati selezionati per questo studio i punti di campionamento del territorio campano, caratterizzati dalla maggior concentrazione di PCDD/PCDF e PCB sui 487 campioni di suolo analizzati nel programma di caratterizzazione chimica dei terreni della Campania, solo 37 campioni hanno mostrato una contaminazione da PCDD/PCDF e/o PCB. Considerando l'elevato numero di campioni prelevati da siti che coprono l'intero territorio della regione Campania si può sicuramente concludere che è necessario smorzare l'importanza del "problema diossine" in quanto la situazione nell'area studiata sembra essere paragonabile a quella di altre regioni a forte antropizzazione ed industrializzazione. E' comunque importante evidenziare che nei 48 punti di prelievo della regione Campania oggetto di questo studio è stato riscontrato un rilevante inquinamento diffuso che comprende, in particolare, classi di inquinanti quali contaminanti inorganici [Tabella 11.3] e IPA [Tabella 11.4] che, in presenza di seppur modesti livelli di PCDD/PCDF e PCB, innalzano il livello del rischio ambientale.

Occorre inoltre sottolineare che i risultati relativi ai test biologici realizzati nelle zone di campionamento hanno indicato un'alterazione di fondo, probabilmente dovuta all'antropizzazione delle zone campionate. A causa di questa situazione, è stata operata una doppia integrazione dei dati, una raffrontando i risultati a controlli di laboratorio (condizione maggiormente conservativa) e una utilizzando un sito di riferimento in campo. In tal modo è stato possibile affiancare alla stima conservativa del rischio, una valutazione più realistica, come previsto nell'utilizzo del Triad nell'analisi di rischio ambientale [Jensen & Mesman, 2006].

Tabella 11.3: Concentrazione (mg/kg s.s.) di alcuni inquinanti inorganici rilevata nei campioni di suolo prelevati dai siti selezionati per la valutazione del rischio ambientale.

Campione	Alluminio	Arsenico	Cromo totale	Nichel	Piombo	Rame	Zinco
22	40310,00	8,70	54,21	10,06	44,47	60,47	145,28
32	44250,00	8,04	14,18	12,07	119,08	37,08	143,19
63	31070,00	10,11	12,21	9,61	59,09	98,82	147,53
123	49450,00	10,95	19,09	13,72	129,16	85,33	620,60
270	73490,00	11,86	8,14	10,84	48,07	55,51	93,56
271	67850,00	13,54	10,02	9,88	63,11	34,27	84,64
277	36240,00	5,93	3,22	3,30	28,14	17,32	61,55
278	23230,00	4,93	4,30	5,70	19,86	21,53	34,88
284	73250,00	8,93	9,63	17,82	94,98	308,58	140,27
286	71700,00	9,82	10,93	16,65	35,74	67,42	81,40
289	81400,00	12,26	10,48	17,51	39,31	41,64	78,88
293	68350,00	9,41	13,17	14,60	53,35	172,96	120,44
312	53830,00	11,40	48,90	29,51	18,70	26,12	67,13
314	44360,00	2,03	60,51	35,79	10,13	17,82	75,91
345	81100,00	12,44	5,01	5,06	38,74	19,68	74,12
405	65640,00	10,54	22,75	17,47	35,73	52,46	118,44
408	66840,00	8,73	7,36	8,62	168,93	24,02	88,10
416	66850,00	10,93	9,55	10,01	196,17	39,84	150,50
422	66050,00	10,69	10,97	9,94	830,23	42,13	141,52
431	43860,00	8,33	11,19	10,17	66,30	51,48	165,71
433	67060,00	11,69	10,71	13,73	89,29	59,81	92,41
437	38730,00	6,93	11,98	8,89	80,27	155,30	406,90
439	51410,00	9,17	5,90	4,13	64,71	33,43	108,81
552	23510,00	4,50	17,10	9,65	8,15	6,82	46,17
553	37380,00	3,76	44,21	23,63	19,45	23,95	133,12
569	77890,00	13,78	39,75	15,45	47,11	20,92	98,79
570	13880,00	3,11	17,40	9,52	52,42	14,61	66,54
572	51770,00	6,03	7,49	7,23	41,60	17,48	136,24
575	65340,00	9,53	9,30	10,14	52,52	25,80	98,26
580	72500,00	9,19	9,82	11,70	58,57	27,62	107,74
584	63400,00	8,54	18,56	10,08	59,40	27,42	115,39
586	69920,00	12,74	20,78	16,57	78,12	164,65	146,77
590	49100,00	10,90	80,61	21,00	115,58	134,07	791,14
594	71600,00	13,34	17,41	11,36	92,11	54,64	158,05
596	16040,00	3,87	14,31	3,22	16,32	14,28	53,64
606	60730,00	11,21	1067,82	28,32	261,65	521,53	1548,51
609	61000,00	10,53	19,03	10,10	60,68	60,21	190,91
630	88980,00	8,53	108,69	51,82	83,48	116,65	299,82
664	54330,00	7,69	17,70	14,54	41,16	38,74	90,39
669	68630,00	18,01	11,41	19,41	145,05	77,56	270,79
686	60900,00	10,51	17,23	18,67	150,14	74,58	253,19
689	77890,00	18,73	195,75	361,22	156,03	389,07	532,03
690	58790,00	10,47	16,56	15,51	47,50	53,31	150,26
701	53210,00	9,93	8,94	6,59	67,41	47,43	140,06
781	71540,00	12,24	22,54	14,06	99,20	161,01	145,51
799	40410,00	8,66	14,83	10,97	48,67	25,45	87,05
800	47320,00	7,15	8,12	5,70	38,49	15,65	70,61
INC	61500,00	12,47	7,26	8,38	37,04	18,64	69,02

Tabella 11.4: Concentrazione (mg/kg s.s.) di alcuni IPA rilevata nei campioni di suolo prelevati dai siti selezionati per la valutazione del rischio ambientale.

IDC	Naftalene	Acenaftalene	Acenaftene	Fluorene	Fenantrene	Antracene	Fluorantene	Pirene
22	0,03	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	0,018	0,014
32	0,037	<0,010	<0,010	<0,010	0,032	<0,010	0,058	0,041
63	0,028	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	0,017	0,012
123	0,037	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010
270	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010
271	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010
277	0,052	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010
278	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010
284	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010
286	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010
289	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010
293	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	0,011	<0,010	0,026	0,022
312	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010
314	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010
345	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010
405	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010
408	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010
416	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010
422	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010
431	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	0,012	<0,010	0,048	0,041
433	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010
437	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	0,022	<0,010	0,042	0,026
439	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010
552	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010
553	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010
569	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010
570	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010
572	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010
575	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	0,013	<0,010	0,041	0,033
580	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010
584	0,018	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010
586	0,022	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	0,027	0,024
590	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	0,054	<0,010	0,106	0,088
594	0,018	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010
596	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010
606	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	0,026	<0,010	0,067	0,060
609	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	0,011	<0,010	0,036	0,025
630	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010
664	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010
669	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	0,029	<0,010	0,098	0,093
686	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	0,083	<0,010	0,182	0,144
689	0,05	<0,010	<0,010	<0,010	0,012	<0,010	0,032	0,029
690	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010
701	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010
781	0,039	<0,010	<0,010	<0,010	0,010	<0,010	0,029	0,025
799	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	0,024	<0,010	0,104	0,054
800	0,029	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010
INC	0,042	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010

IDC	Benzo(a) antracene	Crisene	Benzo(b) fluorantene	Benzo(k) fluorantene	Benzo(a) pirene	Benzo (g,h,i) perilene	Dibenzo (a,h) antracene	Indeno (1,2,3,cd) pirene
22	<0,010	0,018	0,045	<0,010	0,038	<0,010	<0,010	<0,010
32	0,025	0,042	0,082	<0,010	0,092	<0,010	<0,010	<0,010
63	<0,010	0,019	<0,010	<0,010	0,041	<0,010	<0,010	<0,010
123	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010
270	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010
271	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010
277	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010
278	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010
284	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010
286	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010
289	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010
293	0,016	0,014	<0,010	0,027	0,026	<0,010	<0,010	<0,010
312	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010
314	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010
345	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010
405	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010
408	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010
416	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010
422	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010
431	0,034	0,050	0,109	0,096	0,056	<0,010	<0,010	<0,010
433	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010
437	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010
439	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010
552	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010
553	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010
569	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010
570	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010
572	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010
575	0,031	0,044	0,110	<0,010	0,115	<0,010	<0,010	<0,010
580	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010
584	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010
586	0,011	0,023	0,057	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010
590	0,053	0,077	0,161	<0,010	0,144	<0,010	<0,010	<0,010
594	<0,010	0,040	0,021	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010
596	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010
606	0,051	0,064	0,207	<0,010	0,223	<0,010	<0,010	0,180
609	0,021	0,032	0,068	<0,010	0,068	<0,010	<0,010	<0,010
630	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010
664	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010
669	0,051	0,107	0,209	<0,010	0,251	0,115	<0,010	0,184
686	0,067	0,145	0,308	<0,010	0,288	0,159	<0,010	0,237
689	0,016	0,037	0,055	<0,010	0,057	<0,010	<0,010	<0,010
690	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010
701	<0,010	0,013	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010
781	0,017	0,041	0,087	<0,010	0,093	<0,010	<0,010	<0,010
799	0,054	0,096	0,213	<0,010	0,155	<0,010	<0,010	<0,010
800	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010
INC	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010

Risultati delle indagini di primo livello

La disamina dei risultati relativi ai livelli di Rischio Ambientale (indice EnvRI) calcolato sulla base dei parametri utilizzati al primo livello di indagine e riferiti ai "controlli di laboratorio" nella Zona A (Caserta-Napoli) [Figura 11.3] mette in evidenza come, nei 35 punti studiati [Tabella 11.1], il livello di rischio mostri, per 18 punti, valori compresi tra 0,25 e 0,50. Tale valore risulta accettabile solo per i siti campionati in aree ad uso agricolo e residenziale, con deviazione standard degli indici (D) inferiore a 0,40. Per 17 punti di prelievo, i valori risultano superiori, anche se di poco, a 0,50 e cioè al limite di rischio accettabile per aree attribuite a suoli agricoli e residenziali [Jensen & Mesman 2006] se comparate con i "controlli di laboratorio". Confrontando invece i risultati con il "controllo di campo", tenendo quindi in considerazione i livelli di "grigio" dell'area, e cioè dei valori riscontrati nel controllo di campo, è possibile notare come siano 34 i punti di prelievo caratterizzati da valori di EnvRI superiori o pari a 0,25, mentre solamente un punto mostra un livello pari a 0,50. Pertanto, analizzando nel complesso i risultati ottenuti dall'integrazione dei dati Triad nei punti di campionamento indagati, è possibile rilevare un rischio ambientale diffuso, con un valore medio dell'indice EnvRI pari a 0,34, anche se in nessun caso sono stati ottenuti risultati che indichino che una determinata zona sia soggetta a rischio ambientale elevato (valori superiori a 0,75) [Figura 11.3].

In questo studio, in mancanza di limiti di legge specifici per i terreni ad uso agricolo, l'indice di pressione tossica è stato calcolato sulla base delle CSC per suoli ad uso residenziale; è importante notare che alcuni dati, che mettono in evidenza un più elevato rischio ambientale con forti effetti negativi sulla biodiversità, siano caratteristici proprio di siti ad uso agricolo. In questo caso il test di integrità della comunità dei microartropodi del suolo (indice di Qualità Biologica del Suolo, QBS) [Parisi *et al*, 2005] ha mostrato evidenti alterazioni, e ciò non deve stupire quando si consideri che, nei suoli coltivati, è ricorrente l'uso di pesticidi e cioè di sostanze in grado di ridurre notevolmente la presenza di insetti e pertanto anche dei microartropodi del suolo. Studi pregressi sulle comunità di microartropodi in suoli ad uso agricolo dimostrano come l'indice QBS possa mostrare, soprattutto nel caso dell'utilizzo di tecniche di coltivazione di tipo "chimico", valori di circa 50, livello indicativo di comunità destrutturate e ad elevato grado di alterazione [Viarengo *et al*, dati non pubblicati, Parisi *et al*, 2005]. Su questa base, per interpretare più correttamente i risultati presentati, può essere di particolare interesse analizzare il caso della zona dell'inceneritore di Acerra (punti di campionamento 022, 032, 063, 123 e 277). Infatti, la presenza di campi coltivati nelle aree di prelievo ha portato l'indice di rischio ambientale in quei siti a valori prossimi a 0,50 e ciò per il forte effetto dell'alterazione dell'indice di comunità (indice QBS) anche in presenza di minima tossicità della matrice rilevata dai test ecotossicologici come risulta dal caso emblematico del punto di prelievo 022. In generale quindi, questi risultati mettono in evidenza come l'impatto derivante dalla ricaduta fumi da differenti sorgenti quali incendi ed impianti industriali, causa dell'inquinamento diffuso dei suoli, risulti particolarmente deleterio laddove si abbia la contemporanea presenza di altre fonti di inquinamento come nel caso dei terreni coltivati con tecniche di agricoltura "chimica". Pertanto, proprio i terreni agricoli rappresentano in Campania zone a rischio e necessitano di un'adeguata tutela. Tali osservazioni hanno valenza generale e si possono applicare anche alle emissioni da impianti di termovaloriz-

ecologico del test Bait-lamina tende ad abbassare l'indice di rischio ambientale (EnvRI) e la deviazione standard dei dati (D). I risultati riportati evidenziano inoltre che la pressione tossica teoricamente dovuta alla concentrazione degli inquinanti, rilevata nei suoli non corrisponde sempre alla reale tossicità del suolo. I risultati dimostrano chiaramente che il rischio relativo alla tossicità della matrice viene stimato più adeguatamente quando, ai dati chimici disponibili, vengono associati i risultati dei test ecotossicologici di alto (tasso di mortalità e/o riproduzione) e basso livello (effetti subletali) e quindi quando, oltre alla concentrazione totale di contaminanti presenti nel suolo vengono valutati anche gli effetti biologici indotti dall'esposizione ai campioni di matrice ambientale, che dipendono dalla frazione biodisponibile di contaminanti.

Una valutazione del rischio dovuto alla tossicità della matrice suolo mediante questo approccio "Duade", che prevede l'integrazione di dati chimici ed ecotossicologici (endpoint di alto livello, i.e. mortalità e/o riproduzione), sembra dare una visione più "tranquillizzante" della situazione dei suoli in Campania, assimilabile ad altre aree a forte antropizzazione tipiche, ad esempio, della Pianura Padana [Dagnino *et al*, 2008a].

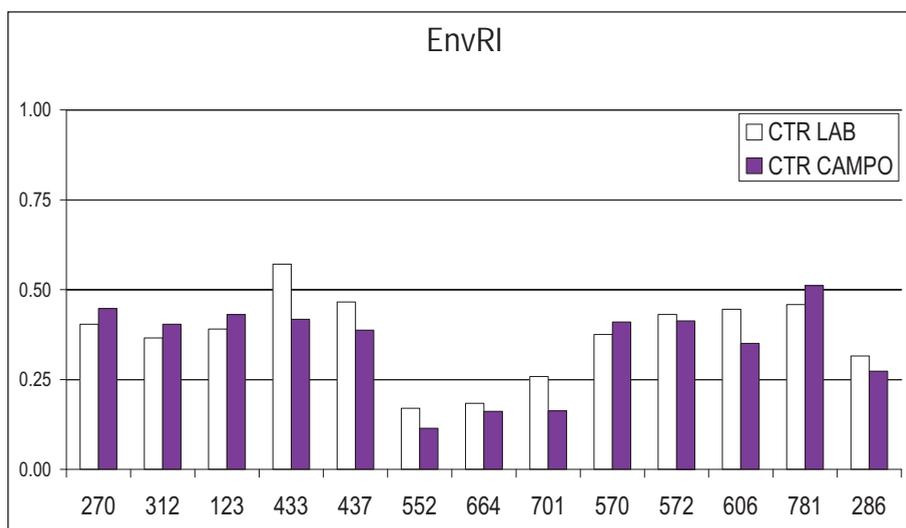


Figura 11.4: Valori dell'indice di rischio ambientale (EnvRI) calcolati nei siti di indagine selezionati per il secondo livello di approfondimento.

Per quanto riguarda la valutazione della Vulnerabilità Biologica (indice BVI) e cioè del livello di stress osservato negli organismi modello utilizzati nei test, si può notare [Figura 11.5] che nei punti di prelievo dell'area A (Caserta-Napoli) i valori sono quasi sempre al di sopra di 0,25 e a volte si avvicinano o superano il valore di 0,50. Questi dati evidenziano l'importanza dell'utilizzo dei biomarker per stimare gli effetti subletali del carico totale di inquinanti biodisponibili sugli organismi. Infatti, se si osservano i dati relativi all'indice EtoxRI, si può notare che, quando si utilizzano nei test ecotossicologici endpoint di alto livello (mortalità - riproduzione), i valori sono sempre molto inferiori a 0,25, il che farebbe supporre una situazione

di tossicità dei suoli trascurabile che non necessita di ulteriori controlli. Invece l'indice BVI evidenzia che, nella maggior parte dei casi, i suoli campionati risultano tossici per gli organismi e che la situazione è spesso vicina al limite della tossicità che gli organismi possono sopportare: tali risultati evidenziano la fragilità dei diversi ecosistemi studiati in Campania e mettono a disposizione un nuovo approccio che consente di stimare l'evoluzione della tossicità dei suoli per poter richiedere adeguati interventi da parte degli amministratori prima che si possa osservare un declino quantificabile della biodiversità. Una valutazione analoga si può fare anche per quello che riguarda le aree B (Napoli-Salerno) e C (Avellino-Benevento): infatti anche i suoli campionati in queste zone mostrano una lieve tossicità quando si utilizzino test con endpoint di alto livello; sono tuttavia evidenti notevoli effetti subletali e pertanto l'indice BVI dei differenti siti delle zone B e C risulta quasi sempre superiore a 0,25 ed inferiore a 0,50 [Figura 11.5].

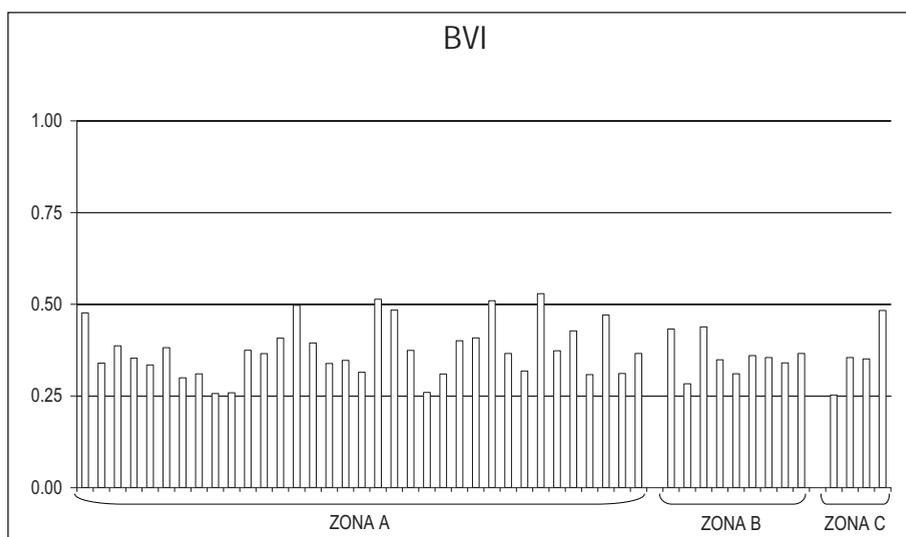


Figura 11.5: Valori dell'indice di vulnerabilità biologica (BVI) calcolati nelle zone di indagine.

I risultati relativi all'integrazione dei dati ottenuti dai test di genotossicità [Figura 11.6], mostrano che il rischio genotossico dei suoli non è trascurabile nel territorio campano. Infatti in alcuni punti di prelievo (i.e. 437, 570 e 572) tra i 13 sottoposti alle analisi di secondo livello di approfondimento Triad, i risultati hanno mostrato valori superiori a 0,25. Quando si consideri il significato del "rischio genotossico" con la sua valenza di probabilità di insorgenza di tumori negli organismi studiati e le possibili conseguenze in relazione al rischio di cancerogenesi ambientale per le popolazioni residenti si evince con chiarezza l'importanza dei dati che sono stati raccolti.

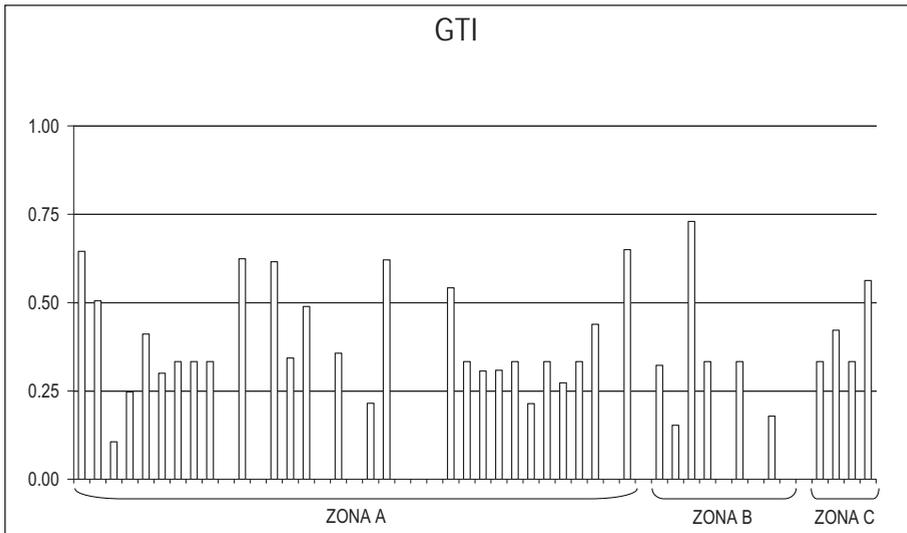


Figura 11.6: Valori dell'indice di genotossicità (GTI) calcolati nelle zone di indagine.

Risultati delle indagini di terzo livello

I risultati relativi alla biodiversità batterica riportati nel primo dei due approfondimenti molecolari del terzo livello di indagine, hanno dimostrato che, nei campioni prelevati dai 6 punti selezionati [Tabella 11.1], non si hanno sostanziali differenze nella biodiversità indipendentemente dall'approccio utilizzato per la valutazione di questi parametri (indice di diversità di Shannon-Wiener, indice di dominanza di Simpson, indice di equitabilità di Pielou). Questi risultati dimostrano che, nei suoli ad uso agricolo su cui sono stati effettuati gli approfondimenti di III livello (i.e. 270, 552), la biodiversità batterica è simile a quella degli altri suoli studiati, confermando l'importanza di non basare sui soli dati dell'indice QBS la stima del livello di biodiversità in particolare nei terreni coltivati.

L'analisi mediante trascrittomico di *C. elegans* della tossicità dei suoli prelevati dai 6 punti studiati ha permesso invece di rilevare notevoli effetti dei suoli inquinati a livello genomico e i risultati nel loro insieme supportano il giudizio di pericolosità per gli organismi (e conseguentemente per le popolazioni residenti) dei suoli campionati. Tale risultato sottolinea come l'applicazione delle tecniche di trascrittomico nella valutazione degli effetti biologici precoci indotti dall'esposizione a contaminanti ambientali, rappresenta un potente strumento di indagine nell'analisi dei meccanismi molecolari di risposta degli organismi.

11.2.4 DISCUSSIONE

Considerando quindi i risultati nel loro insieme è possibile effettuare una classificazione dei siti delle 3 aree oggetto dello studio.

Nell'area A (Caserta-Napoli) gli 8 punti che superano il valore 0,50 per quanto concerne l'indice di rischio ambientale, calcolato rispetto ai controlli di laboratorio

in una visione conservativa, devono pertanto essere considerati i più a rischio; solo il punto di prelievo che mostra valori di EnvRi inferiori a 0,25, è risultato indenne dall'impatto dovuto alla deposizione di contaminanti dall'atmosfera.

Nell'area B (Napoli-Salerno) 3 punti di prelievo mostrano valori di EnvRi superiori a 0,50, mentre 5 siti mostrano un valore comunque inferiore a 0,25.

Nell'area C (Avellino-Benevento) un solo punto di campionamento risulta caratterizzato da livelli di EnvRi maggiori di 0,50, mentre 2 punti mostrano un valore inferiore a 0,25.

I risultati complessivi ottenuti integrando i dati rispetto ai controlli di laboratorio e al riferimento di campo possono essere infine schematizzati come riportato nella *Figura 11.7*, dove il colore verde rappresenta i campioni caratterizzati da un valore di EnvRi inferiore alla soglia di rischio, il giallo e rosso quelli che mostrano un livello di rischio superiore rispettivamente a 0,25 e a 0,50.

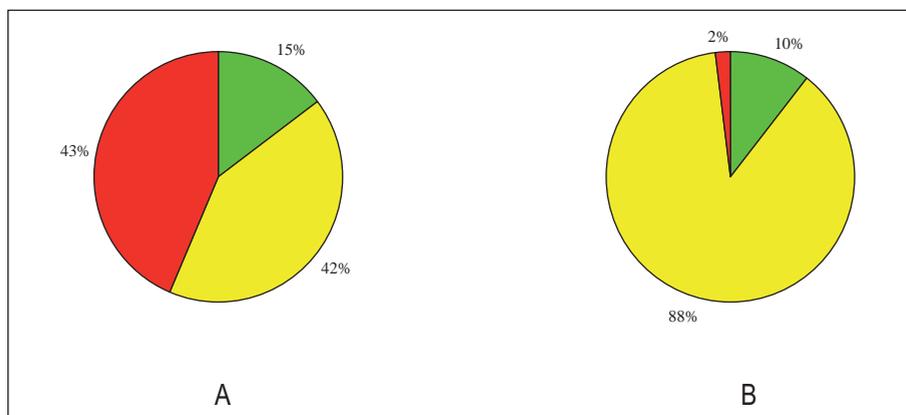


Figura 11.7: I campioni che hanno mostrato valori di EnvRi inferiori alla soglia di rischio (0,25) sono riportati in verde mentre quelli caratterizzati da valori superiori a 0,25 e 0,50, rispettivamente in giallo e rosso, sia utilizzando come riferimento i controlli di laboratorio (A) che il controllo di campo (B).

È importante notare che la quasi totalità dei punti studiati mostra un valore dell'indice di vulnerabilità biologica (BVI) superiore a 0,25 e, in alcuni casi, superiore a 0,50, un dato che dimostra che le tre aree studiate devono essere mantenute sotto continuo controllo perché gli effetti subletali degli inquinanti presenti nei suoli sugli organismi raggiungono spesso livelli notevoli. Tali risultati sono chiaramente visualizzati in *Figura 11.8*, dove in verde sono riportati i campioni che mostrano valori dell'indice BVI inferiore a 0,25, in giallo quelli dove l'indice risulta compreso tra 0,25 e 0,50 ed in rosso i suoli che hanno evidenziato valori superiori a 0,50. Questa figura evidenzia come le aree indagate del territorio campano hanno mostrato una situazione critica non tanto correlata alla contaminazione da PCDD/F e PCB, quanto ad un inquinamento diffuso presente nell'intero territorio regionale.

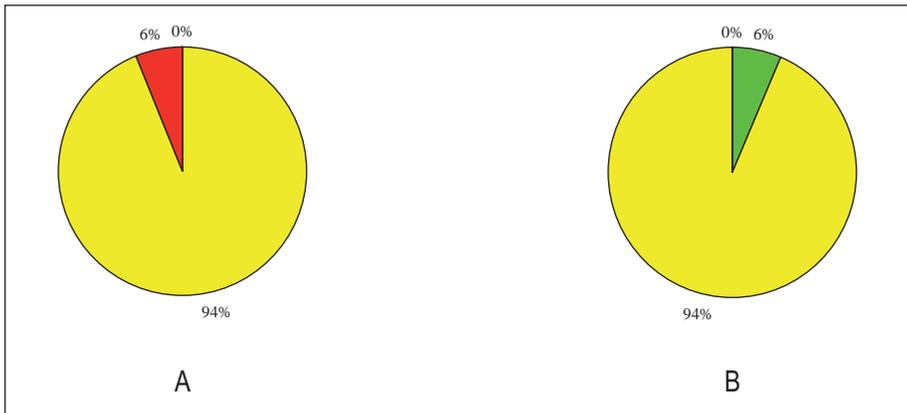


Figura 11.8: I campioni che hanno mostrato valori di BVI inferiori alla soglia di rischio (0,25) sono riportati in verde mentre quelli caratterizzati da valori superiori a 0,25 e 0,50, rispettivamente in giallo e rosso, sia utilizzando come riferimento i controlli di laboratorio (A) che il controllo di campo (B).

Inoltre, come evidenziato in precedenza, in alcuni punti di campionamento i suoli inquinati sono in grado di indurre evidenti effetti di genotossicità negli organismi modello utilizzati nei test.

L'insieme dei risultati dimostra la grande importanza dell'applicazione dell'approccio Triad ed in particolare del biomonitoraggio mediante test ecotossicologici integrati ai dati chimici, per la futura gestione di aree ad elevato inquinamento diffuso come quelle valutate nell'ambito di questo studio.

11.3 ANALISI DEL RISCHIO AMBIENTALE DEI SEDIMENTI

11.3.1 AREA DI STUDIO E PARAMETRI ANALIZZATI

La valutazione del rischio ambientale è stata effettuata in una selezione di punti dei corpi idrici dei Regi Lagni e del fiume Sarno. A tal fine, è stata realizzata una batteria di test ecotossicologici [Tabella 11.5] su campioni di sedimento (sed.), acqua interstiziale estratta dal sedimento (a.int.) e acqua superficiale (a.sup.) prelevati da tre punti lungo il corso dei Regi Lagni e da tre punti lungo il corso del fiume Sarno [Figura 11.2]. Inoltre, negli stessi siti di campionamento, è stato effettuato uno studio della struttura della comunità di macroinvertebrati bentonici per determinare anche gli effetti indotti a livello di popolazioni e comunità autoctone.

Le evidenze ottenute dagli studi ecotossicologici ed ecologici sono stati quindi integrati ai dati chimici dei livelli di inquinanti per determinare il livello di rischio ambientale e di vulnerabilità biologica [Dagnino *et al*, 2008b]. I dati chimici relativi a PCDD/PCDF e DL-PCB raccolti da ISPRA sono stati complementati da quelli relativi a inquinanti inorganici (alluminio, arsenico, cromo totale, nichel, piombo, rame, zinco) e IPA (naftalene, acenaftalene, acenaftene, fluorene, fenantrene, antracene, fluorantene, pirene, benzo(a)antracene, crisene, benzo(b)fluorantene, benzo(k)fluorantene,

benzo(a)pirene, benzo(g,h,i)perilene, dibenzo(a,h)antracene, indeno(1,2,3,cd)pirene) per avere una stima indicativa della pressione tossica complessiva nei sedimenti dei siti di indagine.

Occorre sottolineare che l'indagine condotta sui corpi idrici Regi Lagni e Sarno non può essere considerata un'analisi esaustiva dei rischi ambientali in tali bacini quanto piuttosto uno studio di massima sulla qualità dei sedimenti. Un'indagine completa dovrebbe infatti comprendere un numero di punti di campionamento adeguato a coprire le potenziali criticità ed eterogeneità riscontrabili all'interno dei due bacini.

Le indagini biologiche realizzate sui campioni acqua superficiale hanno previsto l'utilizzo di differenti organismi modello appartenenti a differenti gruppi sistematici, quali il batterio *Vibrio fischeri* (endpoint: bioluminescenza), l'ameba sociale *Dictyostelium discoideum* (endpoint: tasso di sopravvivenza, tasso di replicazione, stabilità delle membrane lisosomiali), l'alga *Pseudokirchneriella subcapitata* (endpoint: crescita algale) e il vegetale dicotiledone *Pisum sativum* (endpoint: tasso di germinazione, tasso di allungamento radicale, effetti genotossici utilizzando specifici indici quali: indice mitotico, indice delle anomalie mitotiche e frequenza dei micronuclei).

I parametri ecotossicologici analizzati sui campioni di sedimento e acqua interstiziale hanno invece riguardato test con l'ameba sociale *Dictyostelium discoideum* (endpoint: tasso di sopravvivenza, tasso di replicazione, stabilità delle membrane lisosomiali), il vegetale dicotiledone *Pisum sativum* (endpoint: tasso di germinazione, tasso di allungamento radicale, effetti genotossici utilizzando specifici indici quali: indice mitotico, indice delle anomalie mitotiche e frequenza dei micronuclei) ed il nematode *Caenorhabditis elegans* (endpoint: tasso di sopravvivenza).

Inoltre, nei punti di campionamento sono state condotte indagini ecologiche rivolte alla determinazione della struttura della comunità di macroinvertebrati bentonici, attraverso la determinazione dell'indice biotico esteso (IBE).

Tabella 11.5: Test ecotossicologici realizzati nelle differenti matrici prelevate dai corpi idrici indagati (a.sup.: acqua superficiale; a.int.: acqua interstiziale estratta da sedimento; sed.: sedimento tal-quale).

Organismo	Endpoint	Matrice	Riferimento
<i>Vibrio Fischeri</i>	Bioluminescenza	a.sup.	IRSA-CNR, 1996
<i>Pseudokirchneriella subcapitata</i>	Crescita algale	a.sup.	ISO 8692, 2005
<i>Dictyostelium discoideum</i>	Tasso di sopravvivenza	a.sup., a.int.	Dondero et al, 2006
	Tasso di replicazione		Sforzini et al, 2009
	Stabilità delle membrane lisosomiali		
<i>Pisum sativum</i>	Tasso di germinazione	a.sup., sed.	UNICHIM 1651, 2003
	Allungamento radicale		
	Indice mitotico		
	Anomalie mitotiche		
	Frequenza dei micronuclei		
<i>Caenorhabditis elegans</i>	Tasso di sopravvivenza	a.int.	Ura, 2002

11.3.2 INTEGRAZIONE DEI DATI E CALCOLO DEL RISCHIO

Il calcolo dell'indice di rischio ambientale (EnvRI) e dell'indice di vulnerabilità biologica (BVI) è stato effettuato seguendo la metodica descritta da Dagnino et al (2008b). La procedura prevede l'integrazione dei dati chimici in un indice di rischio chimico (ChemRI), dei dati ecotossicologici (endpoint di alto livello) in un indice di rischio ecotossicologico (EtoxRI), dei dati ecotossicologici (endpoint subletali) in un indice di stress biologico (BSI) e dei dati ecologici in un indice di rischio ecologico (EcoRI).

In particolare, nel calcolo dell'indice ChemRI, le concentrazioni rilevate nei campioni di sedimento sono confrontate con valori di equitossicità, generalmente livelli normativi di riferimento (e.g. Concentrazioni Soglia di Contaminazione per i suoli). Tuttavia, in mancanza di riferimenti normativi per la matrice sedimentaria, sono stati utilizzati come EGS (i.e. Environmental Quality Standard) i valori recentemente proposti da ISPRA [Baciacchi *et al*, 2009]. Questi valori di riferimento sono ricavati combinando principalmente due differenti approcci e cioè l'approccio "consensus-based" [MacDonald *et al*, 2000] basato sull'integrazione dei valori di riferimento per i sedimenti formalizzati sulla base delle esperienze maggiormente affermate a livello internazionale, e l'approccio, non applicabile ai contaminanti inorganici, che si basa sull'equilibrio di ripartizione degli inquinanti tra fase solida (i.e. sedimenti) e fase liquida (i.e. acque interstiziali), ponendo come vincolo per la concentrazione nella fase acquosa, il rispetto delle concentrazioni massime ammissibili nelle acque superficiali. Laddove i due approcci forniscono valori di riferimento differenti, è stato selezionato il valore più conservativo, e cioè quello inferiore, applicando il principio di precauzione.

Per gli inquinanti non inclusi nel lavoro di ISPRA [Baciacchi *et al*, 2009], sono stati considerati altri valori di riferimento. In particolare, per le concentrazioni di diossine e furani, convertite in TEQ applicando gli opportuni fattori di equitossicità [WHO, 1997; Van den Berg, 1998], è stato utilizzato il valore chimico di intervento proposto dall'Istituto Centrale per la Ricerca Scientifica e Tecnologica Applicata al Mare [ICRAM, 2004] per "sedimenti di aree fortemente antropizzate con particolare riferimento al canale Regi Lagni ricadente nel sito di bonifica di Interesse Nazionale del Litorale Domizio Flegreo e Agro Aversano". Per i contaminanti inorganici e per gli inquinanti organici non inclusi nei riferimenti citati in precedenza, è stato utilizzato il valore più conservativo tra quello indicato da MacDonald (2000) e lo standard di qualità dei sedimenti nei corpi idrici marino-costieri e di transizione, contenuti nella tabella 2/A dell'allegato 1 del D.M. 56/09. I valori di riferimento selezionati per l'integrazione dei dati chimici sono riportati in *Tabella 11.6* con le relative referenze.

L'indice di rischio ambientale (EnvRI) è quindi calcolato integrando alcuni degli indici calcolati per ciascuna disciplina, e cioè ChemRI, EtoxRI ed EcoRI. L'affidabilità dell'indice EnvRI è testata calcolando la deviazione standard dei tre indici soprannominati (D): se D risulta inferiore a 0,40 allora il risultato è considerato sufficientemente affidabile, altrimenti è evidenziata la necessità di ulteriori indagini per migliorare la definizione della situazione in fase di studio. Valori di EnvRI superiori a 0,50 rappresentano situazioni di grave alterazione ambientale, mentre valori superiori a 0,25 ma inferiori a 0,50 indicano situazioni di allarme non ancora compromesse, e valori inferiori a 0,25 evidenziano situazioni non a rischio.

L'indice ChemRI, insieme all'indice BSI è utilizzato per il calcolo dell'indice di vulnerabilità biologica (BVI). L'indice BVI indica il livello di stress raggiunto dal sistema, allorché non siano ancora evidenti alterazioni significative in termini di rischio ambientale (EnvRI < 0,25). L'indice BVI rappresenta uno strumento di “*early-warning*” per determinare i casi di alterazione dello stato di salute dell'ecosistema, prima che gli effetti siano irreversibili o comunque molto gravi (i.e. declino della biodiversità).

Infine, se nella batteria di test utilizzati sono presenti parametri di genotossicità, è possibile calcolare uno specifico indice di rischio genotossico (GTI) capace di evidenziare i casi in cui gli “organismi modello” utilizzati nello studio abbiano evidenziato danni a livello cromosomico. Questa informazione permette di individuare le aree dove sono presenti e biodisponibili inquinanti capaci di indurre un danno al genoma, almeno potenzialmente anche ai danni della popolazione, evidenziando quindi la necessità di effettuare studi epidemiologici di dettaglio.

Tabella 11.6: Valori di riferimento utilizzati nell'integrazione dei dati chimici e nel calcolo dell'indice di rischio chimico (ChemRI).

SOSTANZA	EQS	UdM	REFERENZA
Inorganici			
Arsenico	9,79	mg/kg s.s.	MacDonald <i>et al</i> , 2000 (CB-TEC)
Cromo totale	43,40	mg/kg s.s.	MacDonald <i>et al</i> , 2000 (CB-TEC)
Nichel	22,70	mg/kg s.s.	MacDonald <i>et al</i> , 2000 (CB-TEC)
Piombo	30,00	mg/kg s.s.	DM 56/2009 [Allegato 1, Tabella 2/A]
Rame	31,60	mg/kg s.s.	MacDonald <i>et al</i> , 2000 (CB-TEC)
Zinco	121,00	mg/kg s.s.	MacDonald <i>et al</i> , 2000 (CB-TEC)
Idrocarburi Policiclici Aromatici			
Naftalene	47,78	ug/kg s.s.	ISPRA, 2009 (SQG-EqP)
Fluorene	77,40	ug/kg s.s.	Baciocchi <i>et al</i> , 2009 (CB-TEC)
Fenantrene	200,00	ug/kg s.s.	MacDonald <i>et al</i> , 2000 (CB-TEC)
Antracene	28,64	ug/kg s.s.	Baciocchi <i>et al</i> , 2009 (SQG-EqP)
Fluorantene	99,54	ug/kg s.s.	Baciocchi <i>et al</i> , 2009 (SQG-EqP)
Pirene	195,00	ug/kg s.s.	Baciocchi <i>et al</i> , 2009 (CB-TEC)
Benzo(a)antracene	108,00	ug/kg s.s.	Baciocchi <i>et al</i> , 2009 (CB-TEC)
Crisene	166,00	ug/kg s.s.	Baciocchi <i>et al</i> , 2009 (CB-TEC)
Benzo(b)fluorantene	40,00	ug/kg s.s.	DM 56/2009 [Allegato 1, Tabella 2/A]
Benzo(k)fluorantene	20,00	ug/kg s.s.	DM 56/2009 [Allegato 1, Tabella 2/A]
Benzo(a)pirene	150,00	ug/kg s.s.	Baciocchi <i>et al</i> , 2009 (CB-TEC)
Indeno(1,2,3,cd)pirene	70,00	ug/kg s.s.	DM 56/2009 [Allegato 1, Tabella 2/A]
Dibenzo(a,h)antracene	33,00	ug/kg s.s.	Baciocchi <i>et al</i> , 2009 (CB-TEC)
Benzo(g,h,i)perilene	55,00	ug/kg s.s.	DM 56/2009 [Allegato 1, Tabella 2/A]
Sommatoria IPA	1.610,00	ug/kg s.s.	MacDonald <i>et al</i> , 2000 (CB-TEC)
Diossine, furani e policlorobifenili			
PCDD/PCDF + DL-PCB	1,50ngTE-WHO98/kg s.s.		ICRAM, 2004
PCB totali	0,06	mg/kg s.s.	MacDonald <i>et al</i> , 2000 (CB-TEC)

11.3.3 RISULTATI

I risultati delle analisi chimiche ed ecotossicologiche condotte sui campioni di acqua superficiale e sedimento e delle indagini ecologiche realizzate nei siti di campionamento sono stati utilizzati per la valutazione del rischio ambientale e della vulnera-

bilità biologica secondo l'approccio Triad, applicando il sistema esperto di supporto alle decisioni sviluppato dal DiSAV [Dagnino *et al*, 2008b].

I punti di indagine campionati lungo il fiume Sarno sono siglati come SaM (sito a monte), SaI (sito a distanza intermedia dalla foce) e SaF (sito presso la foce). I punti di indagine campionati lungo i canali dei Regi Lagni sono siglati come RLM (sito a monte del bacino idrografico), RLI (sito a distanza intermedia dalla foce) e RLF (sito presso la foce) [Figura 11.2].

Dati chimici

I risultati relativi alla determinazione delle concentrazioni di inquinanti hanno mostrato un differente profilo di contaminazione per i corpi idrici indagati [Figura 11.9]. I campioni di sedimento prelevati dal bacino dei Regi Lagni hanno mostrato una contaminazione con superamenti degli EQS in tutti i siti di indagine: in particolare, i sedimenti prelevati da RLI hanno mostrato i livelli di contaminazione più elevati (Coefficiente di pressione tossica, TPC: 146,90) con alte concentrazioni di IPA; i sedimenti di RLM e RLF hanno invece mostrato una contaminazione più contenuta anche se elevata (TPC pari rispettivamente a 11,57 e 35,54), caratterizzata principalmente da inquinanti inorganici. I sedimenti prelevati dal bacino del fiume Sarno, dai punti SaM e SaI, hanno mostrato una contaminazione decisamente più contenuta (TPC pari rispettivamente a 0,86 e 1,05), mentre quelli raccolti da SaF hanno evidenziato alti livelli di PCDD/PCDF e DL-PCB (TPC: 49,60).

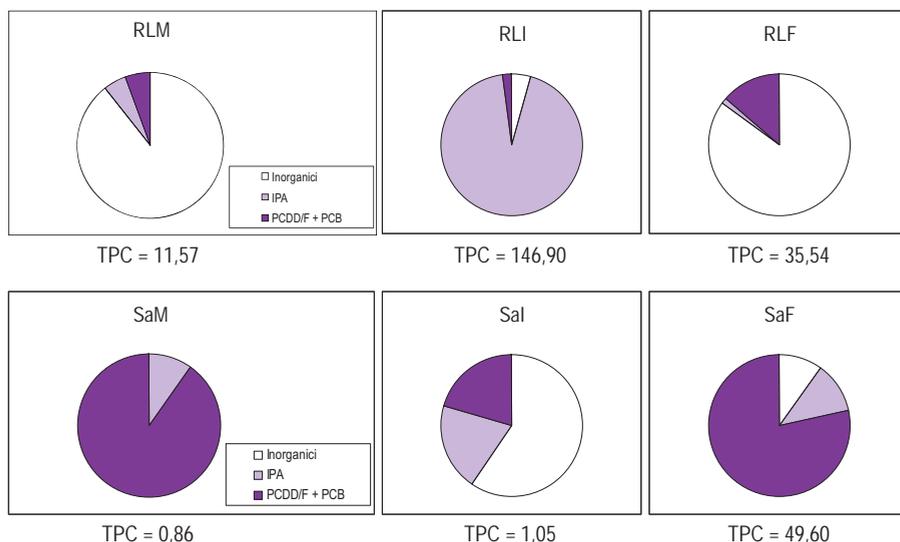


Figura 11.9: I grafici a torta mostrano, per ciascun sito di indagine, il contributo di ciascuna classe di contaminanti (Inorganici, IPA, PCDD/PCDF + PCB) nel computo del coefficiente di pressione tossica (TPC).

Analisi ecotossicologiche

Per valutare gli effetti ecotossicologici indotti dall'esposizione ai campioni prelevati dai siti di indagine è stata applicata una batteria di test con la valutazione di differenti endpoint su alcuni "organismi modello" [Tabella 11.5]. In particolare, alcuni test sono stati effettuati su campioni di acqua superficiale ed altri su campioni di acqua interstiziale estratta dai sedimenti o su sedimento tal quale.

Inoltre, sono stati determinati endpoint a differenti livelli di organizzazione biologica:

- endpoint ad alto livello di organizzazione biologica (i.e. tasso di mortalità e tasso di riproduzione);
- biomarker subletali (parametri utili per rilevare l'insorgenza della sindrome di stress nelle fasi precoci di sviluppo);
- indici di genotossicità (alterazioni che permettono di individuare eventuali alterazioni nel DNA degli organismi utilizzati nel test).

I risultati, schematizzati in Tabella 11.7, hanno mostrato come i campioni prelevati dai siti di indagine, ad esclusione del sito SaM, siano in grado di indurre effetti tossici sugli organismi modello utilizzati nello studio. Gli effetti di maggior rilevanza risultano indotti dall'esposizione ai campioni di acqua interstiziale prelevati da SaF e RLM, sul protozoo *Dictyostelium discoideum*, tale organismo mostra infatti un tasso di sopravvivenza pressoché nullo dopo 3 ore di esposizione, rendendo impossibile la valutazione del tasso di replicazione. Il tasso di replicazione dell'ameba *D. discoideum* mostra alterazioni superiori al 50% anche nei campioni di acqua interstiziale raccolti dai siti SaI, RLI, RLF, indicando come questo parametro risulti estremamente sensibile ad una vasta gamma di inquinanti.

Tabella 11.7: Risultati dei differenti test tossicologici effettuati sui campioni di acqua superficiale, sedimento, acqua interstiziale, prelevati dai siti di indagine. NT: non tossico; DT: debolmente tossico (inibizione significativa superiore al 20%); T: tossico (inibizione significativa compresa tra 20 e 50%); B: biostimolato (stimolazione significativa superiore al 10%); NR: non rilevabile.

Matrice	Organismo	Endpoint	SaM	SaI	SaF	RLM	RLI	RLF
Acqua superficiale	<i>V. fischeri</i>	Bioluminescenza	NT	NT	NT	B	NT	NT
	<i>P. subcapitata</i>	Crescita algale	NT	DT	NT	NT	DT	T
	<i>D. discoideum</i>	Tasso di sopravvivenza	NT	NT	NT	NT	NT	NT
		Tasso di replicazione	NT	NT	DT	T	DT	DT
	<i>P. sativum</i>	Tasso di germinazione	NT	NT	NT	NT	NT	NT
Acqua interstiziale	<i>D. discoideum</i>	Allungamento radicale	NT	NT	NT	NT	NT	NT
		Tasso di sopravvivenza	NT	NT	T	T	NT	NT
	Tasso di replicazione	DT	T	NR*	NR*	T	T	
Sedimento	<i>C. elegans</i>	Tasso di sopravvivenza	NT	NT	NT	NT	NT	NT
	<i>P. sativum</i>	Tasso di germinazione	NT	NT	NT	DT	NT	NT
		Allungamento radicale	NT	NT	NT	NT	NT	NT

* il tasso di replicazione non è stato rilevato a causa dell'estrema mortalità registrato dopo 3 ore di esposizione alla matrice.

Indagini ecologiche

L'analisi della struttura delle comunità macrobentoniche rileva una situazione di drammatica alterazione nei corpi lotici esaminati. In *Tabella 11.8* vengono riportate le classi di qualità rilevate applicando l'indice IBE (Indice Biotico Estesio) [Ghetti, 1997] e l'indice BMWP (Biological Monitoring Working Party) [Alba-Tercedor & Sanchez-Ortega, 1988]. Entrambi gli indici biotici descrivono una pessima condizione ambientale, fatta eccezione per il sito SaM, che si trova in una situazione di classe di qualità II ("acque con moderati sintomi di alterazione"). Infatti, i tratti esaminati dei Regi Lagni e del fiume Sarno, risultano nella peggiore classe di qualità, la V [acque fortemente inquinate].

Tabella 11.8: Classi di qualità nelle stazioni campionate.

	Classe IBE	Classe BMWP
SaM	II	II
Sal	V	V
SaF	V	V
RLM	V	V
RLI	V	V
RLF	V	V

Se si eccettua la stazione SaM, tutte le altre stazioni presentano comunità composte da taxa tolleranti, polisaprobici, euritermi ed generalmente eurieci. Dominano le comunità organismi microfagi, che si nutrono di particellato organico fine (estremamente abbondante nei sedimenti rinvenuti). Particolarmente interessante risulta il fatto che gran parte degli organismi rinvenuti appartenga a gruppi che presentano particolari adattamenti per sopravvivere in ambienti poverissimi di ossigeno disciolto: Chironomidi con pigmenti respiratori, Sifidi con respirazione aerea o diversi gruppi di Oligocheti (Naididi e Tubificidi) con respirazione cutanea e adattamenti per l'ipossia sono infatti i taxa più comuni. Le comunità, estremamente banalizzate dal punto di vista della ricchezza tassonomica e della diversificazione funzionale, sono quindi dominate da organismi che riescono a sopravvivere in ambienti ad elevatissimo carico organico, alterazione chimica delle acque e bassissimo tenore di ossigeno.

Valutazione del rischio

I dati Triad raccolti nel corso dello studio sono stati utilizzati per calcolare un indice di rischio ambientale applicando la metodologia descritta da Dagnino *et al* (2008b). In particolare, i dati chimici, i dati ecotossicologici di alto livello ed i dati ecologici sono stati integrati nell'indice di rischio ambientale (EnvRI) [Figura 11.10]. L'indice ha mostrato valori superiori alla soglia dello 0,50, che discrimina le contaminazioni gravi, nei tre siti campionati nel bacino dei Regi Lagni e nel sito SaF nel bacino del fiume Sarno; un valore dell'indice molto vicino al valore soglia di 0,50 è stato inoltre registrato nel sito Sal. I valori di deviazione indicano una buona affidabilità nei risultati dell'indice EnvRI, fatta eccezione per il sito RLI, dove la deviazione (D) ha mostrato un valore superiore a 0,40.

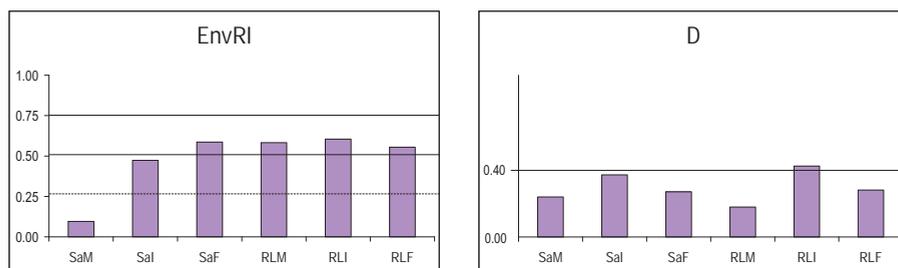


Figura 11.10: Indice del rischio ambientale (EnvRI) calcolato nei siti di indagine e relativa deviazione (D).

I livelli raggiunti dall'indice di rischio ambientale nei siti indagati rendono non significativo il calcolo dell'indice di vulnerabilità biologica, in quanto la situazione riscontrata nei siti di indagine, eccezion fatta per il sito di riferimento, SaM, è risultata tale da indicare un rischio per la biodiversità nell'area di studio.

11.3.4 DISCUSSIONE

L'integrazione dei dati relativi ai campioni di acque e sedimenti mette in evidenza come il rischio ambientale del fiume Sarno sia grave e raggiunga un livello di attenzione massima per il sito di campionamento alla foce del corpo idrico (SaF) dove i valori relativi all'indice di rischio ambientale superano il valore 0,50. È emblematico il fatto che nel caso del sito SaF, così come RLM, sia stato necessario diluire il campione di acqua interstiziale estratta dai sedimenti per ottenere una valutazione del tasso di sopravvivenza dei protisti (*Dyctiostelium discoideum*) utilizzati nei test. In casi come questo non si può parlare di livello di vulnerabilità biologica in quanto la situazione ha già trascorso i limiti in cui abbia senso valutare l'evoluzione della sindrome di stress negli organismi.

Una situazione analoga emerge dall'integrazione dei dati chimici, ecotossicologici ed ecologici ottenuti nei siti di campionamento dei Regi Lagni. Anche in questo caso l'indice di rischio ambientale risulta estremamente elevato nei tre punti scelti per il prelievo di acque e sedimenti (RLM, RLI, RLF). Si evince pertanto che anche questo secondo corpo idrico ha raggiunto uno stato di elevato degrado. Come già menzionato in precedenza, la valutazione degli effetti subletali degli inquinanti sugli organismi modello studiati, anche nel caso dei Regi Lagni, risulta non necessario. Parallelamente all'andamento del rischio ambientale risulta gravissimo, nei siti SaF e RLM, il rischio genotossico (frequenza dei micronuclei in *D. discoideum* rispettivamente 6 e 10 volte maggiori rispetto al controllo nei campioni di acqua interstiziale diluiti 1:10).

Considerati nel loro insieme, i dati dell'analisi di rischio dei corpi idrici studiati, dimostrano uno stato di degrado sia per quanto riguarda il fiume Sarno che per i Regi Lagni. Tale situazione critica è senza dubbio dovuta al rilascio nei corpi idrici di scarichi industriali e urbani non depurati e comporta un rischio grave non solo per la biodiversità ma anche per la popolazione residente in quanto sono ipotizzabili ricadute negative sia sulle acque di falda che su quelle utilizzate per l'agricoltura in queste zone.

In situazioni come quelle descritte, il significato dell'analisi del rischio ambientale e della valutazione del rischio genotossico è quello di evidenziare un problema drammatico, peraltro già noto, e di rappresentare il punto di riferimento per valutare i futuri "miglioramenti" della qualità di entrambi i corpi idrici, ottenibili solo a seguito di intense ed estese attività di abbattimento degli inquinanti presenti nelle acque di scarico relative sia agli insediamenti urbani che a quelli industriali, ed della bonifica dei sedimenti più inquinati.

11.4 CONCLUSIONI

Lo studio condotto per la determinazione del rischio ambientale dei suoli e sedimenti campani ha evidenziato come i problemi ambientali sul territorio regionale non siano sempre direttamente correlati alla presenza di POPs. Per una corretta valutazione del livello di rischio è infatti necessario considerare le concentrazioni almeno delle principali classi di contaminanti (i.e. inorganici, IPA, ecc...) per ottenere una stima della pressione tossica complessiva della matrice.

Gli effetti biologici rilevati applicando i differenti test ecotossicologici sono risultati infatti, nella maggioranza dei casi, non direttamente legati ai livelli di PCDD/PCDF e PCB nei campioni di suolo. Inoltre, i valori calcolati per l'indice di rischio ambientale (EnvRI) nei differenti punti di campionamento non hanno evidenziato situazioni critiche, anche se hanno mostrato un diffuso degrado ambientale nelle aree selezionate per gli approfondimenti biologici, specialmente se valutato con l'indice di rischio di vulnerabilità biologica (BVI) capace di evidenziare le situazioni di stress subletale negli organismi.

Nel complesso comunque le evidenze emerse dall'applicazione del sistema esperto di supporto decisionale nell'integrazione dei dati Triad raccolti nel corso delle indagini sui suoli, hanno mostrato una situazione in linea con altre aree caratterizzate da forte antropizzazione del territorio nazionale. Le indagini condotte sui sedimenti dei Regi Lagni e del fiume Sarno hanno invece confermato quanto già noto in merito al degrado di questi corpi idrici, mostrando effetti ecotossicologici evidenti ed una contaminazione caratterizzata da miscele complesse di contaminanti.

Infine, valutando l'approccio procedurale nel condurre l'analisi di rischio ambientale, è rilevante osservare come i terreni ad uso agricolo si configurino come situazioni particolari, da analizzare in modo differente rispetto agli altri scenari di esposizione (i.e. residenziale, commerciale-industriale) a causa delle particolari sorgenti di stress biologico che possono essere connesse con questa particolare destinazione d'uso del territorio (i.e. applicazione di tecniche agricole "chimiche" con conseguente immissione di pesticidi, erbicidi ed altre particolari sostanze che possono avere effetti particolarmente severi nei confronti di particolari classi di organismi, quali ad esempio gli artropodi del suolo o i vegetali). Da questa considerazione emerge la necessità di selezionare un'opportuna batteria di test ecotossicologici ed ecologici che possa fornire una chiara valutazione dei reali impatti biologici della contaminazione e non sovrastimare il rischio complessivo a causa della presenza di organismi particolarmente sensibili e certe classi di inquinanti.

11.5 METEODOLOGIE UTILIZZATE PER LA DETERMINAZIONE DEI DIFFERENTI PARAMETRI TRIAD

Pretrattamento dei campioni

Circa 25 kg di suolo/sito sono stati raccolti a 0-20 cm di profondità ("top soil"), utilizzando una spatola di acciaio inossidabile e guanti monouso. Le cinque frazioni di suolo prelevate sono state omogeneizzate direttamente in situ seguendo le direttive del manuale APAT 43/2006.

Essiccazione e vagliatura dei campioni

I campioni di suolo sono stati essiccati in locali allestiti a temperatura/ventilazione controllata per almeno una settimana. Successivamente i campioni di suolo sono stati vagliati a 2 mm [UNI 10802] con setaccio conforme allo standard ISO. Il campione secco con pezzatura minore di 2 mm è stato aliquotato in opportuni contenitori e stoccato a -20°C fino all'analisi.

Preparazione degli elutriati

Il metodo si riferisce al manuale APAT [2002] (metodica US-EPA, 1991 parzialmente modificata per essere adattata alla realtà italiana) che prevede una diluizione della matrice solida 1:4 p/v con acqua distillata, agitazione continua a 180 rpm per 30 min e decantazione per 24 ore a 4°C.

La tossicità dei campioni di suolo prelevati dai siti di indagine è stata analizzata applicando una batteria di test ecotossicologici e confrontando i risultati ottenuti sui terreni potenzialmente contaminati con quelli raccolti sui campioni del sito di riferimento e con quelli relativi al controllo di laboratorio. La rilevanza statistica delle differenze è stata verificata applicando il test Mann-Whitney ($p < 0.05$).

TEST CON PROTOZOI (*DICTYOSTELIUM DISCOIDEUM*): TASSO DI REPLICAZIONE, TASSO DI SOPRAVVIVENZA, STABILITÀ DELLE MEMBRANE LISOSOMIALI

TASSO DI REPLICAZIONE

I protozoi vengono prelevati in fase di crescita logaritmica e successivamente viene effettuato il conteggio con camera di Neubauer delle amebe incubate nei diversi siti, ai tempi 0 h e 24 h. [Dondero *et al*, 2006]

MORTALITÀ CELLULARE

Dopo 3 h di incubazione delle cellule nei differenti siti, si osserva l'ingresso passivo del fluoroforo SYBER Green legante gli acidi nucleici in cellule morte di *Dictyostelium discoideum*. I risultati vengono espressi in grafico come % di cellule morte per ciascun campione [Dondero *et al*, 2006].

STABILITÀ MEMBRANE LISOSOMIALI

Il test valuta i tempi di labilizzazione delle membrane lisosomiali, similmente alla procedura sviluppata da Lowe *et al*. [1992], e permette di quantificare direttamente sulle cellule vive la stabilità delle membrane mediante analisi d'immagine [Dondero *et al*, 2006].

TEST CON SEMI (*PISUM SATIVUM*): TASSO DI GERMINAZIONE, ALLUNGAMENTO DEGLI APICI RADICALI, DANNO GENOTOSSICO (INDICE MITOTICO, ANOMALIE MITOTICHE, FREQUENZA DEI MICRONUCLEI)

TASSO DI GERMINAZIONE, ALLUNGAMENTO DEGLI APICI RADICALI

I test di germinazione sono stati eseguiti con metodica UNICHIM [2003] che prevede, dopo 3 giorni di esposizione a 24 °C, la determinazione della germinazione dei semi e la misura dell'allungamento radicale.

PREPARAZIONE DEL MATERIALE VEGETALE PER LA VALUTAZIONE DELL'INDICE MITOTICO, DELLE ANOMALIE MITOTICHE E DEI MICRONUCLEI

Radici di lunghezza compresa tra 1,5 e 2,5 cm sono utilizzate per la valutazione dei danni genotossici e per le analisi citofluorimetriche. Le radici vengono fissate per 1 h in reagente di Carnoy, sciacquate accuratamente e conservate in etanolo 70% per la valutazione dell'indice mitotico mediante colorazione Feulgen. Vengono inoltre contate le anomalie mitotiche (rotture cromosomiche, ispessimenti, ponti tra i cromosomi in meta-anafase) ed i micronuclei.

TEST CON NEMATODI (CAENORHABDITIS ELEGANS): TASSO DI SOPRAVVIVENZA

Il metodo utilizzato è stato proposto da Ura *et al*, 2002 e prevede l'esposizione di nematodi sincroni ai siti di indagine per 24h a 20°C. Al termine del periodo di incubazione vengono conteggiati i nematodi vivi.

TEST CON LOMBRICHI (EISENIA ANDREI): TASSO DI SOPRAVVIVENZA, ATTIVITÀ Ca^{2+} -ATP-ASICA, BIOMARKER DI STRESS OSSIDATIVO (CONTENUTO LISOSOMIALE DI LIPOFUSCINE E LIPIDI NEUTRI)

Individui della specie *Eisenia andrei* sono allevati in condizioni controllate di laboratorio ed incubati nei suoli prelevati dai siti di indagine seguendo le indicazioni riportate nelle linee guida OECD [1984, 2004]. Al termine del periodo di incubazione, viene valutato il tasso di vitalità e i vermi vengono opportunamente trattati per effettuare i successivi test.

ATTIVITÀ Ca^{2+} -ATP-ASICA

L'attività Ca^{2+} -ATPasica viene valutata applicando tecniche citochimiche su sezioni di tessuto ottenute al criostato da organismi esposti a campioni di suolo e successiva analisi di immagine. [Gastaldi *et al*, 2007]

ACCUMULO LISOSOMIALE DI LIPOFUSCINE E LIPIDI NEUTRI

Tali metodi valutano le alterazioni del metabolismo indotte nei lombrichi da differenti tipi di inquinanti, quali ad esempio idrocarburi aromatici, che determinano un accumulo di lipofuscine e lipidi neutri insaturi all'interno dei lisosomi che può essere determinato con opportune analisi citochimiche quantitative. [Gastaldi *et al*, 2007].

INDICE DI QUALITÀ BIOLOGICA DEL SUOLO (QBS): STRUTTURA DELLA COMUNITÀ DI MICROARTROPODI

Tale indice viene calcolato assegnando un certo punteggio alla presenza-assenza di microartropodi edifi in un determinato ambiente. [Parisi, 2001].

TEST MICROTOX® (VIBRIO FISCHERI): BIOLUMINESCENZA

Il metodo utilizzato, deriva dal "Saggio di tossicità acuta con batteri bioluminescenti", Notiziario dei metodi analitici [IRSA-CNR, 1996] e prevede la misura della

bioluminescenza emessa da una popolazione di batteri della specie *Vibrio fischeri*, dopo un tempo di contatto di 15 minuti con il campione in esame.

TEST CON PROTOZOI (DICTYOSTELIUM DISCOIDEUM): EFFETTI GENOTOSSICI (TEST COMET ALCALINO E NEUTRO)

Il Comet assay rappresenta un metodo efficace per valutare il danno nucleare su cellule isolate.

La tecnica comet prevede l'uso di cellule di *Dicty*, trattate con i campioni in esame e poste su un vetrino in un gel di agarosio. Le cellule lisate vengono così esposte ad una soluzione alcalina (alkali unwinding) con lo scopo di produrre aperture nella doppia elica all'altezza dei siti già destabilizzati dallo stress ossidativo. Durante l'elettroforesi, le cellule con un materiale genetico non più compattato mostrano un profilo di migrazione dei frammenti più marcato. Infatti, i frammenti di DNA che si generano nel passaggio di alkali unwinding migrano più velocemente, sotto l'influenza di un campo elettrico, rispetto ad un DNA compattato e per questo le cellule assumono un tipico aspetto a cometa, con una testa di materiale genetico compattato che ha migrato poco o nulla e una coda (i frammenti di DNA) che invece aumenta di dimensioni con l'aumentare dell'insulto al DNA.

TEST CON SEMI (SORGHUM BICOLOR): TASSO DI GERMINAZIONE, ALLUNGAMENTO DEGLI APICI RADICALI

Vedi test con *Pisum sativum*

TEST CON LOMBRICHI (EISENIA ANDREI): EFFETTI GENOTOSSICI (FREQUENZA DEI MICRONUCLEI) E RAPPORTO VOLUMETRICO LISOSOMI/CITOPLASMA

FREQUENZA DEI MICRONUCLEI

I celomociti estrusi dalla cavità celomatica [Eyambe *et al*, 1991] vengono fissati in metanolo per 20' a 4°C. Le cellule risospese vengono distribuite su vetrini preventivamente congelati, lasciate asciugare per permettere al liquido di evaporare, e quindi colorate con DAPI per 5 minuti. Sono state analizzate almeno 1000 cellule per replica per ciascun campione.

RAPPORTO VOLUMETRICO LISOSOMI/CITOPLASMA

Il rapporto lisosomi/citoplasma viene valutato mediante analisi di immagine e rappresenta un parametro morfometrico che valuta l'attività lisosomiale in base alle dimensioni di tali organuli rispetto al citoplasma cellulare. Tale valore risulta, in generale, elevato nei siti ove la determinazione della stabilità delle membrane lisosomiali ha evidenziato una condizione di sofferenza degli organismi campionati [Moore, 1976; Moore and Clarke, 1982].

TEST CON CROSTACEI OSTRACODI (HETEROCYPRIS INCONGRUENS): TASSO DI SOPRAVVIVENZA, TASSO DI ACCRESCIMENTO)

Il metodo applicato deriva dal manuale operativo allegato a OSTRACODTOXKIT F., e prevede la valutazione del tasso di sopravvivenza e la misura della crescita del crostaceo *Heterocypris incongruens* esposto per 6 giorni a 25°C alla matrice solida da analizzare.

TEST CON ENCHITREIDI (ENCHYTRAEUS CRYPTICUS): TASSO DI SOPRAVVIVENZA; TASSO DI RIPRODUZIONE

Il metodo utilizzato è quello proposto dalla linea guida OECD [2004] e prevede il conteggio degli individui adulti vivi e il numero di individui nati dopo 28 giorni di esposizione dell'enchitreide *E. crypticus* ai suoli da analizzare.

TEST BAIT-LAMINA: CONSUMO DI SUBSTRATO ORGANICO DA PARTE DEGLI ORGANISMI DEL SUOLO

Il metodo prevede il posizionamento in campo di una serie di strip per un periodo variabile tra 15 e 20 giorni. Al termine del periodo di esposizione, le strip vengono recuperate ed analizzate visivamente, in modo da verificare se la materia organica posta su di esse, sia stata degradata durante il periodo di stabulazione, valutando il numero di fori nella parte degradabile [Kratz, 1998].

ATTIVITÀ ENZIMATICA DEL SUOLO (ATTIVITÀ FDA)

L'idrolisi della fluoresceina diacetato (FDA) misura l'attività enzimatica di popolazioni microbiche e fornisce una stima dell'attività microbica complessiva in un campione ambientale.

VALUTAZIONE MOLECOLARE DELLA BIODIVERSITÀ DELLE COMUNITÀ BATTERICHE

Tale metodo è stato eseguito utilizzando il kit Power Soil (fornito da MO BIO Laboratories, inc.), secondo le istruzioni consigliate dalla ditta produttrice.

I profili elettroforetici e l'intensità delle bande sono stati utilizzati per calcolare l'indice di biodiversità di Shannon-Wiener H' , l'indice di evenness E_H , e l'indice di dominanza di Simpson D utilizzando il software Gel Compare II v 4.6 [Applied Maths, Sint-Martens-Latem, Belgium]. La matrice di correlazione e l'analisi delle componenti principali (PCA) è stata eseguita mediante il software XLSTAT - Pro 7.5 utilizzando come parametri l'attività e la biodiversità microbica e il rapporto tra la concentrazione degli inquinanti che superavano i limiti di legge e la concentrazione dell'inquinante stesso stabilita dai limiti di legge.

TEST BIOMOLECOLARE MEDIANTE MICROARRAY "FULL GENOMA" SU CAENORHABDITIS ELEGANS.

Gli array utilizzati in questo studio sono stati prodotti dalla Washington University School of Medicine di St. Louis (USA) e contengono 22614 trascritti di *C. elegans*. Per ogni replica effettuata, l'esperimento del microarray si è svolto effettuando i seguenti step:

- a) estrazione dell'RNA da organismi di controllo e da organismi trattati,
- b) la retrotrascrizione dell'RNA messaggero a cDNA, in presenza di un primer oligodT con la tecnica del Template Switching attraverso cui il filamento di cDNA viene dotato all'estremità 3' di una sequenza nucleotidica nota, complementare al promotore della RNA polimerasi T7,
- c) la Primer Extension con cui attraverso una miscela di DNA polimerasi si sintetizza il secondo filamento del cDNA dotandolo appunto della sequenza promotore della polimerasi T7, in posizione 5',
- d) l'amplificazione dell'mRNA tramite la RNA polimerasi T7,
- e) retrotrascrizione dell'mRNA in cDNA con amino-allyl-dUTP e successiva marcatura del cDNA relativo con NHS-Cyanine dye (Cy3 e Cy5),

- f) ibridazione dell'array con sonde di cDNA marcate con i 2 differenti fluorofori,
- g) analisi quantitativa della fluorescenza mediante l'ausilio di uno scanner dotato di doppio laser confocale,
- h) elaborazione dei dati di fluorescenza ed analisi statistica.

Per ogni array studiato, l'analisi di immagine è stata effettuata col software GenePix che fornisce le indicazioni relative alla posizione di ogni spot sull'array (griding) e ne determina i valori di Foreground (F) e Background (B).

BIBLIOGRAFIA

- ALBANESE S, DE LUCA M, DE VIVO B, LIMA A, GREZZI G. 2008. Relationships between heavy metals distribution and cancer mortality rates in the Campania Region, Italy. In: *Environmental Geochemistry: Site characterization, Data analysis and Case histories* [De Vivo B., Belkin H. E. and Lima A., Eds]. Elsevier, Amsterdam, 391-404. ISBN: 978-0-444-53159-9.
- ALBA-TERCEDOR J. E SANCHEZ-ORTEGA A., 1988. Un metodo rapido y simple para evaluar la calidad biologica de las aguas corrientes basado en el de Hellawell. *Limnetica*, 4: 51-56.
- APAT. 2002. Guida tecnica su metodi di analisi per il suolo e i siti contaminati utilizzo di indicatori ecotossicologici e biologici. RTI CTN_SSC 2/2002.
- APAT. 2006. Manuale per le indagini ambientali nei siti contaminati. 43/2006. Baciocchi R, Costa G, Zingaretti D. 2009. Standard di qualità di sedimenti fluviali lacuali. Criteri e Proposta. Report Finale ISPRA.
- BARDOS RP, MARIOTTI C, MAROT F, SULLIVAN T. 2001. Framework for decision support used in contaminated land management in Europe and North America. *Land Contam Recl* 9:149–163.
- BARRON MG, WHARTON SR. 2005. Survey of methodologies for developing media screening values for ecological risk assessment. *Integr Environ Assess Manag* 1:320–332.
- CAS – CHEMICAL ABSTRACTS SERVICE. 2010b. Specialized Substance Collections Count: CHEMLIST®. Chemical Abstracts Service, American Chemical Society. Available at: <http://www.cas.org/cgi-bin/regreport.pl> [accessed 5 November 2010].
- CHAPMAN PM. 1986. Sediment quality criteria from the sediment quality Triad: an example. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 5:957-964.
- CHAPMAN PM. 1990. The sediment quality Triad approach to determining pollution-induced degradation. *Sci Total Environ* 97–98:815–825.
- CLARINET - Contaminated Land Rehabilitation Network for Environmental Technologies. 2002. Review of decision support tools for contaminated land and their use in Europe. Vienna (AT): Austrian Federal Environment Agency, 192 p.
- CRUMBLING DM, LYNCH K, HOWE R, GROENJES C, SHOCKLEY J, KEITH L, LESNIK B, VAN EE J, MCKENNA J. 2001. Managing uncertainty in environmental decisions. *Environ Sci Technol* 35:404A–409A.
- DAGNINO A, ALLEN JI, MOORE MN, BROEG K, CANESI L, VIARENGO A. 2007. Development of an expert system for the integration of biomarker responses in mussels into an animal health index. *Biomarkers* 12:155–172.

- DAGNINO A, SFORZINI S, DONDERO F, BONA E, FENOGLIO S, VIARENGO A. 2008b. Analisi del rischio ecologico negli ecosistemi fluviali: sviluppo ed applicazione di un innovativo sistema esperto di supporto alle decisioni. XVIII Congresso nazionale della S.It.E., Parma, 1-3 settembre 2008.
- DAGNINO A, SFORZINI S, DONDERO F, FENOGLIO S, BONA E, JENSEN J, VIARENGO A. 2008a. A "Weight-of-Evidence" Approach for the Integration of Environmental "Triad" Data to Assess Ecological Risk and Biological Vulnerability. *Integr Environ Assess Manag* 4(3):314-326.
- DE VIVO B, CICCHELLA D, LIMA A, ALBANESE S. 2006b. Atlante geochimico-ambientale dei suoli dell'area urbana e della provincia di Napoli. Aracne Editrice, Roma (Italy). ISBN 88-548-0563-7, 324 pp.
- DE VIVO B, LIMA A, ALBANESE S, CICCHELLA D. 2006a. Atlante geochimico-ambientale della Regione Campania. Aracne Editrice, Roma (Italy). ISBN 88-548-0819-9, 216 pp.
- DICKERSON RL, HOOPER MJ, GARD NW, COBB GP, KENDALL RJ. 1994. Toxicological foundations of ecological risk assessment: Biomarker development and interpretation based on laboratory and wildlife species. *Environ Health Perspect* 102:65-69.
- DONDERO F, JONSSON H, REBELO M, PESCE G, BERTI E, PONS G, VIARENGO A. 2006. Cellular responses to environmental contaminants in amoebic cells of the slime mould *Dictyostelium discoideum*. *Comparative Biochemistry and Physiology, Part C* 143:150-157.
- EHLERS LJ, LUTHY RG. 2003. Contaminant bioavailability in soil and sediment. *Environ Sci Technol* 37:295A-302A.
- EYAMBE GS, GOVEN AJ, FITZPATRICK LC, VENABLES BJ, COOPER EL. 1991. A non-invasive technique for sequential collection of earthworm (*Lumbricus terrestris*) leukocytes during subchronic immunotoxicity studies. *Laboratory Animals* 25, 61-67.
- GASTALDI L, RANZATO E, CAPRI F, HANKARD P, PERES G, CANESI L, VIARENGO A, PONS G. 2007. Application of a biomarker battery for the evaluation of the sublethal effects of pollutants in the earthworm *Eisenia andrei*. *Comparative Biochemistry and Physiology C-Toxicology & Pharmacology*, 146(3):398-405.
- GHETTI P.F., 1997. Manuale di applicazione Indice Biotico Esteso (I.B.E.). Provincia Autonoma di Trento, Trento.
- HAGGER JA, JONES MB, LEONARD DRP, OWEN R, GALLOWAY TS. 2006. Biomarkers and integrated environmental risk assessment: are more questions than answers? *Integr Environ Assess Manag* 2:312-329.
- ICRAM - ISTITUTO CENTRALE PER LA RICERCA SCIENTIFICA E TECNOLOGICA APPLICATA AL MARE. 2004. Sedimenti di aree fortemente antropizzate con particolare riferimento al canale Regi Lagni ricadente nel sito di bonifica di Interesse Nazionale del Litorale Domizio Flegreo e Agro Aversano.
- IRSA-CNR. 1996. Saggio di tossicità acuta con batteri bioluminescenti", *Notiziario dei metodi analitici*. ISSN:0392-1425.
- ISO (INTERNATIONAL STANDARD ORGANISATION) 2004: Freshwater algal growth inhibition test with unicellular green algae. No 8692. ISO, Geneva, Switzerland.
- JARDINE C, HRUDEY S, SHORTREED J, CRAIG L, KREWSKI D, FURGAL C, MCCOLL S. 2003. Risk management frameworks for human health and environmental risks. *J Toxicol Environ Health B Crit Rev* 6:569-720.

- JENSEN J, MESMAN M. 2006. Ecological risk assessment of contaminated land. Decision support for site specific investigations. 136 p.
- KRATZ W. 1998. The bait-lamina test - General aspects, applications and perspectives. *Environmental Science and Pollution Research*, 5(2):94-96.
- MACDONALD DD, INGERSOLL CG, BERGER TA. 2000. Development and Evaluation of Consensus-Based Sediment Quality Guidelines for Freshwater Ecosystems. *Arch. Environ. Contam. Toxicol.* 39, 20-31.
- MASON C., 2001. *Biology of Freshwater Pollution*, Prentice Hall Publ.
- MCCARTHY JF, SHUGART LR. 1990. *Biomarkers of environmental contamination*. Chelsea [MI]: Lewis.
- MCCARTY LS, POWER M, MUNKITTRICK KR. 2002. Bioindicators versus biomarkers in ecological risk assessment. *Human and Ecological Risk Assessment* 8:159-164.
- MOORE MN, CLARKE KR. 1982 Use of microstereology and quantitative cytochemistry to determine the effects of crude oil-derived aromatic hydrocarbons on lysosomal structure and function in a marine bivalve mollusc, *Mytilus edulis*. *Histochem. J.* 14: 713-718.
- MOORE MN. 1976. Cytochemical demonstration of latency of lysosomal hydrolases in digestive cells of the common mussel, *Mytilus edulis*, and changes induced by thermal
- OECD (ORGANISATION FOR ECONOMIC COOPERATION AND DEVELOPMENT). 2004. Enchytraeus Reproduction test. Guidelines No. 220. OECD, Paris.
- OECD (ORGANIZATION FOR ECONOMIC COOPERATION AND DEVELOPMENT), 1984. Earthworm, acute toxicity tests. OECD-guideline for testing chemicals 207. Paris, France.
- PARISI V, MENTA C, GARDI C, JACOMINI C, MOZZANICA E. 2005. Microarthropod communities as a tool to assess soil quality and biodiversity: a new approach in Italy. *Agriculture Ecosystems & Environment*, 105(1-2):323-333.
- PARISI, V., 2001. La qualità biologica del suolo. Un metodo basato sui microartropodi. *Acta Naturalia de L'Ateno Parmense* 37 (2001): 97-106.
- QIAO M, CHEN Y, WANG C-X, WANG Z, ZHU Y-G. 2007. DNA damage and repair process in earthworm after in vivo and in vitro exposure to soils irrigated by wastewaters. *Environ Pollut* 148:141-147.
- RABINOWITZ PM, GORDON Z, HOLMES R, TAYLOR B, WILCOX M, CHUDNOV D, NADKARNI P, DEIN J. 2005. Animals as sentinel of human environmental health hazards: An evidence-based analysis. *EcoHealth* 2:26.
- RUTGERS M, FABER JH, POSTMA JF, EIJSAKERS H. 2000. Site-specific ecological risk: A basic approach to function-specific assessment of soil pollution. The Netherlands soil research programme report, Vol 28. Aquasense [NL]: RIVM.
- SEMENZIN E, TEMMINGHOFF EJM, MARCOMINI A. 2007. Improving ecological risk assessment by including bioavailability into species sensitivity distributions: An example for plants exposed to nickel in soil. *Environ Pollut* 148:642-647.
- SEMPLE KT, DOICK KJ, JONES KC, BURAUER P, CRAVEN A, HARMS H. 2004. Defining bioavailability and bioaccessibility of contaminated soil and sediment is complicated. *Environ Sci Technol* 38:228A-231A.
- SETAC - SOCIETY OF ENVIRONMENTAL TOXICOLOGY AND CHEMISTRY. 1997. Technical issue paper: Ecological risk assessment. Pensacola [FL]: SETAC. 4 p.
- SFORZINI S, DAGNINO A, TORRIELLI S, DONDERO F, FENOGLIO S, NEGRI A, BOATTI L, VIARENGO A. 2009. Use of highly sensitive sublethal stress responses in the social

- amoeba *Dictyostelium discoideum* for an assessment of freshwater quality. *Science of the Total Environment*, 395(2-3): 101-108.
- SPURGEON DJ, HOPKIN SP, JONES DT. 1994. Effects of cadmium, copper, lead and zinc on growth, reproduction and survival of the earthworm *Eisenia fetida* (Savigny): Assessing the environmental impact of point-source metal contamination in terrestrial ecosystem. *Environ Pollut* 84:123-130.
- SPURGEON DJ, RICKETTS H, SVENDSEN C, MORGAN AJ, KILLE P. 2005. Hierarchical responses of soil invertebrates (earthworms) to toxic metal stress. *Environ Sci Technol* 39:5327-5334.
- SUTER GW, 2007. Ecological risk assessment. CRC Press/Taylor & Francis, 643 pages
- UNI 10802. 2004. Rifiuti - Rifiuti liquidi, granulari, pastosi e fanghi - Campionamento manuale e preparazione ed analisi degli eluati.
- UNICHIM 1651. 2003. Determination of Root Germination and Elongation Inhibition in *Cucumis sativus* L. (Cucumber), *Lepidium sativum* L. (Garden cress), *Sorghum saccharatum* Moench (Broom-corn) as Short Term Chronic Toxicity Test.
- URA K, KAI T, SAKATA S, IGUCHI T, ARIZONO K. 2002. Aquatic acute toxicity testing using the nematode *Caenorhabditis elegans*. *Journal of Health Science*, 48(6):583-586.
- VAN DEN BERG M, BIRNBAUM L, BOSVELD ATC, BRUNSTROM B, COOK P, FEELEY M, GIESY JP, HANBERG A, HASEGAWA R, KENNEDY SW, KUBIAK T, LARSEN JC, VAN LEEUWEN FXR, LIEM AKD, NOLT C, PETERSON RE, POELLINGER L, SAFE S, SCHRENK D, TILLITT D, TYSKIND M, YOUNES M, WAERN F, ZACHAREWSKI T. 1998. Toxic equivalency factors (TEFs) for PCBs, PCDDs, PCDFs for humans and wildlife. *Environmental Health Perspectives*, 106(12):775-792
- VIARENGO A, GASTALDI L, DAGNINO A, CAPRI F, TORRIELLI S, PONS G. 2007. An expert system assessing pollutant-induced stress syndrome in the earthworm *Eisenia andrei*. In: Proceedings of the Society of Environmental Toxicology and Chemistry (SETAC) 17th Annual Meeting; 2007 May 20-24; Porto, Portugal. Pensacola (FL): SETAC. 184 p.
- WHO - WORLD HEALTH ORGANIZATION. 1997. WHO Toxic Equivalency Factors (TEFs) for Dioxin-like Compounds for Humans and Wildlife. Presented at DIOXIN'97, 17th International Symposium on Chlorinated Dioxins and Related Compounds, Indianapolis, Indiana, USA, 25-29 August 1997.



PCDD, PCDF E PCB NEI PESCI DELLE ACQUE INTERNE DELLA CAMPANIA

Coordinamento: N. PACINI¹, T. FORTE²

¹ Università degli Studi della Calabria - Dipartimento di Ecologia

² ISPRA - Dipartimento Tutela delle Acque Interne e Marine

12.1 COMPOSTI AD AZIONE DIOSSINA-SIMILE NEI BACINI CAMPANI

N. PACINI

Università degli Studi della Calabria, Dipartimento di Ecologia

Nella seconda fase del progetto “Emergenza diossina nella Regione Campania” è stato ritenuto opportuno estendere le investigazioni ad ulteriori matrici rispetto a quelle investigate nel corso della prima fase. A tal proposito il monitoraggio ambientale è stato condotto anche sull’ittiofauna al fine studiare fenomeni di bioaccumulo e individuare elementi critici in seno alle catene trofiche che possono avere la funzione di indicatori di contaminazione.

È noto che le caratteristiche chimico-fisiche delle sostanze in questione determinano la loro tipica tendenza ad associarsi da una parte al carbonio organico presente nei sedimenti e nel materiale in sospensione, e dall’altra ad accumularsi nei tessuti animali. I composti più lipofili sono anche quelli più stabili e persistenti; tramite l’accumulo nei tessuti degli organismi acquatici essi possono raggiungere la catena trofica umana. Rischi sanitari possono aver luogo anche in presenza di concentrazioni non rilevabili nella colonna d’acqua.

Negli ecosistemi acquatici, i composti diossina-simili (PCDD/PCDF, DL-PCB), così come altri contaminanti organici, hanno tendenza ad accumularsi soprattutto nei tessuti grassi dei pesci. L’anguilla, i cui tessuti muscolari hanno una concentrazione di lipidi particolarmente elevata, costituisce un efficace indicatore della presenza di contaminanti organici negli ecosistemi acquatici e al tempo stesso contribuisce significativamente al rischio sanitario che interessa le popolazioni che si cibano regolarmente di pesci d’acqua dolce. Le anguille sono tuttora allevate, pescate e vendute lungo tutta la costa campana, che prima del recente collasso dei popolamenti aveva uno dei centri di produzione più importanti del Mezzogiorno in prossimità della foce del Sele. Nel corso dell’ultima decade è stata registrata una forte riduzione delle popolazioni di anguilla europea (*Anguilla anguilla*) a livello mondiale [Palstra *et al.*, 2006]. Anche a causa di questo collasso, nonostante il potenziale utilizzo di questa specie quale bioindicatore di contaminazione, le strategie di attuazione della Direttiva Quadro sulle Acque 2000/60/CE hanno recentemente deciso di puntare sull’identificazione di specie alternative [EFSA, 2010].

La Raccomandazione 2006/794/CE invitava gli Stati Membri ad analizzare, entro il dicembre 2008, un numero minimo di campioni di derrate alimentari la cui proporzione era definita sulla base della produzione di ciascun paese [Commissione europea 2006a]. Il numero di campioni di pesce selvatico stabilito per l’Italia era di 24. Condotta tra dicembre 2008 e ottobre 2009, il presente studio fornisce alcuni dati preliminari sulle concentrazioni di PCDD, PCDF, DL-PCB e di 30 NDL-PCB presenti in 27 campioni di pesce provenienti dai maggiori fiumi della Regione Campania.

12.2 CAMPIONAMENTO

N. PACINI¹, A. D'ORSI²

¹ Università degli Studi della Calabria, Dipartimento di Ecologia

² Consulente Ambientale, San Vittore del Lazio (FR)

12.2.1 SELEZIONE DEI SITI

I siti di cattura del pesce sono stati selezionati sulla base di informazioni relative alla concentrazione di PCDD, PCDF e di DL-PCB nei sedimenti "fluviali-lacustri", pubblicate nel Rapporto "Emergenza diossina nel territorio della Regione Campania: Interventi ed attività specialistiche" [APAT, 2005]. Le concentrazioni più elevate sono state riscontrate nei sedimenti dei Regi Lagni, del Destra Sele, presso la foce del Garigliano e presso quella del Sarno. Oltre a scegliere questi siti come potenziale area di campionamento, sono state aggiunte due aree ASI: Avellino e Calitri, oggetto di un'elaborata caratterizzazione delle concentrazioni nel suolo e nei sedimenti, che è stato ritenuto opportuno completare mediante l'analisi del tessuto muscolare dei pesci.

Considerate queste priorità, i siti definitivi sono stati scelti in funzione dell'accessibilità al corso d'acqua principale e delle condizioni di manovrabilità ed efficacia della strumentazione per la pesca elettrica (salinità, torbidità e/o profondità). Non è stato possibile catturare pesci in tutti i siti in quanto gran parte del Sarno e la totalità del Bacino dei Regi Lagni risultano fortemente inquinati e completamente privi di fauna ittica.

12.2.2 CATTURA

La scelta di siti [Figura 12.1] con portata e profondità idonee a permettere l'uso di un elettrostorditore a spalla ha permesso di raccogliere il materiale necessario rapidamente e con ridotta dipendenza da fattori esterni. Le prime attività di cattura si sono svolte a dicembre 2008, ma la maggior parte dei campioni è stata raccolta tra giugno e settembre 2009. Ove possibile, i prelievi si sono concentrati su anguille, su specie ittiche bentoniche/bentofaghe quali il barbo, e per quanto possibile su individui di grandi dimensioni di queste e di altre specie potenzialmente utilizzabili come indicatori di bioaccumulo. In tutto, i prelievi hanno interessato circa 80 pesci, di cui: 26 anguille (*Anguilla anguilla*), 11 rovelle (*Rutilus rubilio*), 10 pesci gatto (*Ictalurus nebulosus*), 8 cavedani (*Leuciscus cephalus*), 8 trote (*Salmo trutta trutta*, *Oncorhynchus mykiss*), 4 barbi (*Barbus plebejus*), 4 carpe (*Cyprinus carpio*), 3 cefali (*Mugil auratus*), 3 carassi (*Carassius auratus*).

Le dimensioni del pesce e quindi la maggiore età sono considerate correlate ad un tempo più lungo di esposizione e di bioaccumulo. Gli individui catturati sono stati identificati, fotografati e pesati, prima di essere confezionati per essere trasferiti al laboratorio. A partire da queste catture sono stati analizzati 27 campioni di filetto e 13 campioni di fegato.

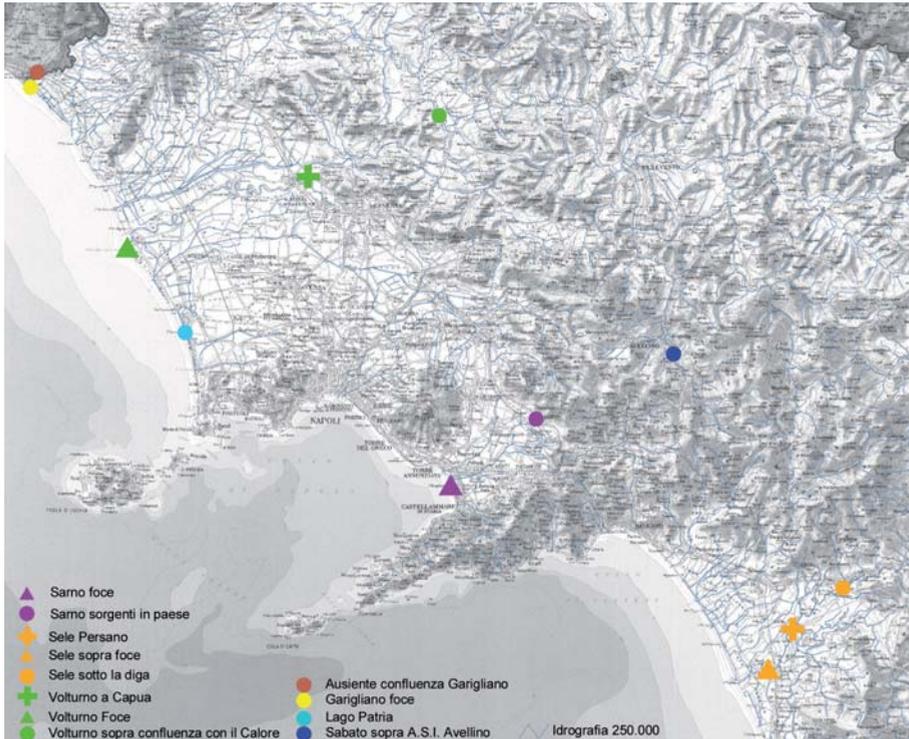


Figura 12.1: Localizzazione dei siti campionati.

Tabella 12.1: Coordinate geografiche.

Long	Lat	Località di cattura
396419	4564613	Garigliano foce
398398	4566717	Ausente confluenza Garigliano
409993	4542100	Volturno Foce
435458	4552121	Volturno a Capua
453866	4560666	Volturno sopra confluenza con il Calore
418119	4530161	Lago Patria
486833	4527163	Fiume Sabato sopra A.S.I. Avellino
455441	4508806	Sarno foce
467475	4518091	Sarno sorgenti in paese
500099	4482947	Sele sopra foce
503615	4488564	Sele Persano
510633	4494368	Sele sotto la diga

12.2.3 PREPARAZIONE DEI CAMPIONI

L'analisi dei contaminanti organici nel muscolo di pesce ha richiesto la raccolta di circa 100/150 g di tessuto in peso fresco, secondo la specie considerata; pertanto sono stati sistematicamente selezionati individui di peso superiore a 300 g. Nel caso di pesci di taglia inferiore, ciascun campione è stato assemblato combi-

nando più individui delle stesse dimensioni, fino a raggiungere il peso sufficiente, in modo da ottenere un campione per quanto possibile omogeneo. I pesci sono stati soppressi per agonia immediatamente dopo la cattura e confezionati in sacchetti di polietilene ad uso alimentare. I sacchetti sono stati etichettati e sistemati in frigoriferi portatili per essere consegnati al laboratorio dell'ISS di Roma entro 24 ore. All'arrivo in laboratorio, il prelievo del tessuto muscolare è stato effettuato prima



*Figura 12.2: Dissezione del tessuto muscolare di cavedano (*Leuciscus cephalus*) a seguito dell'asportazione della pelle e della sottocute (interiora intatte).*



*Figura 12.3: Dissezione del tessuto muscolare di anguilla (*Anguilla anguilla*) a seguito dell'asportazione della pelle e della sottocute (interiora intatte).*

della rimozione delle interiora per evitare qualsiasi possibilità di contaminazione del muscolo da parte degli organi interni che tipicamente tendono ad avere una contaminazione maggiore. Il filetto è stato rimosso, privato della pelle e della sottocute, omogeneizzato, pesato in capsule Petri, e congelato a -20 °C fino al momento dell'analisi. Standard internazionali richiedono che la dissezione del filetto comprenda anche la rimozione della pelle e della sottocute che si distinguono per un elevato contenuto di grasso. La rimozione della pelle e della sottocute possono comportare fino al 20% di riduzione dei valori di tossicità equivalente [TEQ, Isosari *et al.*, 2006] rispetto all'utilizzo del filetto "vestito".

A seguito della dissezione, i campioni di pesce analizzati [Tabella 12.2] sono stati omogeneizzati in un omogeneizzatore ad alta velocità Büchi provvisto di lame di acciaio. Prima e dopo ogni campione, le parti dello strumento a contatto con i tessuti sono state lavate in acqua saponata, pulite con carta assorbente, risciacquate con acetone puro e infine con esano.

Tabella 12.2: Campioni di pesce analizzati.

n°	descrizione	Peso (g)	L (cm)	Corpo idrico	località	data			
A	Cefalo ♂	439	33	Lago Patria		17.12.2008			
B	Anguille (4)	33	45	Lago Patria		17.12.2008			
		33	45						
		33	45						
		33	45						
C	Trote fario (4)	23	123	Sabato	sopra Zona A.S.I.	18.12.2008			
					Avellino				
		22	138						
		21	129						
		17	54						
1	Cefalo ♂	2840	60	Volturno	foce	17.05.2009			
2	Barbo ♀	1142	45	Volturno	Sant'Angelo (Capua)	17.05.2009			
3	Carassio	536	30	Garigliano	foce	17.05.2009			
4	Cavedano ♂	685	36	Garigliano	foce	17.05.2009			
5	Cavedano ♀	552	35	Garigliano	foce	17.05.2009			
6	Carassio	480	32	Ausente	confl. Garigliano	17.05.2009			
		152	46				Ausente	confl. Garigliano	17.05.2009
		120	37						
99	37								
7	Anguille (3) ♀								
	♀								
	♂								
8	Anguilla ♀	703	67	Sarno	oltre la foce*	26.07.2009			
9	Trota iridea ♂	872	42	Sarno	sorgente	26.07.2009			
10	Anguilla ♀	584	71	Sele	foce	27.07.2009			
11	Anguilla ♀	457	64	Sele	foce	27.07.2009			
12	Pesce gatto (10)	18-20	60-70	Sele	foce	27.07.2009			
13	Carpa ♀	1678	47	Sele	Loc. Persano	27.07.2009			
14	Carpa ♂	1530	45	Sele	Loc. Persano	27.07.2009			
15	Anguille (5)	180	27-32	Sele	Loc. Persano	27.07.2009			
		(5 ind)							
16	Barbi (2)	25	218	Sele	Loc. Persano	27.07.2009			
		27	238						

continua

segue Tabella 12.2: Campioni di pesce analizzati.

n°	descrizione	Peso (g)	L (cm)	Corpo idrico	località	data
17	Cavedano	867	36	Sele	Loc. Persano	27.07.2009
18	Carassio	807	32	Sele	Diga	27.07.2009
19	Anguilla	502	55	Sele	Diga	27.07.2009
19b	Anguille (2)	301	35	Sele	Diga	27.07.2009
		378	42			
20	Anguille (3)	83	37	Volturno	foce	16.10.2009
		104	39			
		118	41			
21	Cavedano	713	39	Volturno	Capua	16.10.2009
22	Cavedani (2)	189	27	Volturno	sopra confl. Calore	16.10.2009
		292	32			
23	Carpa	1490	44	Volturno	Capua	16.10.2009
24	Cavedano	620	36	Volturno	Capua	16.10.2009

*Pesce pescato in mare di fronte alla foce

Oltre al filetto, è stato analizzato il fegato dei pesci corrispondenti ai seguenti 13 campioni: 1 Cefalo, 2 Barbo, 5 cavedano, 7 Anguille (3), 8 Anguilla, 9 Trota irida, 10+11 (pool) Anguille (2), 12 Pesci gatto, 13+14 (pool) Carpe (2), 15 (pool) Anguille (5), 17+17b (pool) Cavedani (2), 19+19b (pool) Anguille (3). Alcuni campioni sono stati combinati in "pool" per poter raggiungere la massa critica necessaria poter condurre l'analisi.

12.3 DETERMINAZIONE DI PCB, PCDD E PCDF

**N. PACINI¹, G. BRAMBILLA², A. DI DOMENICO², S. DE FILIPPIS², A.R. FULGENZI²,
N. IACOVELLA², A.L. IAMICELI², R. MINIERO²**

¹ Università degli Studi della Calabria, Dipartimento di Ecologia

² Istituto Superiore di Sanità - Dipartimento Ambiente e Connessa Prevenzione Primaria

La procedura analitica utilizzata, in accordo con il Metodo 1613 della U.S. EPA [1994], è stata sviluppata per la determinazione degli analiti d'interesse mediante gas cromatografia ad alta risoluzione in *tandem* con spettrometria di massa a bassa risoluzione (HRGC-LRMS) o spettrometria di massa ad alta risoluzione (HRGC-HRMS).

Lo studio ha previsto la determinazione dei seguenti analiti (per il cui elenco completo si rimanda ai *Capitoli 2 e 7, Tabelle 2.1, 2.2 e 7.2*):

- 12 congeneri di DL-PCB appartenenti ai gruppi omologhi tetra- (T), penta- (Pe), esa- (Hx), e epta- (Hp) cloro-sostituiti e comprendenti otto congeneri mono-*orto* sostituiti e quattro congeneri a struttura complanare
- 17 congeneri tossici di PCDD e PCDF appartenenti ai gruppi omologhi tetra- (T), penta- (Pe), esa- (Hx), epta- (Hp), e otta- (O) cloro-sostituiti.

- 30 congeneri di NDL-PCB appartenenti ai gruppi omologhi tri - (T₃), tetra - (T), penta- (Pe), esa- (Hx), epta- (Hp), e otta- (O) cloro-sostituiti.

I campioni omogeneizzati sono stati pesati in capsule Petri (Ø 9–14 cm), addizionate di una quantità nota di standard interni (SI) completamente marcati con ¹³C, e conservati a -20°C fino al momento della liofilizzazione (-50 °C per almeno 24 ore). Il campione liofilizzato è stato estratto con fluido pressurizzato, applicando le seguenti condizioni operative: miscela di estrazione a base di *n*-esano:acetone 1:1 (v/v); 100 °C; 100 atm; 5 min di estrazione statica; 2 cicli di estrazione. Ciascuna estrazione è stata ripetuta due volte per garantire la massima efficienza del processo. L'estratto esanico è stato concentrato fino ad un volume di circa 50 mL, e fatto percolare in una colonna di vetro (Ø 4 cm) riempita con 20 g di Extrelut impregnato con 20 mL di H₂SO₄ concentrato. Dopo eluizione con 250 mL di *n*-esano, l'eluato è stato concentrato a pressione ridotta fino al volume di 15 mL. L'eluato così ottenuto è stato sottoposto a purificazione e frazionamento mediante un sistema automatizzato (Power-Prep™), capace di prestazioni elevate, e munito di un *kit* commerciale di tre colonne sequenziali impaccate, nell'ordine, con gel di silice, allumina, e carbone. Il campione è stato eluito sequenzialmente con *n*-esano (Frazione O), con una miscela 50:1 (v/v) di *n*-esano-diclorometano (Frazione I, contenente i NDL-PCB e i mono-*orto* DL-PCB), con una miscela 1:1 (v/v) di *n*-esano-diclorometano, e in ultimo con toluene a flusso invertito (Frazione II, contenente PCDD, PCDF, e non-*orto* DL-PCB). Le frazioni d'interesse sono state concentrate a pressione ridotta e poi trasferite in *vial* a fondo conico con aggiunta di 1 µL di *n*-tetradecano. Quindi le frazioni sono state ulteriormente concentrate sotto leggera corrente di azoto fin quasi a secchezza e poi riprese con 50–100 µL di *iso*-ottano contenente gli standard d'iniezione (clordano ¹³C-marcato per la Frazione I, e ¹³C-1,2,3,6,7,8-HxCDD e ¹³C-1,2,3,7,8,9-HxCDF per la Frazione II). I NDL-PCB, e i mono-*orto* DL-PCB sono determinati tramite HRGC-LRMS (EI, 35 eV) in modalità SIM utilizzando le condizioni operative descritte in *Tabella 12.3*. I 17 congeneri di PCDD e PCDF, e i quattro congeneri di non-*orto* DL-PCB sono determinati mediante HRGC-HRMS (EI, 35 eV), operante alla risoluzione di 10.000 in modalità SIM (le condizioni operative sono riportate in *Tabella 12.3*). La quantificazione congenere-specifica è eseguita impiegando una miscela dei congeneri naturali d'interesse (standard di quantificazione) e di quelli isotopicamente marcati a concentrazione nota.

Tabella 12.3: Condizioni operative adottate nell'utilizzo della strumentazione.

HRGC-LRMS (EI, 35 eV)	
colonna GC	HT-8 (8% phenyl (equiv) polysiloxane-carborane, 60 m × 0,22 mm Øi × 0.1 µm) o equivalente
gas di trasporto	He
iniettore	PTV oppure on-column
programmata GC	120 °C per 1 min, 20 °C/min fino a 180 °C, 5 °C/min fino 310 °C, 120 °C/min fino a 340 °C per 5 min
HRGC-HRMS (EI, 35 eV)	
colonna GC	BPX-DXN (60 m × 0,25 mm Øi × 0,25 µm) o equivalente
gas di trasporto	He
iniettore	iniettore PTV oppure <i>on-column</i>
programmata GC	80 °C per 1 min, 40 °C/min fino a 227 °C, 2 °C/min fino 305 °C, 30 °C/min fino 340 °C, 340 °C per 5 min

12.4 RISULTATI

N. PACINI¹, P. GAGLIARDO¹, G. BRAMBILLA², A. di DOMENICO², S. DE FILIPPIS²,
A.R. FULGENZI², N. IACOVELLA², A.L. IAMICELI², R. MINIERO²

¹ Università degli Studi della Calabria - Dipartimento di Ecologia

² Istituto Superiore di Sanità - Dipartimento Ambiente e Connessa Prevenzione Primaria

La *Tabella 12.4* illustra le concentrazioni di PCDD, PCDF e PCB rilevate nel tessuto muscolare dei pesci catturati ed analizzati. Sono evidenziati in grassetto i valori che si avvicinano (i limiti normativi sono riportati in *Figura 12.4* e *12.8*) ai livelli di azione introdotti dalla Raccomandazione 2006/88/CE [Commissione Europea 2006_b]. I valori sono espressi in pgWHO98-TEQ/g_(peso fresco) secondo quanto richiesto esplicitamente dalla normativa vigente [Commissione Europea 2008]. Il calcolo delle concentrazioni espresse in tossicità equivalente è stato effettuato utilizzando i fattori di tossicità equivalente raccomandati dalle norme in vigore [van den Berg *et al.*, 1998] considerando pari al limite di rilevabilità strumentale i valori inferiori a tale limite (n.d.=LOQ: valori *upper bound*). L'incertezza nella determinazione analitica dei contaminanti dichiarata dal laboratorio è dell'ordine del 20%.

Tabella 12.4: Somma delle concentrazioni di PCDD+PCDF e DL-PCB espresse in pgWHO98-TEQ/g_(peso fresco), e NDL-PCB (Σ_{30} DL-PCB, e Σ_6 NDL-PCB indicatori) espressi in ng/g_(peso fresco), rilevate nel tessuto muscolare di pesce.

n°	pescce	corpo idrico	località	PCDD+ PCDF	DL-PCB	Σ TE	Σ_{30} NDL-PCB	Σ_6 NDL-PCB ind
A	Cefalo ♂	L.Patria		0,27	0,60	0,87	5,20	2,55
B	Anguille [4]	L. Patria		1,02	4,18	5,20	37,30	21,30
C	Trote [4]	Sabato	A.S.I. (AV)	0,11	0,11	0,22	3,30	1,30
1	Cefalo ♂	Volturno	foce	0,19	1,87	2,67	57,60	26,80
2	Barbo ♀	Volturno	S.Angelo C.	0,36	5,48	5,84	167,0	75,10
3	Carassio	Garigliano	foce	0,13	1,50	1,63	40,40	17,20
4	Cavedano ♂	Garigliano	foce	0,28	2,34	2,62	54,00	24,40
5	Cavedano ♀	Garigliano	foce	0,32	0,98	1,29	25,80	11,00
6	Carassio	Ausente	Garigliano	0,23	1,10	1,33	33,60	15,40
7	Anguille [3] ♀	Ausente	Garigliano	0,20	1,99	2,19	48,90	22,00
8	Anguilla ♀	Sarno	oltre la foce	0,66	10,8	11,4	514,0	195,0
9	Trota i. ♂	Sarno	sorgente	0,11	0,81	0,91	12,80	5,77
10	Anguilla ♀	Sele	foce	0,16	0,75	0,91	21,10	8,97
11	Anguilla ♀	Sele	foce	0,32	2,01	2,33	29,40	13,10
12	P. gatto [10]	Sele	foce	0,11	0,52	0,62	12,10	4,94
13	Carpa ♀	Sele	Persano	0,18	1,16	1,34	27,10	11,00
14	Carpa ♂	Sele	Persano	0,12	1,06	1,18	28,00	10,90
15	Anguille [5]	Sele	Persano	0,12	4,01	4,13	79,30	39,20
16	Barbi [2]	Sele	Persano	0,06	0,67	0,73	14,20	5,81
17	Cavedano	Sele	Persano	0,04	0,36	0,40	8,13	3,72
18	Carassio	Sele	Diga	0,03	0,34	0,37	9,27	3,89
19	Anguilla	Sele	Diga	0,09	1,88	1,96	43,30	22,50
19b	Anguille [2]	Sele	Diga	0,05	1,02	1,07	24,70	12,00
20	Anguille [3]	Volturno	foce	0,98	6,91	7,89	226,0	100,0
21	Cavedano	Volturno	Capua	0,06	0,51	0,57	19,20	9,04
22	Cavedani [2]	Volturno	sup. Calore	0,05	1,59	1,64	41,00	21,30
23	Carpa	Volturno	Capua	0,21	1,53	1,74	54,90	22,10
24	Cavedano	Volturno	Capua	0,04	0,37	0,41	12,20	5,70

L'istogramma rappresentato in *Figura 12.4* riproduce la distribuzione dei valori di concentrazione rilevati riportando i limiti normativi riferiti alla somma delle concentrazioni di tossicità equivalente PCDD+PCDF+DL-PCB introdotti dal Regolamento 1881/06/CE [Commissione Europea 2006_c] a tutela della salute umana. Nessuno dei campioni analizzati supera tali limiti, mentre alcuni campioni superano i livelli d'azione previsti dalla Raccomandazione 2006/88/CE [Commissione Europea 2006_b].

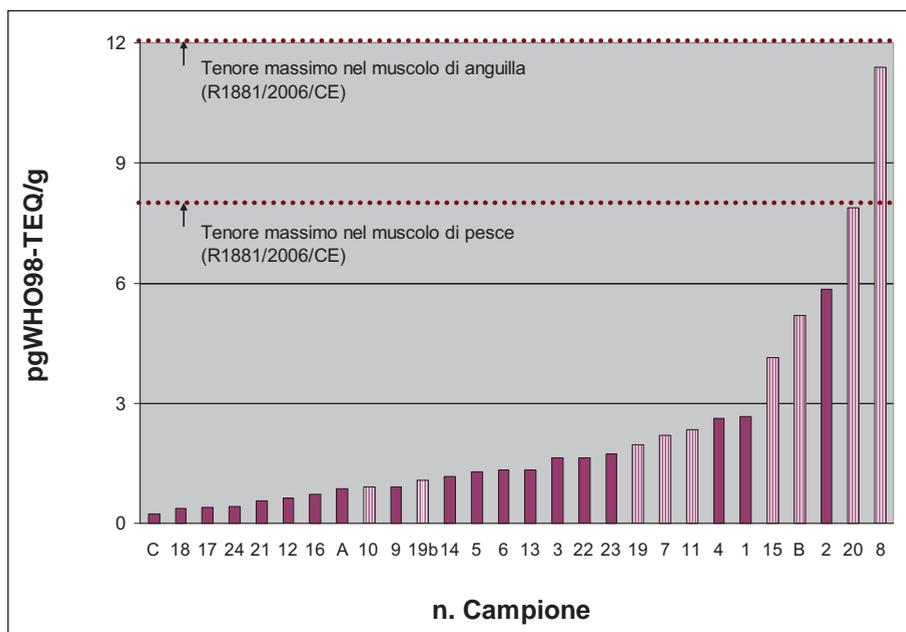


Figura 12.4: Distribuzione dell'insieme delle concentrazioni tossicità equivalente nel tessuto muscolare di pesce espresse in pgWHO98-TEQ/g_(peso fresco); i 9 campioni relativi alle anguille sono evidenziati in chiaro.

Come comunemente rilevato nei sistemi naturali, in termini di concentrazioni assolute, la somma delle concentrazioni dei 30 congeneri di NDL-PCB raggiunge un valore superiore alla somma delle concentrazioni dei congeneri di PCDD, PCDF e DL-PCB. Tra i NDL-PCB, si notano i congeneri PCB 153, PCB 138 e PCB 180, composti divenuti molto comuni nelle matrici ambientali. I congeneri NDL-PCB non sono oggetto di limiti normativi previsti da direttive comunitarie e non è disponibile un sistema comune per valutarne la tossicità. La discussione dei risultati si concentrerà soprattutto su PCDD+PCDF e DL-PCB per i quali esistono limiti normativi di riferimento espressi in pgWHO98-TEQ/g_(peso fresco). Tali valori di tossicità equivalente sono derivati dalle concentrazioni mediante l'applicazione dei fattori di conversione WHO98-TEF previsti dalla normativa [Commissione Europea 2008].

Le concentrazioni di PCDD e PCDF mostrano un'ampia variabilità e sono comprese tra un minimo di 0,03 pgWHO98-TEQ/g_(peso fresco), e un massimo di 1,02 pg/g, con un valore medio di 0,23 pg/g. Anche le concentrazioni di DL-PCB presentano un'ampia variabilità di distribuzione, con valori compresi tra 0,11 e 10,8 pgWHO98-TEQ/g, ed un valore medio di 2,01. La somma delle concentrazioni equivalenti di

PCDD,PCDF e DL-PCB raggiunge un massimo di pg 11,4/g [campione 8] ed una media di pg 2,27/g. Isolati dal resto, i 9 campioni di anguilla rappresentati in *Figura 12.5*, mostrano un valore di tossicità equivalente media di 4,12 pgWHO98-TEQ/g, con un minimo di pg 0,91/g. Valori che si discostano significativamente [$P < 0,02^1$] dalla media dei 18 campioni rimanenti [media: 1,39, max 5,84, min 0,22].

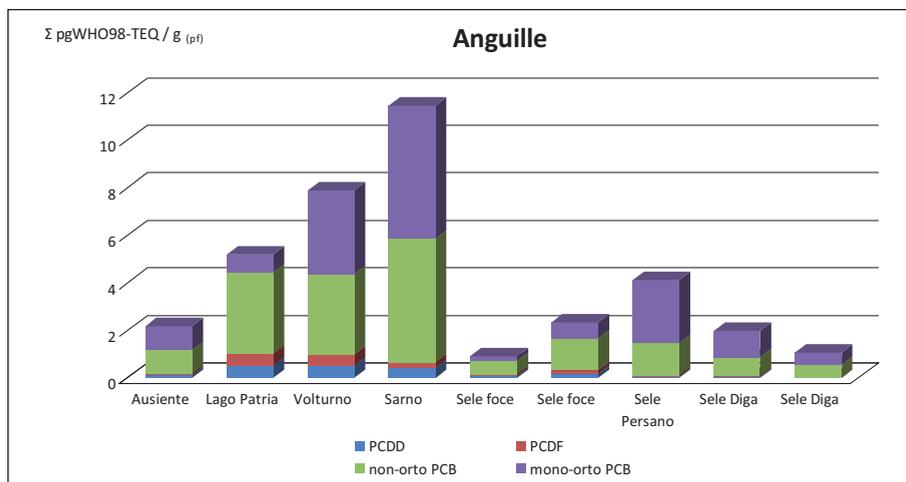


Figura 12.5: Contributo dei DL-PCB mono ed orto-sostituiti e dei PCDD e PCDF, al WHO-TEQ totale di ciascun campione di anguilla.

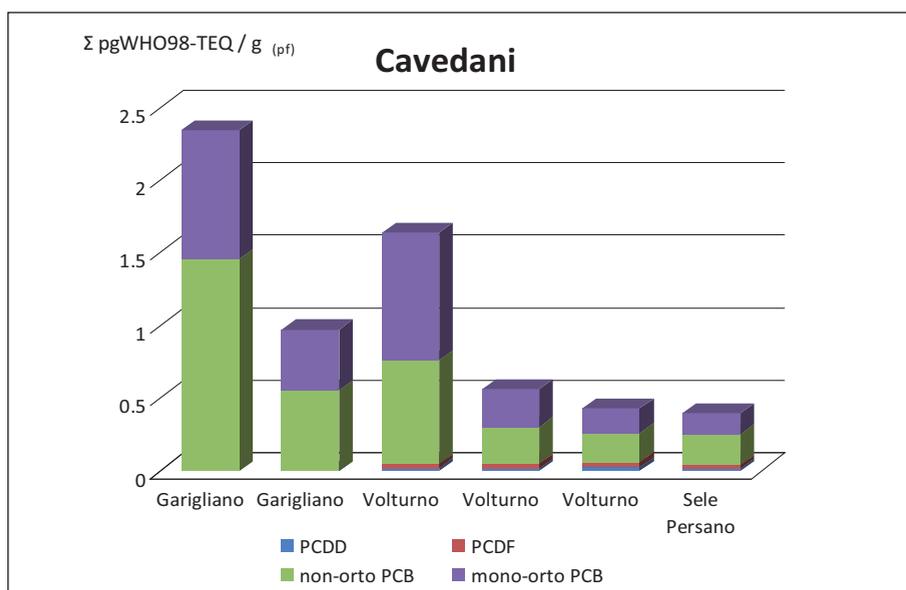


Figura 12.6: Contributo dei DL-PCB mono ed orto-sostituiti e dei PCDD e PCDF, al WHO-TEQ totale di ciascun campione di cavedano.

¹ Test di Mann-Whitney a 2 code

Contributo dei DL-PCB al TE

Come è ben visibile nelle *Figure 12.5 e 12.6*, anche distinguendo per specie, il contributo dei DL-PCB al valore di tossicità equivalente è relativamente omogeneo. Per l'insieme dei 27 campioni relativi al tessuto muscolare, i DL-PCB raggiungono in media l'86% della tossicità equivalente. L'unico campione nel quale i DL-PCB non rappresentano che il 50% del valore TEQ è quello relativo al pool di trote iridee catturate nel Fiume Sabato, che erano state rilasciate alcune settimane prima in previsione di una gara di pesca. Cresciuti in allevamento, questi pesci non hanno avuto il tempo di raggiungere concentrazioni di equilibrio con la contaminazione ambientale presente nel corpo idrico; infatti, le concentrazioni raggiungono un valore di soli 0,22 pgWHO98-TEQ/g, ossia meno del 10% della media complessiva dei valori TEQ di tutti i 27 campioni [2,27]. Anche la trota catturata alle sorgenti del Sarno certamente proveniva in origine da un allevamento, ma dalle sue dimensioni si può desumere che era cresciuta sul posto; il contributo dei DL-PCB al TEQ totale è l'89%, simile a quello degli altri pesci. Il grafico rappresentato in *Figura 12.7* suggerisce che la differenza principale tra i pesci di allevamento e quelli cresciuti sul posto risiede principalmente nel maggior accumulo di PCB da parte di questi ultimi.

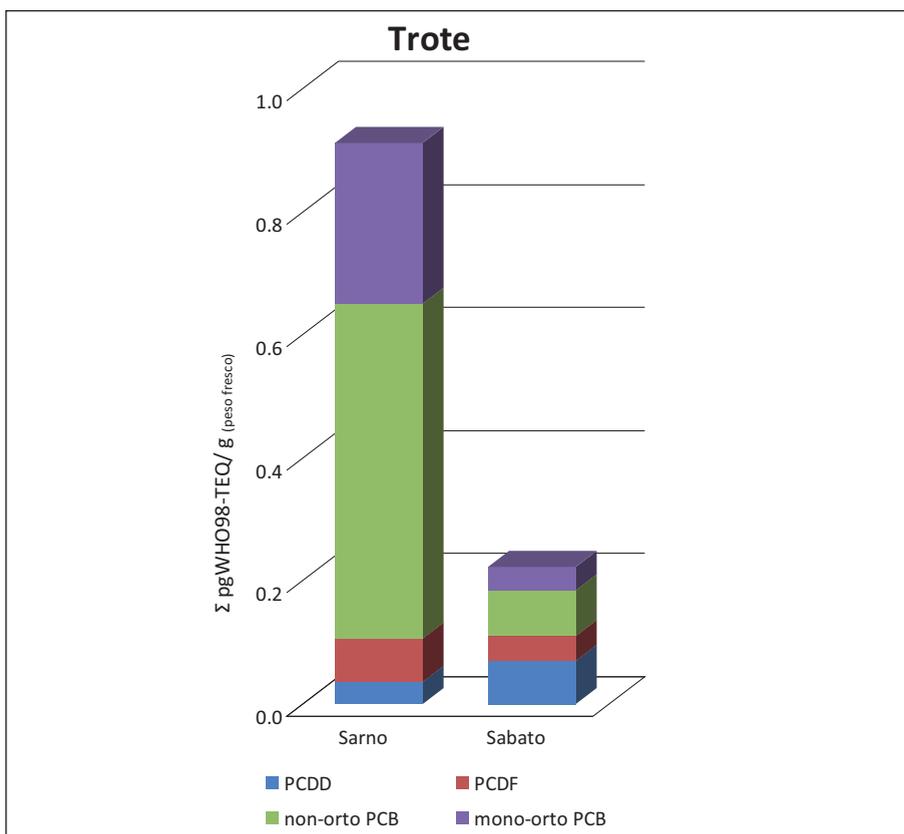


Figura 12.7: Contributo dei DL-PCB mono ed orto-sostituiti e dei PCDD e PCDF, al WHO-TEQ totale nelle trote prese alla sorgente del Sarno e nel fiume Sabato.

Congeneri DL-PCB dominanti

Per quanto riguarda i singoli congeneri di DL-PCB, si è evidenziato che quelli con le concentrazioni più elevate tendono ad essere alcuni mono-*orto*-sostituiti, e in particolare: PCB 118 (2,3',4,4',5-Pentaclorobifenile), in subordine il PCB 105 (2,3,3',4,4'-Pentaclorobifenile) ed infine il PCB 156 (2,3,3',4,4',5-Esaclorobifenile). Prendendo in considerazione l'insieme dei campioni, la somma delle concentrazioni (pg/g) di questi tre composti raggiunge tra l'86 e il 95% del totale delle concentrazioni di DL-PCB. Tuttavia, in termini di valori di tossicità equivalente, a causa dell'elevato fattore di conversione WHO98-TEF (= 0,1), è il non-*orto*-sostituito PCB 126 (3,3',4,4',5-Pentaclorobifenile) che rappresenta in media più della metà (55%) della tossicità equivalente totale contribuita dai DL-PCB. Al PCB 126 fanno seguito il 118 ed il 156, mentre gli altri DL-PCB contribuiscono, in termini di tossicità equivalente, poco più del 10%. Il valore massimo per il PCB 126 è raggiunto con 5,14 pgWHO98-TEQ/g nel campione 8-Anguilla ♀ (703 g, 67 cm), pescata davanti alla foce del Sarno.

Contributo dei congeneri PCDD e PCDF al TEQ

In termini di valore TEQ totale, il contributo di PCDD+PCDF è modesto. Le concentrazioni degli epta-clorurati e octo-clorurati sono generalmente maggiori rispetto ai congeneri tetra-, penta- e esa-clorurati. Tuttavia, in termini di TEQ, il contributo maggiore deriva soprattutto da 1,2,3,7,8-PeCDD e 2,3,7,8-TCDD. Il campione 8, è l'unico che presenta una concentrazione rilevante di OCDD, che solo per questo campione contribuisce significativamente al valore TEQ. Tra i PCDF, in termini di concentrazione, il 2,3,7,8-TCDF è il congenere mediamente più frequente, ma grazie ad un coefficiente TEF più elevato, è il 2,3,4,7,8-PeCDF che influisce di più sulla tossicità potenziale, rilevato soprattutto in alcune anguille (B-4 Anguille Lago Patria; 20-3 Anguille foce del Volturno; 8-Anguilla oltre la foce del Sarno) e nel vecchio Barbo (2-) preso nel Volturno sopra Capua.

I congeneri di PCDD e PCDF citati contribuiscono mediamente per circa il 90% del valore WHO98-TEQ/g derivante da questa componente tossicologica (PCDD+PCDF), ma poco più del 10% in rapporto al TEQ totale (a eccezione delle trote del Sabato discusse poco sopra). La proporzione relativa delle concentrazioni dei congeneri di PCDD e di PCDF si distingue nettamente a seconda della specie come può essere dimostrato nel confronto tra cavedani e anguille che dimostra una differenza altamente significativa ($P < 0,02^{(2)}$). Nei cavedani il rapporto della somma delle concentrazioni assolute PCDD/PCDF è mediamente inferiore a 0,4; nelle anguille il rapporto è lievemente a favore dei PCDD (1,1). A seguito dell'applicazione dei fattori di tossicità equivalente, la variabilità dei risultati aumenta e non sono rilevabili differenze significative nel contributo relativo di PCDD e PCDF al valore TEQ totale.

Concentrazioni rilevate nel fegato

La *Tabella 12.5* illustra le concentrazioni presenti nel fegato dei campioni analizzati. In più di un caso è stato necessario preparare un pool di fegati prelevati da più individui per aumentare la sensibilità dell'analisi. In grassetto, viene indicato un campione che supera il tenore massimo di 25 pgWHO98-TEQ/g_(peso fresco) introdotto dalla normativa comunitaria.

² Test di Mann-Whitney, a 2 code

Tabella 12.5: Somma delle concentrazioni di diossine e furani (PCDD+PCDF), e DL-PCB espresse in pgWHO98-TEQ/g, e NDL-PCB (Σ_{30} DL-PCB, e Σ_6 NDL-PCB indicatori), espresse in ng/g, presenti nel fegato.

n°	pesce	corpo idrico	località	PCDD+PCDF	DL-PCB	Σ TE	Σ_{30} NDL-PCB	Σ_6 NDL-PCB ind
1	Cefalo ♂	Volturno	foce	1,73	20,70	22,4	711,00	343,00
2	Barbo ♀	Volturno	S.Angelo C.	2,37	40,50	42,90	1282,00	607,00
4+5	Cavedano ♀	Garigliano	foce	2,26	16,70	19,00	423,00	196,00
7	Anguille [3]	Ausente	Garigliano	0,86	1,98	2,84	23,20	11,90
8	Anguilla ♀	Sarno	oltre la foce	0,19	1,32	1,51	58,90	22,17
9	Trota i. ♂	Sarno	sorgente	0,05	0,10	0,15	1,77	0,68
10+11	Anguilla ♀	Sele	foce	0,26	0,91	1,17	16,30	7,08
12	P. gatto [10]	Sele	foce	0,21	0,61	0,82	16,20	6,24
13+14	Carpa ♀	Sele	Persano	0,20	0,72	0,92	17,60	7,12
15	Anguille [5]	Sele	Persano	0,09	0,77	0,86	35,60	7,59
17	Cavedani [3]	Sele	Persano	0,09	0,58	0,67	14,20	5,72
19b	Anguille [3]	Sele	Diga	0,17	2,42	2,59	116,00	37,90
23	Carpa	Volturno	Capua	0,89	3,88	4,76	118,00	50,60

L'istogramma in *Figura 12.8* illustra la distribuzione della somma dei valori di concentrazione di PCDD, PCDF e DL-PCB rilevati nel fegato di pesce. Un campione (2-Barbo del Volturno) supera il limite normativo introdotto dal Regolamento 565/2008/CE.

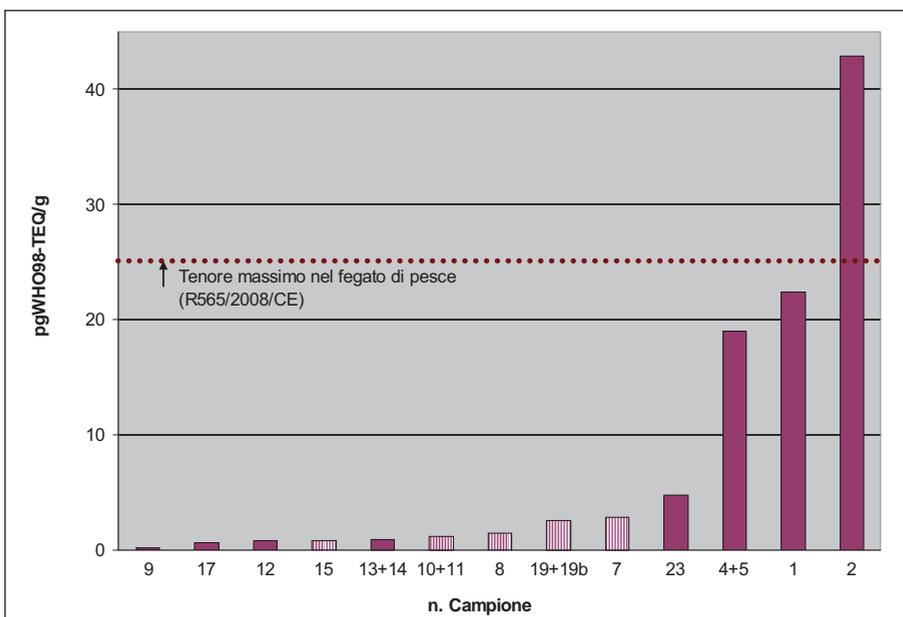


Figura 12.8: Distribuzione dell'insieme delle concentrazioni di tossicità equivalente nel fegato espresse in pgWHO98-TEQ/g_(peso fresco); i 5 campioni relativi alle anguille sono evidenziati in chiaro.

Le concentrazioni rilevate nel fegato sono generalmente superiori a quelle presenti nel tessuto muscolare, tuttavia ciò non è sistematico per tutti i campioni. Si nota il basso tenore di contaminanti organici nel fegato di anguilla in rapporto al muscolo, rispetto al rapporto esistente in altre specie.

12.5 INTERPRETAZIONE DEI DATI

N. PACINII

Università degli Studi della Calabria - Dipartimento di Ecologia

Confronto con i limiti normativi

Il Regolamento 1881/06/CE fissa i seguenti *tenori massimi* al fine dell'utilizzo alimentare:

- muscolo di pesce, prodotti della pesca e loro derivati, esclusa l'anguilla
 - 4 pgWHO98-TEQ/g_(peso fresco) per PCDD+PCDF
 - 8 pgWHO98-TEQ/g_(peso fresco) PCDD+PCDF+ DL-PCB
- muscolo di anguilla e derivati
 - 4 pgWHO98-TEQ/g_(peso fresco) per PCDD+PCDF
 - 12 pgWHO98-TEQ/g_(peso fresco) per PCDD+PCDF+ DL-PCB
- fegato di pesce e derivati³
 - 25 pgWHO98-TEQ/g_(peso fresco) per PCDD+PCDF+ DL-PCB

La Raccomandazione 88/06/CE riporta i seguenti *livelli di azione* che indicano contaminazioni del prodotto ittico notevolmente superiori ai valori di fondo:

- muscolo di pesce e prodotti della pesca e loro derivati, esclusa l'anguilla
 - 3 pgWHO98-TEQ/g_(peso fresco) per PCDD+PCDF
 - 3 pgWHO98-TEQ/g_(peso fresco) per DL-PCB
- muscolo di anguilla e derivati
 - 3 pgWHO98-TEQ/g_(peso fresco) per PCDD+PCDF
 - 6 pgWHO98-TEQ/g_(peso fresco) per DL-PCB

Tra i pesci analizzati nel presente studio, i campioni che presentano concentrazioni che superano il livello d'azione⁴ introdotto dalla Raccomandazione 2006/88/CE sono:

- 8- Anguilla ♀ (703 g, 67 cm), pescata in mare appena davanti alla foce del Sarno, con una concentrazione di 11,40 pgWHO98-TEQ/g di cui 95% DL-PCB. Tale campione, che normalmente sarebbe stato venduto al mercato o consumato direttamente dai pescatori, presenta una concentrazione a ridosso del limite di 12 pgWHO98-TEQ/g, imposto dal Regolamento 1881/06/CE.

³ A seguito di emendamento in vigore a partire dal luglio 2008 [Commissione Europea, 2008]

⁴ I livelli d'azione sono stabiliti al fine di stimolare un approccio proattivo, volto a ridurre la presenza di diossine e DL-PCB negli alimenti.

- 2- Barbo ♀ [1.142 g, 45 cm], preso nel Volturno a Sant'Angelo, sopra Capua, con una concentrazione totale di 5,84 pgWHO98-TEQ/g di cui 94% DL-PCB e ben 167 ng NDL-PCB/g. Il fegato di questo pesce conteneva 42,90 pgWHO98-TEQ/g, ben oltre il limite di 25 pg/g, stabilito dal Regolamento 565/2008/CE della Commissione del 18 giugno 2008 [Commissione europea 2008], e 1.282,00 ng NDL-PCB/g.
- 1- Cefalo ♂ [439 g, 33 cm], preso alla foce del Volturno, con concentrazioni TEQ nel muscolo largamente sotto il limite, ma con fegato che presenta una concentrazione di 22,4 pgWHO98-TEQ/g [92% DL-PCB].
- 20- Pool di 3 Anguille [83, 104, 118 g - 37, 39, 41 cm], prese alla foce del Volturno, con una concentrazione di 7,89 pgWHO98-TEQ/g di cui 88% DL-PCB [superamento dei livelli di azione].

Infine, il campione B- Pool di 4 Anguille [45 g e 33 cm] prelevate dal lago Patria, presenta una concentrazione di 5,20 pgWHO98-TEQ/g, di cui 80% DL-PCB, vicina al livello d'azione per i DL-PCB.

In tutti questi campioni, il congenere più rappresentativo è costituito dal PCB 118.

PCDD, PCDF, DL-PCB e NDL-PCB in pesci ed in sedimenti acquatici

Le concentrazioni di PCDD e PCDF rilevate nei campioni di sedimenti acquatici della Regione Campania durante la campagna 2003-2004 sono comprese tra 0,40 e 32,14 ngWHO98-TEQ/kg, mentre i DL-PCB raggiungevano un massimo di 130.210 ng/kg s.s., con un valore medio di 3.325 [APAT 2005]. I bacini più contaminati risultavano essere quelli dei Regi Lagni, del Destra Sele e del Volturno. Mentre l'80% dei campioni aveva una concentrazione inferiore a 1,5 pgWHO98-TEQ/g s.s., i sedimenti dei Regi Lagni si distinguevano per valori di gran lunga superiori. Dei 45 campioni con concentrazioni di PCDD+PCDF+DL-PCB superiori allo standard del D.M. 367/03 per i sedimenti marino-costieri, 21 provenivano dal bacino dei Lagni, 16 dal bacino del Volturno, 3 dal bacino Destra Sele, 5 da bacini minori.

I congeneri di PCDD e PCDF costituivano nel 2003-2004 la proporzione più rilevante delle concentrazioni assolute. A differenza degli altri bacini, nei Regi Lagni, bacino più contaminato, i valori di tossicità equivalente totale erano rappresentati da PCDD e PCDF solo per il 43,1% rivelando un contributo dei DL-PCB superiore alla media. Nel resto dei bacini campani, il contributo di PCDD e PCDF alla tossicità equivalente totale raggiungeva il 75%. I congeneri mediamente più diffusi erano quelli a maggior grado di clorazione (epta- e octo-clorurati) rispetto agli altri (tetra-, penta- e esa-clorurati). Come per i pesci del presente studio, anche nei sedimenti i congeneri più rilevanti comprendevano i PeCDD e PeCDF, oltre al HxCDD (soprattutto nel Bacino dei Regi Lagni). Anche nei sedimenti i DL-PCB 118, 156 e 105 erano i più rilevanti, ma il PCB 126, che nei pesci rappresenta più della metà del valore TEQ complessivo, nei sedimenti era presente con una concentrazione inferiore a 0,2% del peso secco, e non costituiva che il 21% della tossicità totale [APAT 2005].

Il Bacino dei Regi Lagni, di gran lunga il più contaminato, mostrava un accrescimento progressivo delle concentrazioni scendendo verso la foce e al tempo stesso una crescente proporzione di DL-PCB nel contributo alla tossicità totale.

Anche i risultati preliminari delle più recenti campagne di rilevamento della contaminazione nei sedimenti acquatici attestano un panorama simile a quello dei

campionamenti precedenti [cfr. *Capitolo 8, § 8.4.6*]. I risultati dei 54 campioni di sedimento analizzati hanno evidenziato che le concentrazioni di PCDD/PCDF espresse come TE sono comprese tra 0,49 e 50,38 ngWHO98-TEQ/kg, con un valore medio di 6,56. I campioni che presentano le concentrazioni più elevate provengono dai bacini idrografici dei Regi Lagni, mentre gli altri due gruppi di campioni relativi alle zone in prossimità di alcune aree ASI e ad altre aree, più o meno vaste diversamente distribuite nella regione, mostrano valori sensibilmente inferiori. Allo stesso modo anche le concentrazioni di DL-PCB presentano un'ampia distribuzione, con i valori più elevati riscontrati nei canali dei Regi Lagni e compresi tra 0,06 e 92,82 ngWHO98-TEQ/kg. ed un valore medio di 6,16, notevolmente superiori ai valori delle altre due zone prese in esame che presentano valori compresi tra 0,06 e 3,74 ngWHO98-TEQ/kg e media di circa 0,5.

Per i Regi Lagni, si registra il superamento dei valori d'intervento proposti da ICRAM in 11 campioni, e il superamento degli standard di qualità per i sedimenti di ambiente marino-costiero e di transizione [Decreto 14 aprile 2009, n. 56: MATTM, 2009] in 18 campioni. Nelle altre aree, non si registrano superamenti dei valori d'intervento, solo qualche superamento degli standard di qualità. Va tenuto conto che il bacino del Sarno non è stato incluso nei campionamenti essendo oggetto di iniziative separate da parte della Regione e del Commissario delegato.

In termini di concentrazioni analitiche, la tetracloro e pentacloro diossina, i congeneri con grado di tossicità maggiore, contribuiscono con valori di molto inferiori all'1% del totale; ragionando invece in termini di tossicità equivalente, si nota come il maggior contributo alla tossicità totale di PCDD/PCDF sia dato da PeCDF (42,5%), seguito da HxCDF (23,7%) e PeCDD (11,9%). I congeneri di DL-PCB con i valori medi totali maggiori sono il PCB 118 (2,3',4,4',5-Pentaclorobifenile) e, in subordine, i PCB 156 (2,3,3',4,4',5-Esaclorobifenile), PCB 167 (2,3',4,4',5,5'-Hesaclorobifenile) e PCB 105 (2,3,3',4,4'-Pentaclorobifenile); la somma di questi quattro composti rappresenta circa l'88% del totale dei DL-PCB.

In termini di tossicità equivalente, si nota come il maggior contributo (45,1%) alla tossicità totale dei DL-PCB è dovuto al PCB 126 (3,3',4,4',5-Pentaclorobifenile), benché esso sia presente con una concentrazione pari a 0,16% del totale e in subordine al PCB 156 (2,3,3',4,4',5-Esaclorobifenile) con il 32,5%. Sebbene il contributo percentuale medio di PCDD/PCDF e DL-PCB alla tossicità totale risulti perfettamente paritario (50%), nell'ambito dei 21 punti di campionamento si distinguono 2 gruppi di campioni: uno (campioni 246, 247, 205, 208 e 209) con valori di tossicità totale di picco e significativa prevalenza dei DL-PCB, con percentuali tra il 70 e il 55% ed uno (campioni 212, 201, 251, 203, 204) con tossicità totale più contenuta e netta prevalenza dei PCDD/PCDF con contributi tra l'87 e il 65%.

Origine dei DL-PCB

I PCDD e PCDF provengono essenzialmente da processi di combustione mentre la presenza di molti PCB è dovuta al loro utilizzo intensivo nei fluidi dielettrici impiegati nelle più svariate applicazioni (sistemi chiusi come accumulatori e/o aperti come i trasformatori, delle lampade al neon, carta carbone,...) compresi molti elettrodomestici e prodotti di uso comune. In particolare, per quanto riguarda i DL-PCB, mentre i congeneri 118 e 105 sono tipicamente presenti nelle miscele di PCB prodotte dall'industria chimica, i congeneri 126 ed il 169 forniscono chiara

evidenza di processi di combustione, non essendo praticamente mai presenti nei prodotti di sintesi [Oh e Nojiri 2009; Yoshioka *et al.*, 2003]. Ulteriori fonti di PCB sono rappresentate da residui contenuti in pesticidi utilizzati in agricoltura. La dominanza del PCB 118, seguito dal 105 e dal 156 rilevata nel presente studio e nei sedimenti acquatici prelevati durante la campagna APAT del 2003-2004, indica che l'utilizzo di miscele industriali potrebbe rappresentare un contributo rilevante alla contaminazione.

Particolarmente elevate sono le concentrazioni di PCB presenti nel barbo preso nel Volturno rappresentato in *Figura 12.9*. Questo esemplare di 1.142 g e 45 cm, è probabilmente l'individuo più anziano catturato durante la campagna. Mentre nel muscolo troviamo 167 pg NDL-PCB/g, nel fegato il valore arriva a 1.282,00 con valori TEQ per muscolo e fegato rispettivamente di 5,84 e 42,90 ai quali i DL-PCB contribuiscono per oltre il 90%.

Similitudini con studi analoghi

Durante studi recenti condotti nella Laguna di Orbetello, l'origine dei PCB rilevati in campioni di muscolo di anguilla è stata attribuita alla presenza di tracce di Aroclor 1260 [Mariottini *et al.*, 2006], una miscela commerciale prodotta in gran quantità dalla statunitense Monsanto a partire dagli anni 1930 fino al bando del prodotto nel 1977. Il profilo del campione 2-Barbo (Volturno) presenta rilevanti concentrazioni dei NDL-PCB 153, 138 e 180 (oltre che al DL-PCB 118 che raggiunge 11.857 ng/g) che sembrano indicare proprio nell'Aroclor 1260, o in un pesticida simile, l'origine di parte della contaminazione da PCB. Analogamente al DL-PCB 126, considerato il più tossico della categoria, i NDL-PCB 153 e 138 che appaiono predominanti nel Barbo, sono noti per essere causa di danni epatici e neurologici gravi [Sanchez-Alonso *et al.*, 2003, Venzina *et al.*, 2004] e per essere caratterizzati da scarsi tassi di biotrasformazione ed eliminazione [Dip *et al.*, 2003; Hoekstra *et al.*, 2003].

Complessivamente, i dati riportati nel presente studio sono molto simili anche a quelli relativi all'analisi effettuata da Peng *et al.* [2009] dei pesci catturati nei principali fiumi ed estuari dell'isola di Taiwan. Mentre i PCDD e PCDF presentavano valori (circa 2 pgWHO-TEQ/g in peso fresco) largamente al di sotto dei limiti stabiliti dalla Commissione Europea, i DL-PCB arrivavano a 14 pg/g contribuendo complessivamente al 74% del valore TEQ. Nella specie costiera locale *Nematolosa come*, i congeneri PCDD e PCDF dominanti comprendevano il 2,3,7,8 TCDF ed il 2,3,4,7,8 PeCDF, mentre per i PCB i congeneri a maggior concentrazione erano rappresentati dal 118, 105 e dal 156. Uno dei bacini maggiormente contaminati, l'Ehr-Jen, era stato interessato alcuni anni prima dall'incenerimento di materiale elettronico per il recupero di metalli, mentre altri bacini, come quello del Dahan, erano oggetto principalmente l'impatto di scarichi urbani ed industriali.

Anche in Puglia, nel corso degli ultimi anni, composti ad azione diossina-simile si sono rivelate presenti in modo preoccupante e, come in Campania, sono comparse nel latte ovino [Diletti *et al.*, 2009]. L'area più contaminata si trova a ridosso del polo industriale di Taranto. Qui, tutti i campioni di latte eccedono le norme stabilite dall'Unione europea. I congeneri PCDD, soprattutto quelli a catena lunga, risultano dominanti come concentrazioni, mentre i DL-PCB (soprattutto il 118, 156 e 105) comprendono le sostanze che più contribuiscono ai valori WHO-

TEQ. Mentre i congeneri più frequenti risultano essere gli stessi, la proporzione di PCDD/PCDF e di DL-PCB varia da una matrice ad un'altra (latte, muscolo, fegato, tessuto adiposo) sottolineando un effetto di ripartizione presumibilmente dovuto alla fisiologia degli organismi; soprattutto il fegato risulta avere un maggior contenuto di PCDD.

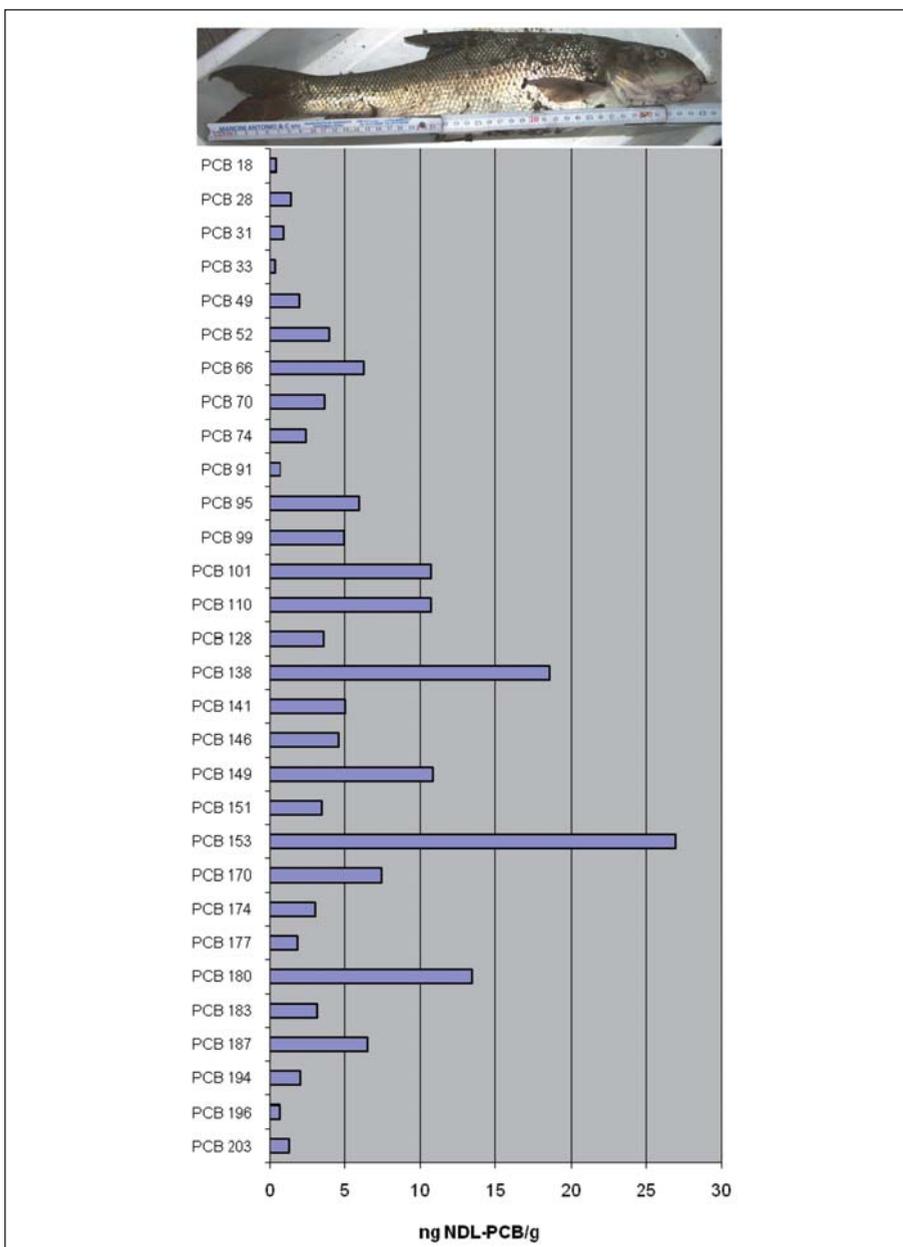


Figura 12.9: Profilo di concentrazione dei NDL-PCB presenti nel campione 2-Barbo ♀ (1142g, 45cm), catturato nel Volturno presso Sant Angelo, sopra Capua.

Accumulo di PCB nei pesci

La *Figura 12.10* (8-Anguilla presa alla foce del Sarno) illustra l'elevato contributo dato dai DL-PCB al valore TEQ totale rilevato nel presente studio. Tale caratteristica sembra essere un fattore comune a tutti gli studi dedicati all'analisi di PCDD, PCDF e DL-PCB nei pesci; il rapporto del Comitato scientifico sull'alimentazione umana dell'UE riconosce che le concentrazioni di DL-PCB nei pesci sono sistematicamente superiori di almeno 3 volte al totale delle concentrazioni degli altri contaminanti che contribuiscono alla tossicità equivalente (SCF 2000). Uno studio su pesci acquistati nei mercati olandesi riportava che il contributo dei DL-PCB al TEQ totale era 53% nelle aringhe, 83% nel tonno, e compreso tra 61 e 97% in 39 esemplari di anguilla [van Leeuwen *et al.*, 2007]. Un elevato rapporto tra DL-PCB e PCDD/PCDF è anche rilevato in recenti studi condotti sulle diossine presenti nei pesci di acque costiere [Brambilla *et al.*, 2009; Miniero *et al.*, 2010]. L'accumulo di DL-PCB rilevato nei pesci ha portato gli esperti ad ipotizzare un bioaccumulo di

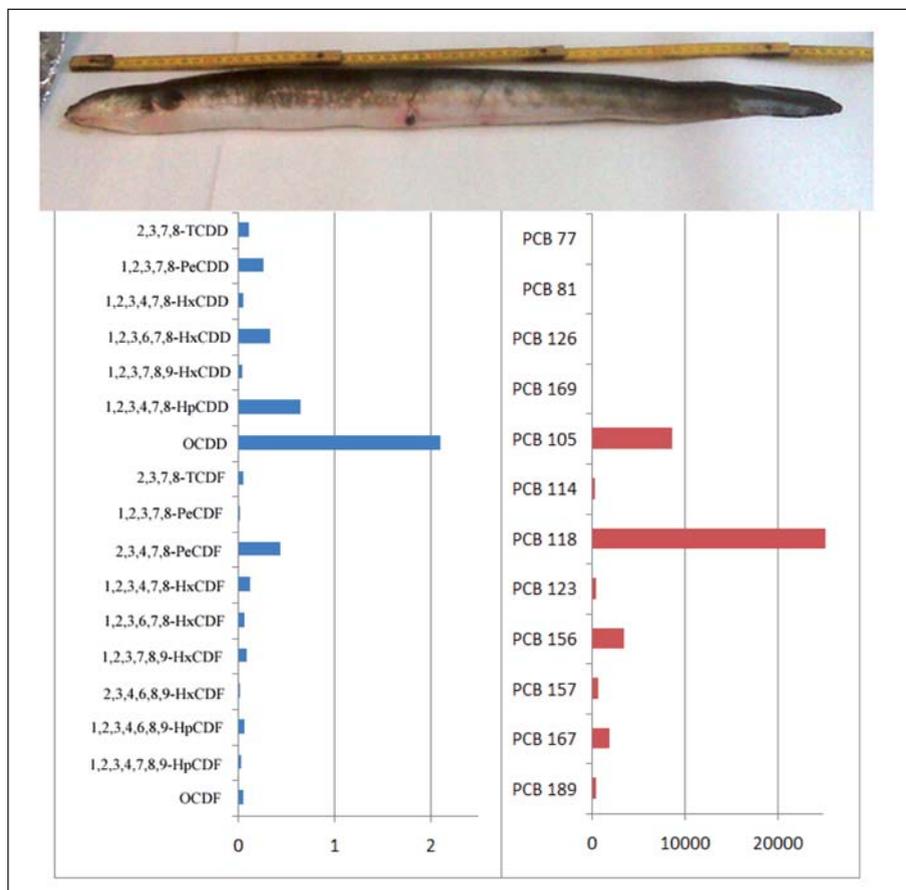


Figura 12.10: Profilo di concentrazione di DL-PCB (a sinistra) e PCDD e PCDF (a destra) espresse in pg/g(peso fresco), relative al campione 8 - Anguilla ♀, 703g, 67cm, catturata nel Sarno oltre la foce.

PCB in quantità maggiori rispetto a PCDD e PCDF [van Leeuwen *et al.*, 2002, de Vries 2002].

Nonostante le similitudini rilevate tra concentrazioni di alcuni singoli congeneri presenti nei pesci e nei sedimenti acquatici raccolti negli stessi bacini qualche anno prima, il rapporto tra PCDD+PCDF e DL-PCB risulta fortemente discordante tra le due tipologie di matrice. Le concentrazioni di PCDD e PCDF rilevate nei sedimenti [APAT 2005] e le analisi condotte nel latte, nei foraggi e nei suoli della Provincia di Caserta dove i DL-PCB non contribuiscono che 30-45% al TEQ [Neugebauer *et al.*, 2009] manifestano tutt'altro rapporto tra PCDD+PCDF e PCB che nei pesci. Le elevate concentrazioni di PCB riscontrate nei pesci sembrano pertanto dovute a processi fisiologici che influenzano modalità di accumulo differenziate a seconda del congenero. La selettività dell'accumulo potrebbe risultare amplificata durante il passaggio dei contaminanti attraverso i progressivi livelli della catena trofica.

Si potrebbe pertanto ipotizzare che i pesci possiedono una maggior capacità di metabolizzare ed eliminare PCDD e PCDF rispetto ai PCB, oppure che i PCB presentano per qualche motivo un coefficiente di biomagnificazione maggiore causato da processi di accumulo preferenziale tramite la catena trofica acquatica. Nonostante questi elementi di evidenza, studi sperimentali di media durata hanno riportato che la vita media dei PCB nelle anguille è compresa tra 1 a 4 anni [de Boer *et al.*, 1994], valore che sembra essere significativamente inferiore alle stime dell'emivita di PCDD e PCDF comunemente citate in letteratura.

Differenze di accumulo rilevate tra specie diverse

Lavori scientifici basati sulla raccolta ed analisi di un numero maggiore di campioni rispetto al nostro studio hanno mostrato che i profili di concentrazione tendono ad essere specie-specifici, in quanto specie diverse hanno tendenza ad accumulare congeneri diversi secondo le proprie affinità alimentari e gli habitat di preferenza [Abbott *et al.*, 1995]. Nello studio di van Leeuwen citato [2007], profili caratteristici sono stati messi in evidenza per le cozze, il persico-trota, l'aringa e varie specie mediterranee; analogamente Mac Donald *et al.* [1993] riportano differenze significative nell'accumulo di congeneri di PCB nella trota e nel persico americano, dovute al ruolo diverso delle due specie in seno alla catena trofica.

Le specie bentoniche come l'anguilla ed il barbo, concentrano una maggior proporzione di contaminanti probabilmente anche per la loro appartenenza a catene trofiche bentoniche a stretto contatto con i sedimenti acquatici, che a causa delle caratteristiche chimico-fisiche degli organoclorurati costituiscono importanti compartimenti di accumulo di queste sostanze nei bacini versanti. Le anguille hanno maggior propensione al bioaccumulo rispetto alle altre specie ed in particolare rispetto al cavedano e alla carpa che tendono a bioconcentrare piuttosto che bioaccumulare. Abbott *et al.*, [1995] citano alcuni studi che tendono a dimostrare che il bioaccumulo tramite la catena trofica, piuttosto che la bioconcentrazione tramite la respirazione branchiale, è responsabile in proporzione maggiore dei contaminanti accumulati nel muscolo di pesce. È dimostrato che il rapporto tra i due processi varia significativamente da specie a specie, secondo la fisiologia comportamentale, e in relazione allo stadio di sviluppo.

L'appartenenza delle specie a diversi livelli della catena trofica e l'età degli individui campionati hanno, con tutta probabilità, un'influenza determinante sulle concentrazioni rilevate. Questi effetti impediscono un confronto diretto tra bacini versanti

e mascherano impatti che potrebbero essere dovuti alla prossimità di sorgenti puntuali o al progressivo aumento della contaminazione ambientale mano a mano che ci si avvicina alla foce, come rilevato dalle analisi dei sedimenti.

Il maggior bioaccumulo manifestato dalle anguille rispetto ai cavedani [Figura 12.11] risalta nonostante la marcata variabilità individuale. Le anguille devono il loro potenziale di bioaccumulo alla loro voracità, all'elevato tasso di crescita durante i primi anni, al continuo contatto con l'habitat bentonico nel quale si concentrano sedimenti contaminati e all'elevato tenore in lipidi, necessario a questa specie per far sopravvivere l'anguilla "argentina" durante la migrazione transoceanica verso il Mar dei Sargassi. Queste caratteristiche fanno dell'anguilla un super-predatore all'apice della catena trofica fluviale ed un bioaccumulatore per eccellenza. Alle anguille si oppongono specie invasive ed opportuniste, come il cavedano, tuttora in continua espansione in tutta la penisola, che si ciba soprattutto di crostacei planctonici, insetti, vegetali e detriti organici trasportati dalla corrente, solo gli individui di maggiori dimensioni si cibano di piccoli pesci e altri vertebrati [Maitland e Campbell, 1992]. L'accumulo di contaminanti nel cavedano probabilmente è meno dipendente dal bioaccumulo tramite la catena trofica e tende a generare un profilo di contaminazione più vicino ai profili caratteristici delle matrici inerti quali la colonna d'acqua ed i sedimenti. Per questi motivi e per la sua ampia diffusione in ecosistemi acquatici di varia natura (fiumi, laghi, acque di transizione), anche il cavedano è considerato una specie interessante per il rilevamento di contaminanti organici [Lána *et al.*, 2010].

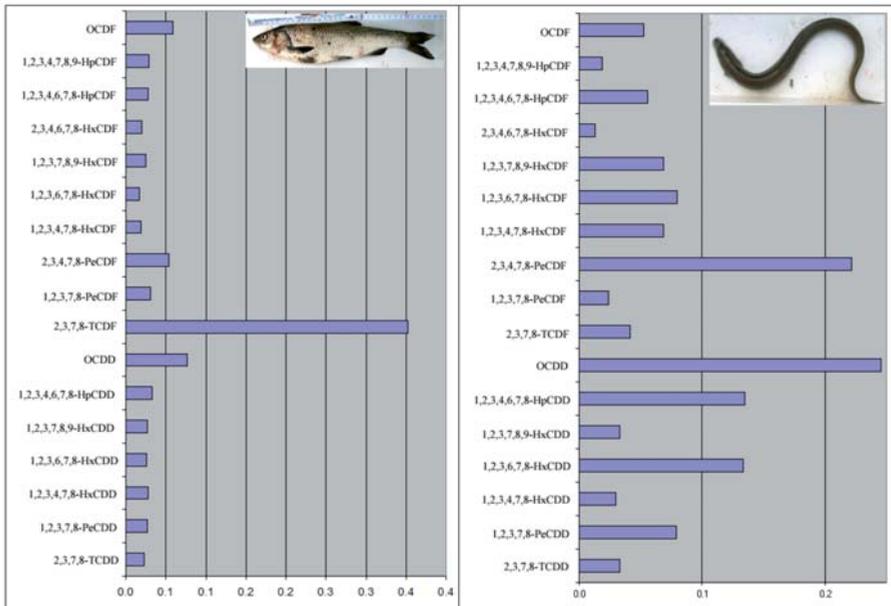


Figura 12.11: Proporzion media delle concentrazioni di PCDD e PCDF nei cavedani (a sinistra) e nelle anguille (a destra) rispetto al totale delle concentrazioni in pg/g, posto uguale a 1.

La *Figura 12.11* rappresenta il confronto tra cavedani e anguille, delle proporzioni tra vari congeneri di PCDD e PCDF rispetto alla concentrazione totale (in valore assoluto) di ciascun campione. Guardando il grafico si evince che le anguille tendono ad accumulare congeneri pesanti come l'octaclorodiossina, la 1,2,3,4,6,7,8-HpCDD, la 1,2,3,6,7,8-HxCDD, la 1,2,3,4,7,8-HxCDF, il 1,2,3,7,8,9-HxCDF e il 2,3,4,7,8-PeCDF⁵, che tipicamente si trasferiscono preferenzialmente tramite la catena trofica, rispetto ai cavedani che tendono a concentrare in proporzione maggiore il TCDF, congenere più solubile tra tutti⁶ ($P < 0,02$).

I maggiori valori TEQ registrati nel muscolo di anguilla non trovano riscontro nei dati relativi al fegato. I cavedani del Garigliano (pool 4+5, *Tabella 12.5*) presentano una concentrazione più di 10 volte superiore nel fegato rispetto al muscolo, raggiungendo 19 pgWHO98-TEQ/g, mentre le anguille dell'Ausiente, presso la foce del Garigliano, arrivano a soli pg 2,19/g. In 3 anguille su 4, il fegato contiene una concentrazione pari a 129-131% di quella contenuta nel muscolo; in uno dei campioni tuttavia il rapporto è addirittura invertito (21%). Concentrazioni nel fegato di anguilla inferiori a quelle rilevate nel muscolo sono confermate anche in altri studi [Oliveira Ribeiro *et al.*, 2008]. Durante la dissezione, il fegato di anguilla appariva pieno di acqua e meno consistente del fegato di altri pesci come barbo, carpa, cefalo e cavedano. È possibile che in termini di peso fresco, il fegato di anguilla abbia una proporzione di lipidi inferiore a quella di altri pesci.

12.6 CONCLUSIONI

I dati descritti in questo capitolo rappresentano uno dei rari resoconti sulla presenza di composti ad azione diossina-simile in pesci di acqua dolce pubblicati in Italia. I risultati mostrano uno scarso numero di superamenti dei valori normativi stabiliti dalla Commissione europea. Il numero dei superamenti si sarebbe ulteriormente ridotto se i valori fossero stati espressi utilizzando i fattori di conversione WHO05-TEF, introdotti di recente [van den Berg *et al.*, 2006] e che attribuiscono minor tossicità ai DL-PCB mono-orto sostituiti [Hoogenboom *et al.*, 2007]. Nelle anguille tale effetto sarebbe risultato più marcato a causa dell'elevato contributo di questi particolari congeneri al valore di tossicità totale, fenomeno rilevato anche in recenti studi olandesi [van Leeuwen *et al.*, 2007].

Pur essendo inferiori ai valori TEQ misurati in pesci presi al mercato in Olanda (0,9-52 pgWHO98-TEQ), le concentrazioni riportate nel presente studio, vicine al superamento dei livelli d'azione raccomandati dalla Commissione Europea, ed ancor più le concentrazioni rilevate nei sedimenti acquatici della Campania indicano un potenziale rischio di contaminazione della fauna ittica di acque interne e costiere, sia di cattura, sia di allevamento. A tale rischio fa fronte la scarsità di dati disponibili sulle concentrazioni di PCDD, PCDF e PCB nei pesci delle acque interne e costiere della Campania che non permette un confronto della contaminazione tra bacini versanti

⁵ Significatività al test di Mann-Whitney, rispettivamente: $P < 0,1$ (NS); $P < 0,02$; $P < 0,02$; $P < 0,02$; $P < 0,05$; $P < 0,02$.

⁶ Significativo al test di Mann-Whitney, $P < 0,02$.

diversi. Come confermato anche dalle analisi dei sedimenti, il Sele appare mediamente meno contaminato del Volturno e del Sarno, ma la scarsità dei dati, riferiti a specie di pesce e a classi di età diverse, non permette un confronto statisticamente affidabile della contaminazione nei pesci dei vari bacini.

È stato argomentato che le anguille possono fungere da ottimi organismi sentinella per il monitoraggio biologico delle sostanze pericolose selezionate dalla Direttiva Quadro 2000/60/CE [Belpaire *et al.*, 2008]. Purtroppo il grave stato di inquinamento organico ed industriale del Bacino del Sarno e del Bacino dei Regi Lagni nei quali si registrano i livelli di contaminazione più elevati in Campania, non permette l'utilizzo di pesci quali bioindicatori. Pertanto il mancato rilevamento di pesci altamente contaminati nelle acque interne della Campania non può essere considerato indicativo di un basso rischio di contaminazione umana da composti ad azione diossina-simile. Proprio oltre la foce del Sarno è stata catturata un'anguilla con un contenuto di DL-PCB che supera il livello d'azione stabilito dalla Raccomandazione 2006/88 con concentrazioni significative di PCB neurotossici in grado di produrre danni istologici al fegato. Questo rinvenimento non riduce la stima del contributo potenziale che il consumo di pesce cresciuto nella zona costiera antistante al Bacino del Sarno potrebbe dare al rischio sanitario delle popolazioni locali.

L'utilizzo di pesci quali indicatori della contaminazione da sostanze organiche richiede ulteriori studi per comprendere meglio i processi che determinano la selettività del bioaccumulo. I dati presentati dimostrano che mediamente i pesci concentrano più PCB che non PCDD e PCDF, rispetto alle concentrazioni rilevate nelle altre matrici analizzate in Campania e soprattutto nei sedimenti acquatici, nei suoli, nei foraggi e nel latte. Inoltre, appare evidente che esistono differenze rilevanti nell'accumulo di determinati congeneri a seconda della specie considerata. L'importanza relativa del rapporto tra bioaccumulo e bioconcentrazione nelle varie specie, potrebbe fornire una spiegazione.

Nonostante queste incertezze, l'analisi di composti diossina-simili (PCDD/PCDF, DL-PCB) nei pesci resta uno dei metodi più diretti per misurare l'accumulo di contaminanti nei bacini versanti e il potenziale rischio sanitario che ne deriva. Da un lato i pesci sono in grado di accumulare concentrazioni di contaminanti non rilevabili nella colonna d'acqua, dall'altro essi rivelano la porzione biodisponibile della contaminazione presente nell'ecosistema. Inoltre una forte dominanza dei DL-PCB 118, 156 e 105 risulta confermata sia nei sedimenti che nei pesci. Per questi congeneri non si registra una differenza significativa tra specie diverse. Invece, i PCDD/PCDF sembrano accumularsi con processi differenziati secondo le specie considerate. Il cavedano evidenzia una forte selettività per il congenero in assoluto più solubile: il TCDF estratto dalla colonna d'acqua, mentre l'anguilla presenta un profilo più simile a quello riscontrato nei sedimenti acquatici con presenza di PeCDF, HxCDD e in particolare OCDD. L'analisi dei sedimenti dovrebbe riflettere più direttamente la natura della sorgenti di contaminazione, ma in realtà le quantità rilevate nei sedimenti sono fortemente variabili a seconda dei processi che influenzano la deposizione degli stessi, e delle condizioni idrologiche precedenti il momento del campionamento.

Il Comitato scientifico sull'alimentazione umana della Commissione Europea ha pubblicato un rapporto sui rischi connessi alla presenza di PCDD, PCDF e DL-PCB nel cibo [SCF 2000] concludendo che il quantitativo tollerabile di 2,3,7,8-TCDD (TEF

= 1] che può essere ingerito settimanalmente senza comportare rischi rilevanti non deve superare i 14 pg per kg di peso corporeo. Il consumo di pesce, e soprattutto di anguille contaminate, costituisce uno dei meccanismi più rilevanti di trasferimento di tali contaminanti e può essere dannoso per l'uomo. I dati illustrati nel presente studio non possono essere messi in relazione diretta con l'esposizione umana alle diossine tramite il consumo di pesce a causa delle abitudini alimentari della popolazione campana che tende a prediligere il pesce di acque costiere rispetto a quello di acqua dolce. Un'eccezione rilevante è costituita dal capitone e dal cefalo, molto apprezzati in tutta la regione. Inoltre, recenti flussi migratori di popolazioni provenienti dall'Europa orientale e dall'Africa settentrionale stanno facendo crescere nella regione una comunità locale per la quale anche la carpa, il siluro, ed altre specie costituiscono un cibo culturalmente affine e a buon mercato, consumato regolarmente.

Pertanto sarebbe opportuno intensificare i controlli al fine di verificare la presenza di composti ad azione diossina-simile nei pesci delle acque interne e costiere, da estendere anche ai molluschi. L'entità della contaminazione dei sedimenti dei Regi Lagni e del Sarno, che non è stato possibile caratterizzare durante il presente studio per la mancanza di pesci in grado di sopravvivere in quei bacini, è fonte di allarme per la qualità degli ecosistemi costieri e delle attività economiche locali, come la piccola pesca e l'allevamento di frutti di mare, che dipendono fortemente dalla qualità dell'ambiente.

Per ridurre i costi di analisi si potrebbero utilizzare dei *proxy*, quali i PCB indicatori, o svilupparne di specifici sull'esempio di studi francesi [Cariou *et al.*, 2009]. La riduzione dei costi di analisi può avere un ruolo fondamentale nella capacità di intervenire rapidamente in caso di allarme.

Per quanto riguarda la significatività dei valori limite, l'analisi della distribuzione delle concentrazioni residue di TCDD di non-effetto e di scarso effetto (NOER e LOER) selezionate tra dati pubblicati in riviste accreditate, a seguito di esperimenti tossicologici condotti in laboratorio, ha permesso di stabilire che concentrazioni comprese tra 0,057 e 0,699 ngWHO-TEQ/g_(lipidi) dovrebbero poter garantire la sopravvivenza del 99-90% delle specie [Steevens *et al.*, 2005]. In termini di concentrazioni nel tessuto muscolare questi valori corrispondono all'incirca a 0,014-0,175 ngWHO-TEQ/g_(peso fresco) nelle anguille (considerando un rapporto tra lipidi e tessuti muscolare di 1:4), meno in altre specie nelle quali il tenore di lipidi nel tessuto muscolare può scendere anche al di sotto del 5%, secondo lo stadio di sviluppo. Da queste considerazioni, traspare che i limiti proposti dalla Commissione europea, introdotti per regolamentare il commercio e tutelare la salute umana [Commissione europea 2006c], non sarebbero cautelativi rispetto alla sopravvivenza dei pesci e lo sarebbero ancor meno per quanto riguarda le anguille. In un numero crescente di regioni del globo le anguille seguono una tendenza generalizzata che le ha portate in pochi anni a scendere sotto il 10% dei popolamenti abituali; in molti paesi sono ormai considerate "specie a rischio". È verosimile che anche concentrazioni inferiori ai livelli di intervento stabiliti dalla Commissione Europea per PCDD, PCDF e PCB abbiano contribuito significativamente al collasso delle popolazioni [Palstra *et al.*, 2006].

RINGRAZIAMENTI

L'Unità operativa dell'Istituto Superiore di Sanità ha seguito la preparazione e l'analisi dei campioni. Si ringrazia il Reparto di Chimica Tossicologica dell'Istituto Superiore di Sanità diretto dalla Dr.ssa E. De Felip.

Nulla sarebbe stato possibile senza la perizia del maestro pescatore Giovanni Crispi che ha assistito Nic e Amilcare durante i campionamenti.

BIBLIOGRAFIA

- ABBOTT J.D., HINTON S.W., BORTON D.L. [1995] Pilot scale validation of the river/fish bioaccumulation modeling program for nonpolar hydrophobic organic compounds using the model compounds 2,3,7,8-TCDD and 2,3,7,8-TCDF. *Environmental Toxicology and Chemistry* 14 (11):1999-2012.
- APAT [2005] Emergenza diossina nel territorio della Regione Campania: Interventi ed attività specialistiche. Rapporto preliminare sulla matrice sedimenti. Agenzia per la protezione dell'ambiente. Roma.
- APAT [2007] Emergenza diossina nel territorio della Regione Campania: Interventi ed attività specialistiche - Diossine, furani e DL-PCB in Campania, inquadramento spaziale e temporale. Agenzia per la protezione dell'ambiente. Roma.
- BELPAIRE C., GOEMANS G., GEERAERTS C., QUATAERT P. AND PARMENTIER K. [2008]. Pollution fingerprints in eels as models for the chemical status of rivers. *ICES Journal of Marine Science: Journal du Conseil* 65(8):1483-1491.
- BRAMBILLA G., ABATE V., DAVOLI E., DE FILIPPIS S.P., DE LUCA S., DELLATTE E., FANELLI R., FATTORE E., FOCHI I., FULGENZI AR, IACOVELLA N., IAMICELI AL, LUCCHETTI D., MELOTTI P., MINIERO R., MORET I., PIGNATTA S., RONCARATI A., TRIBONI P., UBALDI A., ZAMBON S., AND DI DOMENICO A. [2009] Occurrence of persistent organic pollutants in wild and farmed Italian fish in the Mediterranean Sea. *Organohalogen Compounds* 71:1070-1074.
- CARIOU R., MARCHAND P., VÉNISSEAU A., BROSSEAUD A., BERTRAND D., QANNARI EL MOSTAFA, ANTIGNAC J-P, E LE BIZEC B. [2009] Prediction of the PCDD/F, DL-PCB, and total 2005-WHO-TEQ values on the basis of six congener concentrations in fish: toward a new screening strategy for the control? Contributo al 29esimo *Congresso Internazionale sui contaminanti organici alogenati persistenti* (Dioxin 2009) svoltosi dal 23 al 28 agosto 2009 a Pechino.
- COMMISSIONE EUROPEA [2006a] Raccomandazione 2006/794/CE della Commissione del 16 novembre 2006 sul monitoraggio dei livelli di base di diossine, PCB diossina-simili e PCB non diossina-simili nelle derrate alimentari. *Gazzetta ufficiale dell'Unione europea* del 22.12.2006. L 322/24-31.
- COMMISSIONE EUROPEA [2006b] Raccomandazione 2006/88/CE della Commissione del 6 febbraio 2006 relativa alla riduzione della presenza di diossine, furani e PCB nei mangimi e negli alimenti. *Gazzetta ufficiale dell'Unione europea* del 14.2.2006. L42:26-28.
- COMMISSIONE EUROPEA [2006c] Regolamento n. 1881/2006 della Commissione del 19 dicembre 2006 che definisce i tenori massimi di alcuni contaminanti nei prodotti alimentari. *Gazzetta ufficiale dell'Unione europea* del 20.12.2006. L 364:5-24.

- COMMISSIONE EUROPEA [2008] Regolamento 565/2008/CE della commissione del 18 giugno 2008 recante modifica del regolamento (CE) n. 1881/2006, che definisce i tenori massimi di alcuni contaminanti nei prodotti alimentari, per quanto riguarda la definizione del tenore massimo di diossine e PCB nel fegato di pesce. *Gazzetta ufficiale dell'Unione europea* del 19.6.2008. L 160/20-21.
- DE BOER J., VAN DER VALK F., KERKHOFF M.A.T. HAGEL P. [1994] 8-year study on the elimination of PCBs and other organochlorine compounds from eel (*Anguilla anguilla*) under natural conditions. *Environmental Science and Technology* 28(13):2241-2248.
- DECRETO LEGISLATIVO 3 aprile 2006, n. 152: "Norme in materia ambientale" G.U. 88 del 14 aprile 2006- Supplemento Ordinario n. 96.
- DILETTI G., RIPANI A., CECI R., DE BENEDICTIS A., SCORTICHINI G. [2000] PCDD/PCDF levels in farmed eels at different stages of growth. EMV - Dioxin & Dioxin-like Compounds - *Feed & Food*.
- DILETTI G., CECI R., CONTE A., DE BENEDICTIS A., MIGLIORATI G., SCORTICHINI G. [2000] Milk contamination from dioxins in Italy: source identification and intervention strategies. *The Fate of Persistent Organic Pollutants in the Environment*. Proceedings of the NATO Advanced Research Workshop on The Fate of Persistent Organic Pollutants in the Environment (E. Mehmetli & B. Koumanova eds.). Istanbul, Turkey, 25-27 April 2007. Springer, 2008, 301- 314 (NATO Science for Peace and Security Series C: Environmental Security).
- DILETTI G., CECI R., SCORTICHINI, G., MIGLIORATI G. [2009] Dioxin levels in livestock and grassland near a large industrial area in Taranto (Italy). Contributo al 29esimo *Congresso Internazionale sui contaminanti organici alogenati persistenti* (Dioxin 2009) svoltosi dal 23 al 28 agosto 2009 a Pechino.
- DIP, R., HEGGLIN, D., DEPLAZES, P., DAFFLON, O., KOCH, H., NAEGELI, H. [2003] Age- and sex-dependent distribution of persistent organochlorine pollutants in urban foxes. *Environmental Health Perspectives* 111:1608-1612.
- EUROPEAN FOOD SAFETY AUTHORITY [2010] Results of the monitoring of dioxin levels in food and feed. *Efsa Journal* 8 (3): 1385.
- HOEKSTRA, P.F., O'HARA, T.M., KARLSSON, H., SOLOMON, K.R., MUIR, D.C.G. [2003] Enantiomer-specific biomagnification of alpha-hexachlorocyclohexane and selected chiral chlordane-related compounds within an arctic marine foodweb. *Environmental Toxicology and Chemistry* 22:2482-2491.
- HOOGENBOOM L.A.P., KOTTERMAN M.J.J., HOEK-VAN NIEUWENHUIZEN M., VAN DER LEE M.K., TRAAG W.A. [2007] *Onderzoek naar dioxins, dioxinachtige PCBs en indicator-PCBs in paling uit Nederlandse binnengewateren*. RIKILT Report n.3/2007, 16 pagine.
- ISOSSARI, P., HALLIKAINEN, A., KIVIRANTA, H., VUORINEN, P.J., PARMANNE, R., KOINISTENEN, J., VARTIAINEN, T., [2006]. Polychlorinated dibenzo-p-dioxins, dibenzofurans, biphenyls, naphthalenes and polybrominated diphenyl ethers in the edible fish caught from the Baltic Sea and lakes in Finland. *Environmental Pollution* 141, 213-225.
- LÁNA, R., VÁVROVÁ, M., NAVRÁTIL S., BRABENCOVÁ E., VEČEREK V. [2010] Organochlorine pollutants in Chub, *Leuciscus cephalus*, from the Svatka River, Czech Republic. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*. (In stampa, pubblicato on-line il 13 maggio 2010).

- MARIOTTINI M, CORSI I, FOCARDI S. [2006]. PCB levels in European eel (*Anguilla anguilla*) from two coastal lagoons of the Mediterranean. *Environmental Monitoring and Assessment* 117(1-3):519-28.
- MACDONALD C.R., METCALFE C.D., BALCH G.C., METCALFE T.L. [1993] Distribution of PCB congeners in seven lake systems: interactions between sediment and food-web transport. *Environmental Toxicology and Chemistry* 12:1991-2003.
- MAITLAND, P.S. E CAMPBELL R.N. [1992] *Freshwater fishes of the British Isles*. HarperCollins Publishers, London. 368 p.
- MATTM (2009) Decreto 14 aprile 2009, n. 56 del Ministero dell'Ambiente e della Tutela del Territorio e del Mare. Regolamento recante «Criteri tecnici per il monitoraggio dei corpi idrici e l'identificazione delle condizioni di riferimento per la modifica delle norme tecniche del decreto legislativo 3 aprile 2006, n. 152, recante Norme in materia ambientale, predisposto ai sensi dell'articolo 75, comma 3, del decreto legislativo medesimo». *Gazzetta Ufficiale della Repubblica Italiana* n. 124 del 30-5-2009 - *Suppl. Ordinario* n.83.
- NEUGEBAUER F., ESPOSITO M., OPEL M., PAEPKE O., GALLO P., CAVALLO S., COLARUSSO G., D'AMBROSIO R., SARNELLI P., BALDI L., IOVANE G., SERPE L. [2009] The Italian buffalo milk case - results and discussion of PCDD/F and DL-PCB analysis in milk, feeding stuff and soil samples from Campania, Italy. *Organohalogen Compounds* 71:1220-1225.
- OH K., E NOJIRI K. [2009] Atmospheric deposition fluxes of dioxins at an industrial site and a rural site in Japan. Contributo al 29esimo Congresso Internazionale sui *Contaminanti organici alogenati persistenti* (Dioxin 2009) svoltosi dal 23 al 28 agosto 2009 a Pechino.
- OLIVEIRA RIBEIRO C.A., VOLLAIRE Y., COULET E., ROCHE H. [2008] Bioaccumulation of polychlorinated biphenyls in the eel (*Anguilla anguilla*) at the Camargue Nature Reserve e France. *Environmental Pollution* 153 (2008):424-431.
- PALSTRA A., VAN GINNEKEN V., MURK A., VAN DEN THILLART G. [2006] Are dioxin-like contaminants responsible for the eel (*Anguilla anguilla*) drama? *Naturwissenschaften* 93 (3).
- SANCHEZ-ALONSO, J., LOPEZ-APARICIO, P., RECIO, M., PEREZ-ALBARSANZ, M. [2003]. Apoptosis-mediated neurotoxic potential of a planar (PCB 77) and a nonplanar (PCB 153) polychlorinated biphenyl congeners in neuronal cell cultures. *Toxicology Letters* 144, 337e349.
- PENG J. H., WU C. P., LEE T. Y., CHEN Y. W., LIN Y. Y., HSU Y. C., TSAI C. L., WENG Y. M. [2009] Levels of PCDDs, PCDFs, dioxin-like PCBs, and PBDEs in fish samples from rivers and estuaries in Taiwan. Contributo al 29esimo Congresso Internazionale sui *Contaminanti organici alogenati persistenti* (Dioxin 2009) svoltosi dal 23 al 28 agosto 2009 a Pechino.
- SCF [2000] *Opinion of the SCF on the Risk Assessment of Dioxins and Dioxin-like PCBs in Food*. European Commission, Health & Consumer Protection Directorate-General. SCF/CS/CNTM/DIOXIN/8. 141 pagine.
- STEEVENS J., REISS M. E PAWLISZ` A.V. [2005] A Methodology for Deriving Tissue Residue Benchmarks for Aquatic Biota: A Case Study for Fish Exposed to 2,3,7,8-Tetrachlorodibenzo-p-Dioxin and Equivalents. *Integrated Environmental Assessment and Management* 1(2):142-151.
- U.S. EPA [1994] *Method 1613 Rev. B: Tetra through octa-chlorinated dioxins and furans by isotope dilution HRGC/HRMS*. United States Environmental Protection Agency.

- VAN DEN BERG M., BIRNBAUM L.S., BOSVELD A.T.C., BRUNSTRÖM B., COOK P., FEELEY M., GIESY J.P., HANBERG A., HASEGAWA R., KENNEDY S.W., KUBIAK T., LARSEN J.C., VAN LEEUWEN F.X.R., DJIEN LIEM A.K., NOLT C., PETERSON R.E., POELLINGER L., SAFE S., SCHRENK D., TILLITT D., TYSKLIND M., YOUNES M., WÆRN F. E ZACHAREWSKI T. [1998] Toxic Equivalency Factors (TEFs) for PCBs, PCDDs, PCDFs for Humans and Wildlife. *Environmental Health Perspectives* 106(12) 775-792.
- VAN DEN BERG M., BIRNBAUM L.S., 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., AND 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: 223-241.
- VAN LEEUWEN C., TRAAG W.A., HOOGENBOOM L.A.P., DE BOER J. [2002] *Dioxins furans and dioxin-like PCBs in wild, farmed, imported and smoked eel from the Netherlands*. RIVO Rapport C034/02.
- VAN LEEUWEN S.P., LEONARDS P.E., TRAAG W.A., HOOGENBOOM L.A., DE BOER J. [2007] Polychlorinated dibenzo-p-dioxins, dibenzofurans and biphenyls in fish from the Netherlands: concentrations, profiles and comparison with DR CALUX bioassay results. *Analytical and Bioanalytical Chemistry* 389(1):321-333.
- VEZINA, C.M., WALKER, N.J., OLSON, J.R., [2004]. Subchronic Exposure to TCDD, PeCDF, PCB126, and PCB153: Effect on Hepatic Gene Expression. *Environmental Health Perspective* 112:1636-1644.
- YOSHIOKA H., SASAKI Y., TSUKUI T., IIMURA F., SASAKI H. [2003] *Annual Report of the Tokyo Metropolitan Research Institute for Environmental Protection* 44. Citato in Oh e Nojiri [2009].



PRODOTTI VEGETALI

T. FORTE

ISPRA - Dipartimento Tutela delle Acque Interne e Marine

13.1 CAMPIONAMENTO DI PRODOTTI VEGETALI SUL TERRITORIO DELLA REGIONE CAMPANIA

La seconda fase del progetto (2008-2010) “Emergenza diossina nella Regione Campania” ha esteso il monitoraggio ambientale anche ai prodotti vegetali. I risultati sono discussi in questo capitolo che è strutturato in due parti:

- il campionamento dei prodotti vegetali effettuato nelle province di Napoli, Benevento, Salerno e Caserta [§ 13.1]
- il campionamento dei prodotti vegetali effettuato nel comune di Acerra [§ 13.2].

Il piano di campionamento dei prodotti vegetali, che ha interessato le province di Napoli, Salerno, Benevento e Caserta, ha previsto il prelievo di n. 47 campioni di vegetali e altrettanti campioni di suolo, prelevati in duplicato per la determinazione analitica delle concentrazioni di PCDD, PCDF e DL-PCB.

Le attività di prelievo dei campioni sono state realizzate nei mesi di Settembre-Ottobre 2008, mentre le analisi chimiche sono state effettuate successivamente al periodo relativo ai campionamenti.

I campioni di vegetali sono stati prelevati, su indicazione degli addetti di settore, presso i produttori locali in condizioni naturali (campo di coltura) scegliendo esclusivamente i prodotti di tipo stagionale ed evitando le giornate di pioggia.

I prodotti vegetali stagionali interessati al campionamento sono elencati di seguito:

- zucchine;
- zucche;
- melanzane;
- pomodori;

Le aree oggetto di campionamento sono aree a vocazione ortiva e agricola.

La cartografia [Figura 13.1] presentata di seguito, riporta la georeferenziazione dei campionamenti effettuati sull'intero territorio della Regione Campania.

13.1.1 METODICHE DI CAMPIONAMENTO DEI PRODOTTI VEGETALI

I campioni di prodotti vegetali e suolo sono stati prelevati utilizzando attrezzi in acciaio inossidabile preventivamente lavati con acqua distillata ed asciugati con panno carta monouso, operazione eseguita in loco prima e dopo ogni campionamento, nonchè manipolati utilizzando guanti monouso.

I campioni di prodotto agricolo sono stati ripuliti attentamente da eventuali corpi estranei presenti, quali sassi, radici, rami, insetti, terriccio adeso, ecc., **senza essere sottoposti a specifico lavaggio**. Dopo la fase di pulizia sono stati inseriti all'interno di sacchetti PE ad uso alimentare, utilizzando guanti monouso onde evitare qualunque fonte di “cross contamination” ed etichettati secondo i codici parlanti univoci definiti in fase di pianificazione delle attività del progetto.

Per ogni campione di prodotto agricolo vegetale sono state prelevate due aliquote di almeno 1,5 kg.

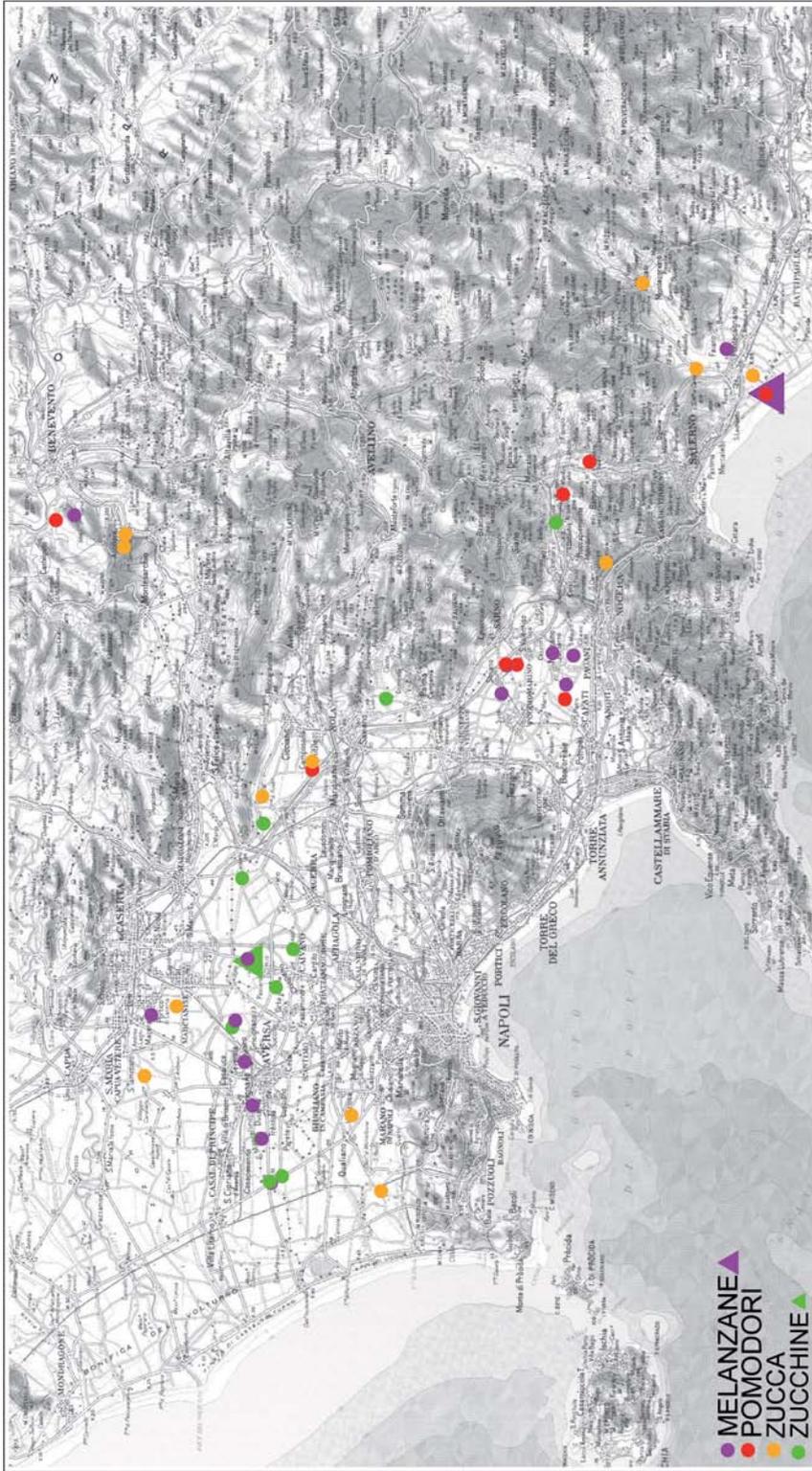


Figura 13.1: Georeferenziazione dei campioni effettuati sull'intero territorio della Regione Campania

13.1.2 MATRICE SUOLO

I campioni di suolo sono stati prelevati in corrispondenza di ciascuna area individuata per il prelievo dei campioni di prodotto vegetale. La profondità del prelievo, realizzato mediante carotiere a mano, ha interessato i primi 30 - 40 cm di suolo. Ciascun campione è stato confezionato in contenitori idonei per alimenti, in vetro o in PE a seconda della tipologia di prodotto, chiusi ed opportunamente etichettati. Prima della chiusura del contenitore in vetro, è stato interposto tra vaso e coperchio un film di alluminio per evitare il contatto tra il campione e la guarnizione del coperchio.

Per ogni campione di suolo prelevato sono state formate due aliquote di circa 1 kg ciascuna.

Successivamente, i campioni raccolti sono stati ulteriormente imbustati in sacchetti di plastica di polietilene di colore nero per preservarne la conservazione in caso di rottura accidentale dei contenitori e per proteggerli dai raggi solari. Inoltre, gli stessi sono stati conservati in contenitori refrigerati (+4 °C) fino al conferimento giornaliero in laboratorio.

13.1.3 IDENTIFICATIVO DEI CAMPIONI

Ciascun punto di prelievo è stato georeferenziato con GPS. In particolare per quanto concerne i vegetali il punto di prelievo rappresentativo della partita è il centro dell'area della partita stessa. Mentre per i suoli il centro del "poligono quadrangolare di circa 1 mq" è rappresentativo del campionamento del suolo.

Per entrambi i prelievi è stata effettuata la ripresa fotografica singola del campione e dell'area di prelievo, con indicazione dei punti mediante appositi segnali.

I campioni sono stati contrassegnati con la seguente sigla:

APAT/NA/AC/KKK/AG/XXX/AX/YYY

APAT:	Committente;
NA:	Sigla della Provincia (Napoli);
AC:	Sigla del Comune (Acerra);
SUQ/VEG:	Tipologia di substrato (suolo);
AG:	Uso del suolo (agricolo);
XXX:	Numero progressivo del campione (predefinito in fase di programmazione lavori);
AX:	Tipologia area omogenea A1, A2, A3.
YYY:	Tipologia vegetale: VFS vegetale non a foglia larga, VFL vegetale foglia larga, VAO vegetale da albero, SFS vegetale non a foglia larga proveniente da serre, SFS vegetale a foglia larga proveniente da serre.

EMERGENZA DIOSSINA NELLA REGIONE CAMPANIA Progetto di campionamento prodotti agricoli Scheda di Campionamento PRODOTTI VEGETALI

SCV-R.1	DATA [24][09][08]	H [10][30]																		
ID CAMPIONE (PARTITA)	<table border="1" style="margin: auto;"> <tr> <td>APAT</td><td>N</td><td>A</td><td>A</td><td>C</td><td>V</td><td>E</td><td>G</td><td>A</td><td>G</td><td>0</td><td>4</td><td>3</td><td>A</td><td>1</td><td>V</td><td>F</td><td>S</td> </tr> </table>		APAT	N	A	A	C	V	E	G	A	G	0	4	3	A	1	V	F	S
APAT	N	A	A	C	V	E	G	A	G	0	4	3	A	1	V	F	S			
TOPONIMO	Acerra – Gaudello																			
<table border="1" style="width: 100%;"> <tr> <th>COORDINATE UTM33 Datum WGS84</th> <th>Quota (m.s.l.m.m.)</th> <th>Latitudine Nord</th> <th>Longitudine Est</th> </tr> <tr> <td></td> <td>35</td> <td>450868</td> <td>4536235</td> </tr> </table>	COORDINATE UTM33 Datum WGS84	Quota (m.s.l.m.m.)	Latitudine Nord	Longitudine Est		35	450868	4536235												
COORDINATE UTM33 Datum WGS84	Quota (m.s.l.m.m.)	Latitudine Nord	Longitudine Est																	
	35	450868	4536235																	
Indicare le coordinate del baricentro della partita individuata																				
TIPOLOGIA VEGETALE	Zucca	SIGLA ZC																		
Es.: MELA=:ME; PERA=:PE; CAVOLI=:CV; CARCIOFI=:CA; ARANCE=:AR; ECC																				
NR CAMPIONI ELEMENTARI TOTALI PRELEVATI	1																			
ID CAMPIONI ELEMENTARI PRELEVATI/QUANTITA':																				
<table border="1" style="width: 100%;"> <thead> <tr> <th>ID</th> <th>A</th> <th>QUANTITA'</th> <th>N°</th> <th>Peso (g) (*)</th> <th>note</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td></td> <td></td> <td></td> <td>1</td> <td>8200.8</td> <td></td> </tr> <tr> <td>ID</td> <td></td> <td></td> <td></td> <td></td> <td></td> </tr> </tbody> </table>			ID	A	QUANTITA'	N°	Peso (g) (*)	note				1	8200.8		ID					
ID	A	QUANTITA'	N°	Peso (g) (*)	note															
			1	8200.8																
ID																				
(*) MISURA DA ESEGUIRE IN LABORATORIO (non meno di 1500-2000 g / campione)																				
NOTE	Alla presenza del tecnico I.S.P.R.A.																			
<hr/> <hr/> <hr/>																				

Figura 13.2: Scheda di campionamento di prodotti vegetali

13.1.4 DATA BASE

Per ciascuna stazione di campionamento, sulla scheda di campionamento sono state registrate le seguenti informazioni:

- identificativo del campione;
- data e ora del prelievo;
- georeferenziazione;
- riferimenti di eventuali toponimi (es. via Roma, km ..., ecc.);
- descrizione fisica del campione (colore, granulometria, evidenze di contaminazione);
- presenza nei pressi dell'unità di campionamento di potenziali sorgenti di contaminazione (strade, camini industriali, abbandoni di rifiuti ecc.);
- foto della unità con indicazione dei punti di prelievo;
- sigla da aggiungere alle eventuali aliquote con granulometria superiore ai 2 cm.

I dati rilevanti della scheda di campionamento, così come i dati analitici saranno riportati su un data base che verrà aggiornato periodicamente in funzione dello stato avanzamento.

Tutte le operazioni svolte in campo, sono state eseguite dal Laboratorio SGS ITALIA SPA-Environmental Services alla presenza dei tecnici APAT della Struttura Tecnico Operativa per la Regione Campania.

13.1.5 METODICHE ANALITICHE

Sui 50 campioni di prodotti vegetali sono state eseguite analisi chimiche volte a determinare i seguenti parametri: PCDD, PCDF, DL-PCB.

Nel riquadro sono riportati i riferimenti normativi dei metodi utilizzati per l'analisi dei prodotti vegetali.

PCDD, PCDF	Vegetali e foraggi	ECO/AV/IAC/007 GC-HRMS; basato su Metodo EPA 8290 e secondo la direttiva 2002/70/EC (26.07.2002)
DL-PCB	Vegetali e foraggi	ECO/AV/IAC/017 GC-HRMS; GC-HRMS; basati su Metodo 1668

13.1.6 INQUADRAMENTO NORMATIVO

La strategia sui microinquinanti organici persistenti (PCDD/PCDF, DL-PCB) prevede un approccio integrato alla legislazione in materia di mangimi e alimenti al fine di ridurre la presenza di PCDD/PCDF e DL-PCB nella catena alimentare. Tale approccio integrato si basa su tre elementi fondamentali:

1. la fissazione di **valori massimi** (maximum levels) rigorosi ma attuabili, nei mangimi e negli alimenti sulla base dei risultati ottenuti nella riduzione della presenza di diossine e PCB nell'ambiente;
2. la fissazione di **livelli d'azione** (action levels) destinati a rappresentare un segnale di avvertimento, attivando l'intervento delle autorità competenti in presenza di concentrazioni nettamente superiori al livello di base nei mangimi o negli alimenti;
3. la fissazione di **livelli obiettivo** (target levels) per riportare gradualmente i livelli di esposizione di gran parte della popolazione europea entro i limiti raccomandati dal Comitato Scientifico dell'Alimentazione Umana (CSAU).

Per quanto attiene alla normativa di riferimento per i prodotti vegetali, il riferimento per la discussione dei risultati è la **Raccomandazione (2006/88/CE)** "relativa alla riduzione della presenza di diossine, furani e PCB nei mangimi e negli alimenti".

Tale Raccomandazione introduce il concetto dei **livelli d'azione** e successivamente livelli obiettivo per i mangimi e gli alimenti anche per i PCB diossina-simili (che la precedente normativa non aveva preso in considerazione) poiché attualmente si dispone di un maggior numero di dati sulla presenza di DL-PCB nei mangimi e negli alimenti.

Già la Raccomandazione 2002/201/CE “relativa alla riduzione della presenza di diossine, furani e PCB nei mangimi e negli alimenti” (abrogata a decorrere dal 14 novembre 2006) aveva stabilito livelli d’azione per le diossine, al fine di stimolare un approccio proattivo volto a ridurre la presenza di diossine e DL-PCB negli alimenti e nei mangimi.

Tali livelli d’azione sono uno strumento ad uso delle autorità competenti e degli operatori per evidenziare i casi in cui è opportuno individuare le fonti di contaminazione e prendere provvedimenti per la loro riduzione od eliminazione. Poiché le fonti di diossina e di DL-PCB sono diverse, è opportuno determinare livelli d’azione distinti per le diossine da un lato e i e i DL-PCB dall’altro.

Nell’Allegato I alla Raccomandazione 2006/88/CE della Commissione del 6 febbraio 2006, per gli ortofrutti e cereali, i livelli d’azione sono stabiliti pari a 0.4 ng/kg per PCDD e PCDF e 0,2 ng/kg per DL-PCB in relazione ai valori riscontrati di *upper bound* [Tabella 13.1].

Tabella 13.1: Livelli d’azione per prodotti ortofruitticoli [All.1 Raccomandazione 2006/88/CE]

Alimento	Livelli d’azione per diossine+furani (WHO98-TEQ) ⁽¹⁾	Livello d’azione per PCB diossina simili (WHO98-TEQ) ⁽¹⁾
Ortofrutticoli e cereali	0,4 ng/kg di prodotto	0,2 ng/kg di prodotto

[1] Concentrazioni upper bound: le concentrazioni upper bound vengono calcolate ipotizzando che tutti i valori dei vari congeneri inferiori al limite di quantificazione siano pari al limite di quantificazione.

13.1.7 DISCUSSIONE DEI RISULTATI

PCDD, PCDF e DL-PCB nei prodotti vegetali

La *Tabella 13.2* riporta i risultati della campagna di monitoraggio dei PCDD, PCDF e DL-PCB in 47 prodotti vegetali. Per completezza di esposizione, la tabella riporta i dati ottenuti applicando le stime lowerbound (non detect= 0); medium-bound (non detect = LOQ/2) ed upperbound (non detect = LOQ).

I risultati del data set analizzato, non hanno evidenziato valori prossimi o superiori ai livelli d’azione introdotti dalla Raccomandazione 2006/88/CE, relativa alla riduzione della presenza di diossine, furani e PCB nei mangimi e negli alimenti.

E’ opportuno sottolineare che i livelli d’azione utilizzati per questo confronto sono riferiti al vegetale lavato e sbucciato, mentre i dati discussi in *Tabella 13.2* sono relativi al vegetale tal quale.

La conformità dei campioni realizzati è quindi da considerarsi indicativa di una situazione accettabile per i PCDD, PCDF e DL-PCB anche alla luce di queste considerazioni.

Tabella 13.2: Risultati analitici di PCDD, PCDF e DL-PCB per alcune tipologie di prodotti vegetali della Regione Campania

Codice Campione	Matrice Vegetali	PCDD/PCDF (WHO98-TEQ) ng/kg s.s.			DL-PCB (WHO98-TEQ) ng/kg s.s.		
		Lower Bound	Medium Bound	Upper Bound	Lower Bound	Medium Bound	Upper Bound
		043	Zucca	0,01138	0,05720	0,08025	0,00000
055	Zucchine	0,08989	0,19408	0,11849	0,00000	0,01580	0,03161
056	Zucchine	0,02950	0,07270	0,05689	0,00200	0,01965	0,03330
057	Zucchine	0,02790	0,06945	0,05519	0,06018	0,12171	0,06288
058	Melanzane	0,00255	0,02312	0,03858	0,00000	0,01641	0,03282
059	Zucchine	0,02638	0,06653	0,05392	0,01177	0,03764	0,03996
061	Zucca	0,00380	0,02561	0,03981	0,00000	0,01645	0,03290
062	Pomodori	0,06998	0,14577	0,08161	0,00000	0,01644	0,03288
063	Zucchine	0,10693	0,22794	0,13508	0,00000	0,01640	0,03279
064	Zucca	0,04500	0,10341	0,07182	0,01047	0,03478	0,03814
065	Melanzane	0,04445	0,10312	0,07289	0,00000	0,01645	0,03290
066	Melanzane	0,04885	0,11120	0,07586	0,00000	0,01580	0,03161
067	Zucchine	0,04355	0,09327	0,05589	0,00000	0,01515	0,03029
068	Melanzane	0,06310	0,14036	0,09141	0,00000	0,01644	0,03288
069	Zucchine	0,01561	0,04453	0,04223	0,00000	0,01518	0,03035
070	Melanzane	0,00180	0,02194	0,03848	0,00000	0,01640	0,03279
071	Zucchine	0,05425	0,12694	0,09113	0,00000	0,01583	0,03167
072	Melanzane	0,00000	0,01882	0,03765	0,00000	0,01583	0,03167
073	Zucchine	0,00240	0,03130	0,05540	0,00000	0,01579	0,03158
075	Zucca	0,02070	0,05973	0,05735	0,00000	0,01644	0,03288
076	Melanzane	0,00000	0,01887	0,03774	0,00000	0,01580	0,03161
077	Melanzane	0,00000	0,01896	0,03792	0,00000	0,01640	0,03279
078	Pomodori	0,00628	0,03491	0,05097	0,00000	0,01640	0,03279
079	Melanzane	0,00088	0,02038	0,03813	0,00000	0,01585	0,03169
080	Zucchine	0,03250	0,08366	0,06983	0,01380	0,04150	0,04160
081	Pomodori	0,02887	0,07584	0,06508	0,00000	0,01640	0,03279
082	Melanzane	0,00055	0,01737	0,03309	0,00000	0,01579	0,03158
083	Melanzane	0,00000	0,01818	0,03636	0,00000	0,01578	0,03156
084	Pomodori	0,03825	0,07963	0,04451	0,00000	0,01574	0,03148
085	Zucca	0,00768	0,03303	0,04301	0,00236	0,02041	0,03375
086	Zucca	0,02424	0,06218	0,05164	0,00000	0,01639	0,03279
087	Zucca	0,01765	0,04632	0,03969	0,00000	0,01640	0,03279
088	Zucchine	0,01032	0,03609	0,04122	0,00166	0,01841	0,03184
089	Pomodori	0,00405	0,02490	0,03766	0,00000	0,01640	0,03279
090	Pomodori	0,00179	0,02093	0,03649	0,00000	0,01645	0,03290
091	Zucca	0,00081	0,02339	0,04436	0,00000	0,01644	0,03288
092	Melanzane	0,00000	0,01802	0,03605	0,00000	0,01580	0,03161
093	Melanzane	0,00000	0,01904	0,03807	0,00000	0,03530	0,07061
094	Pomodori	0,00000	0,02136	0,04272	0,00000	0,01583	0,03167
095	Zucca	0,00000	0,01885	0,03771	0,00000	0,01519	0,03038
096	Zucca	0,00000	0,01904	0,03808	0,00000	0,01640	0,03279
097	Zucca	0,00073	0,02352	0,04485	0,00000	0,01644	0,03288
098	Zucca	0,00167	0,02170	0,03839	0,00000	0,01641	0,03282
099	Melanzane	0,01500	0,04192	0,03884	0,00000	0,01645	0,03290
100	Pomodori	0,00180	0,03920	0,07299	0,00000	0,01645	0,03290
101	Zucca	0,00099	0,02065	0,03833	0,00000	0,01644	0,03288
102	Melanzane	0,00003	0,01946	0,03884	0,00000	0,01645	0,03290

La rappresentazione grafica dei valori upperbound per i DL-PCB [Figura 13.3], suddivisi per categorie di prodotti vegetali, evidenzia una sostanziale congruenza tra i valori misurati per i diversi prodotti vegetali esaminati. Solamente un campione di melanzane e tre di zucchine, presentano dei valori più elevati, rispetto alle concentrazioni dei DL-PCB riscontrate nelle altre specie di vegetali.

Questo risultato è, per la famiglia delle Cucurbitacee (zucchine, zucche), in linea con quanto atteso sulla base dei dati presenti in letteratura, [Lowett *et al.*, 1997; Hulster *et al.*, 1994; McCrady, 1994; Simonich and Hites, 1995; Meneses *et al.*, 2002] in quanto le Cucurbitacee rilasciano particolari sostanze nel suolo (essudati radicali) che sono in grado di mobilitare le diossine in prossimità delle radici rendendole disponibili all'assorbimento radicale. Una volta assorbite vengono trasportate, tramite i sistemi vascolari delle piante, dalle radici ai frutti [Rosati, 2005].

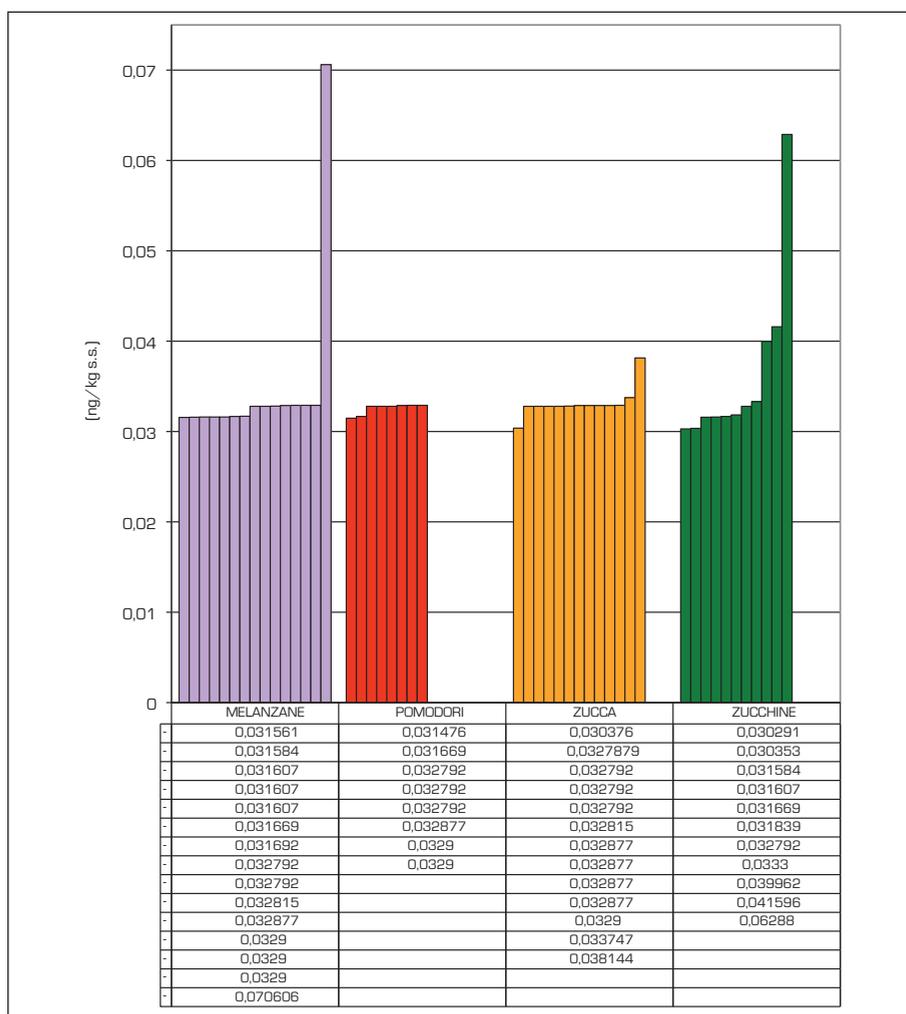


Figura 13.3: Rappresentazione della distribuzione dei valori di concentrazione (upper bound) dei DL-PCB.

Nella *Figura 13.4* viene rappresentata la distribuzione dei valori di concentrazione (*upper bound*) dei DL-PCB in base ad una elaborazione statistica a *box plot*¹.

I valori di concentrazione dei DL-PCB presentano una bassa variabilità con una distribuzione appiattita sui valori più bassi con la presenza di due “outliers” inerenti un campione di melanzane e un campione di zucchine.

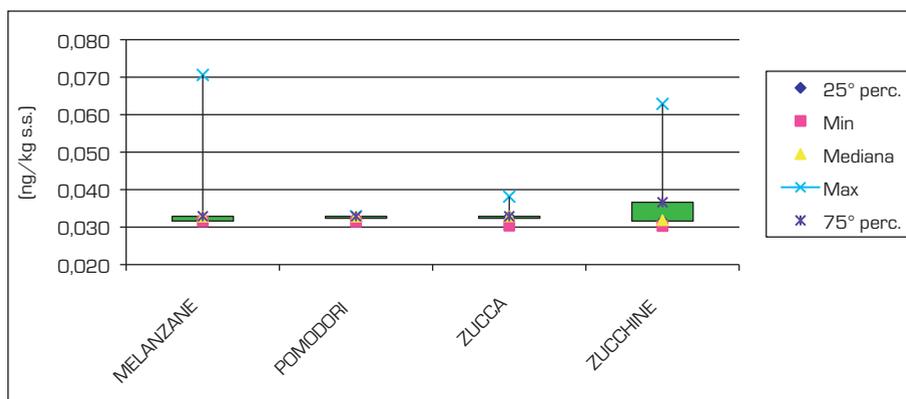


Figura 13.4: Diagramma a box plot dei valori di concentrazione (upperbound) per i DL-PCB espressi in ng/kg (WHO98-TEQ) per tipologia di prodotti vegetali - Regione Campania

Per quanto attiene alla rappresentazione grafica delle concentrazioni di upperbound per PCDD e PCDF suddivisi per categorie di prodotti vegetali [*Figura 13.5*], in questo caso, è possibile evidenziare che alcuni campioni di zucchine e uno di melanzane, presentano concentrazioni superiori rispetto a quelle riscontrate per le altre categorie di vegetali analizzati.

¹ È utile ricordare che nei diagrammi a scatola, il valore mediano è rappresentato all'interno della scatola, mentre il lato inferiore rappresenta il 25° percentile e il lato superiore il 75° percentile. La scatola contiene quindi il 50% dei dati. Dalla scatola si dipartono due segmenti: un segmento verso il basso della scatola (10° percentile) e uno verso l'alto (90° percentile). Tali percentili danno un'idea della variabilità dei dati. Tanto più saranno distanti dalla mediana tanto più indicheranno un'ampia distribuzione dei valori. Al di sotto del 10° percentile appaiono i valori corrispondenti ai campioni a più bassa concentrazione (il più basso è il valore minimo) mentre al di sopra del 90° percentile appaiono i valori più alti (il più alto è il massimo). La distanza tra i percentili e la simmetria o meno rispetto alla mediana oltre alla distanza dei punti più bassi o più alti, permette di comprendere quanto i campioni siano rappresentativi di una popolazione omogenea (i campioni hanno un pool di concentrazione con valori molto vicini fra di loro) o disomogenea (tanti valori a bassa concentrazione con pochi valori ad alta concentrazione, *outlier*, che possono essere considerati provenienti da aree molto più contaminate).

La mediana è il valore centrale di una serie di valori di concentrazione ordinati dal più basso al più alto. Costituisce il valore che rappresenta il 50% dei dati. Viene chiamata anche il 50° percentile.

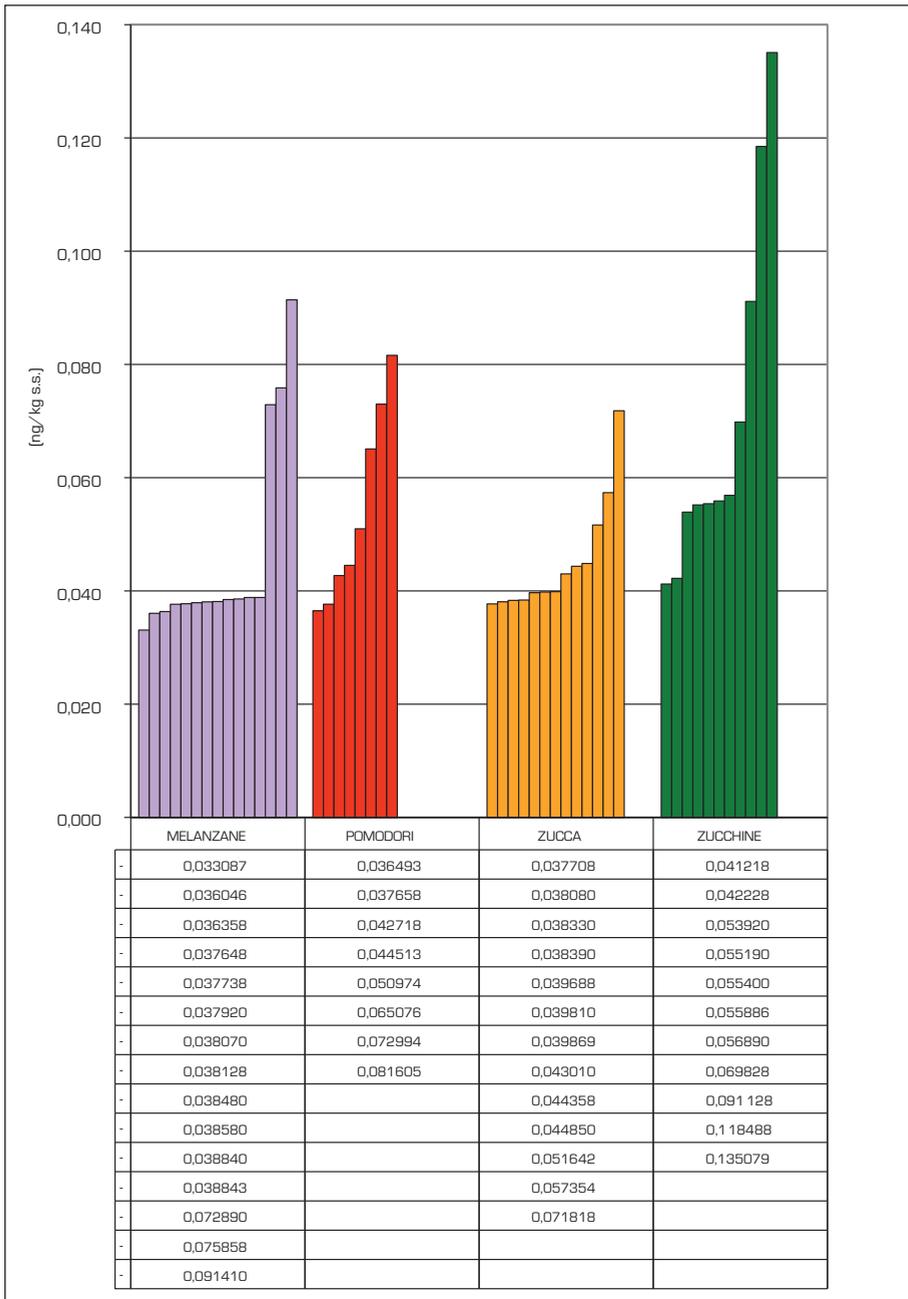
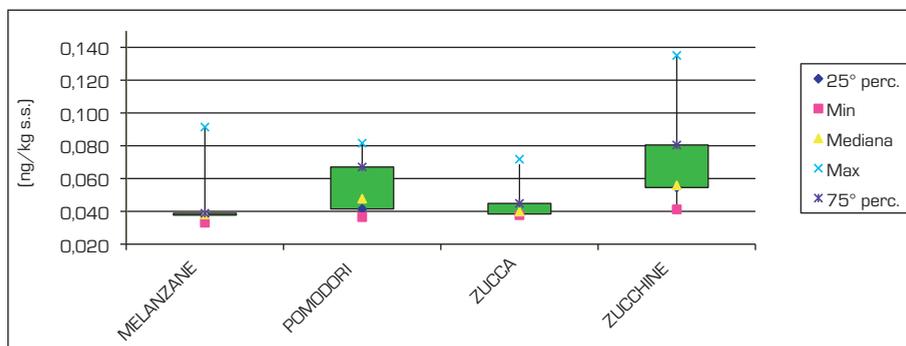


Figura 13.5: Distribuzione dei valori di concentrazione (Upperbound) di PCDD, PCDF espresse in ng/kg (WHO98-TEQ) suddivisa per tipologia di prodotti vegetali- Regione Campania

La *Figura 13.6* rappresenta la distribuzione dei valori di concentrazione *upper-bound* di PCDD e PCDF mediante rappresentazione grafica a *box plot*.



L'esame del diagramma *box-plot* conferma che i valori di concentrazione *upper-bound* di PCDD e PCDF presentano una bassa variabilità di distribuzione, con una distribuzione appiattita sui valori più bassi e con la presenza di due "outliers" inerenti un campione di melanzane e un campione di zucchine.

PCDD, PCDF e DL-PCB nei suoli

Nei campioni di suolo prelevati in corrispondenza dei prodotti vegetali campionati non è stata effettuata l'analisi di PCDD, PCDF e DL-PCB, in quanto nei prodotti vegetali non sono stati riscontrati superamenti dei livelli d'azione, stabiliti nella Raccomandazione 2006/88/CE, per tali analiti.

13.2 CAMPIONAMENTO DI PRODOTTI VEGETALI SUL TERRITORIO DEL COMUNE DI ACERRA

Il Ministero dell'Ambiente e della Tutela del Territorio e del Mare (MATTM) per fronteggiare la situazione d'emergenza nel territorio del comune di Acerra riguardo alla situazione di crisi socio-economico-ambientale causata dal sospetto di inquinamento da diossina, con il supporto tecnico-scientifico dell'ISPRA ha messo a punto un progetto di campionamento ed analisi che ha riguardato 30 aree individuate nel comune di Acerra, su indicazione della stessa Amministrazione Comunale.

A tale scopo e sulla base della documentazione fornita dall'Amministrazione Comunale, l'ISPRA ha redatto il "Progetto di campionamento prodotti agricoli" - comune di Acerra (NA), approvato, con decreto n° 4 dell'20/12/2007, dal Commissario Delegato Sindaco di Acerra.

Al fine d'individuare le aree d'indagine, sono state richieste al Sindaco di Acerra dettagliate informazioni sull'uso agricolo del suolo nel territorio comunale; a riscontro, il comune di Acerra ha reso disponibile "La carta dell'uso agricolo dei suoli del comune di Acerra" strumento indispensabile per avviare le indagini richieste.

Il progetto in esame ha previsto il prelievo di n. 52 campioni di prodotto agricolo e altrettanti campioni di suolo, prelevati in duplicato per la determinazione analitica delle concentrazioni di PCDD, PCDF e DL-PCB.

I prodotti agricoli stagionali, interessati al campionamento, sono elencati di seguito e il prelievo ha interessato solamente la parte edibile:

- ortaggi a foglia larga del tipo insalata, spinaci, cavolo, scarole, verza nei quali le foglie sono consumate in toto;
- ortaggi a foglia stretta del tipo broccoli
- ortaggi dei quali non si consuma che il tubero (finocchio, patate).

La *Figura 13.7* mostra alcuni esempi di prodotti vegetali campionati nell'area del comune di Acerra.



Panoramica tipo del punto di campionamento (indicato dalla bandierina)



Tipologia di prodotto prelevato (cavolfiore)

Figura 13.7: Campionamento di prodotti vegetali nel comune di Acerra

Le attività di prelievo dei campioni sono state realizzate tra gennaio e giugno 2008.

13.2.1 UBICAZIONE E DESCRIZIONE DEI PUNTI DI PRELIEVO

A seguito di una ricognizione sul territorio del comune di Acerra, nonché del censimento delle zone agricole presenti (attività effettuate dai tecnici della Struttura Tecnico Operativa per la Regione Campania dell'ISPRA con sede a Caserta, congiuntamente ai rappresentanti dell'Amministrazione Comunale), sono state individuate aree omogenee di interesse sulle quali effettuare le attività di monitoraggio classificate in:

- A1 - Orti
- A2 - Frutteti
- A3 - Serre

I campionamenti sono stati effettuati nelle aree A1 ortive.

Inoltre, in considerazione delle precedenti campagne di indagini è stata, altresì, determinata un'ulteriore area indicata con A4 relativa ai campionamenti identificati con 50 (Località area PIP- Piano di Insediamento Produttivo), 51-54 (località Calabricito), 52 (Località Frassitelli). In queste ultime due aree sono stati riscontrati nella matrice suolo *hot spots* di contaminazione per i PCDD e PCDF.

13.2.2 STRATEGIA DI CAMPIONAMENTO

Il campionamento dei prodotti vegetali è stato eseguito secondo una strategia di campionamento sistematico *random* stratificato. Tale strategia è stata basata sulla definizione di una griglia di maglie di 1 kmq sovrapposta al sito da campionare e sull'estrazione *random* di un'area di riferimento di 1ha situata all'interno di ciascuna maglia (estratta anch'essa casualmente per evitare errori sistematici nell'applicazione della randomizzazione), fino all'esaurimento del numero di campioni a disposizione. Sono state considerate solo le maglie da 1 kmq nelle quali almeno il 30% della superficie è vegetata. In particolare sono state escluse le maglie che ricadevano in aree urbane, industriali o per le quali era impossibile eseguire il campionamento (es. rete autostradale, ferrovie, svincoli stradali, ...). La selezione randomizzata permette di stabilire un'ubicazione casuale e senza condizionamenti di alcun genere dei punti di prelievo dei campioni e assicura la miglior probabilità di ottenere una distribuzione normale dei valori. All'interno di ciascun ettaro individuato è stata selezionata visualmente, da parte del personale addetto al campionamento, la **partita di campionamento** (ossia l'unità di prodotto vegetale appartenente ad un'unità areale con coltivazione omogenea) più rappresentativa in rapporto alla sua estensione e al grado di maturazione del prodotto vegetale [D.M. 23/7/2003]. All'interno di ciascuna partita è stato prelevato un **campione**, composto da 5 sottocampioni, prelevati casualmente nella zona centrale della partita selezionata. È stata campionata unicamente la parte commestibile del prodotto vegetale: le foglie nel caso di ortaggi del tipo lattuga, spinaci, cavolo, ed i frutti nel caso di ortaggi del tipo pomodoro, peperone, cetriolo e per i prodotti arboricoli.

13.2.3 METODICHE ANALITICHE

Le metodiche analitiche sono le stesse descritte nel *Paragrafo 13.1.5*. La cartografia [Figura 13.8] presentata di seguito riporta la georeferenziazione dei campionamenti effettuati sul territorio del comune di Acerra.



Figura 13.8: Georeferenziazione dei campionamenti effettuati sul territorio del comune di Acerra.

13.2.4 RISULTATI

Matrice prodotti vegetali

Per i PCDD, PCDF e DL-PCB i risultati analitici sui 49 campioni di prodotto vegetale prelevati nel Comune di Acerra, non hanno evidenziato valori superiori ai livelli d'azione introdotti dalla Raccomandazione 2006/88/CE, relativa alla riduzione della presenza di diossine, furani e DL-PCB nei mangimi e negli alimenti [Tabella 13.3].

Tabella 13.3: Risultati analitici di PCDD, PCDF e DL-PCB per alcune tipologie di prodotti – Comune di Acerra

Codice Campione	Matrice Vegetali	PCDD/PCDF (WHO98-TEQ) ng/kg s.s.			DL-PCB (WHO98-TEQ) ng/kg s.s.		
		Upper Bound	Medium Bound	Lower Bound	Upper Bound	Medium Bound	Lower Bound
001	Cavolo	0,083	0,0015	0,08	0,031	0,0155	0
002	Patate	0,035	0,0163	0,0024	0,029	0,0145	0
003	Cavolo	0,052	0,0015	0,049	0,034	0,01575	0,0025
004	Cavolo	0,075	0,03365	0,0077	0,035	0,01575	0,0035
005	Insalata	0,1	0	0,1	0,046	0,0025	0,041
006	Cavolo	0,035	0,01595	0,0031	0,03	0,015	0
008	Cavolo	0,039	0,0184	0,0022	0,033	0,0157	0,0016
009	Cavolo	0,055	0,0227	0,0096	0,039	0,0154	0,0082
010	Scarola	0,13	0	0,13	0,064	0,003	0,058
011	Cavolo	0,036	0,0085	0,019	0,03	0,0133	0,0034
012	Cavolo	0,038	0,0185	0,001	0,036	0,01545	0,0051
013	Insalata	0,07	0,021	0,028	0,032	0,0149	0,0022
015	Broccoli	0,13	0,01	0,11	0,093	0,003	0,087
016	Broccoli	0,09	0,0429	0,0042	0,046	0,004	0,038
017	Cavolo	0,073	0,0045	0,064	0,032	0,01525	0,0015
018	Patate	0,041	0,01795	0,0051	0,033	0,0165	0
019	Patate	0,038	0,018525	0,00095	0,033	0,0165	0
020	Broccoli	0,039	0,01755	0,0039	0,033	0,0165	0
021	Cavolo	0,041	0,01675	0,0075	0,037	0,0153	0,0064
022	Cavolo	0,038	0,0181	0,0018	0,033	0,0165	0
023	Insalata	0,079	0,0383	0,0024	0,033	0,0165	0
024	Cavolo	0,038	0,019	0	0,033	0,0165	0
025	Insalata	0,048	0,014	0,02	0,034	0,0156	0,0028
026	Broccoli	0,066	0,0255	0,015	0,039	0,0153	0,0084
027	Patate	0,037	0,018095	0,00081	0,032	0,016	0
028	Cavolo	0,038	0,0183	0,0014	0,033	0,01595	0,0011
029	Insalata	0,045	0,021	0,003	0,036	0,0159	0,0042
030	Cavolo	0,041	0,01895	0,0031	0,033	0,0165	0
031	Finocchi	0,041	0,0195	0,002	0,035	0,0159	0,0032
032	Cavolo	0,047	0,0115	0,024	0,031	0,0149	0,0012
033	Scarola	0,13	0,01	0,11	0,036	0,01525	0,0055
034	Scarola	0,064	0,0235	0,017	0,034	0,0157	0,0026
035	Scarola	0,089	0,0345	0,02	0,035	0,0152	0,0046
036	Finocchi	0,037	0,01795	0,0011	0,031	0,0155	0

continua

segue Tabella 13.3: Risultati analitici di PCDD, PCDF e DL-PCB per alcune tipologie di prodotti – Comune di Acerra

Codice Campione	Matrice Vegetali	PCDD/PCDF (WHO98-TEQ) ng/kg s.s.			DL-PCB (WHO98-TEQ) ng/kg s.s.		
		Upper Bound	Medium Bound	Lower Bound	Upper Bound	Medium Bound	Lower Bound
		037	Cavolo	0,039	0,01695	0,0051	0,033
039	Cavolo	0,068	0,0285	0,011	0,039	0,0155	0,008
040	Finocchi	0,044	0,0182	0,0076	0,032	0,016	0
041	Cavolo	0,049	0,012	0,025	0,032	0,016	0
042	Cavolo	0,037	0,01675	0,0035	0,034	0,01465	0,0047
043	Broccoli	0,06	0,019	0,022	0,037	0,015	0,007
044	Cavolo	0,043	0,0145	0,014	0,039	0,0135	0,012
045	Scarola	0,054	0,0135	0,027	0,033	0,016445	0,00011
046	Patate	0,036	0,0172	0,0016	0,031	0,0155	0
047	Patate	0,037	0,01705	0,0029	0,031	0,0155	0
048	Patate	0,036	0,017555	0,00089	0,031	0,0155	0
049	Broccoli	0,12	0,0265	0,067	0,078	0,003	0,072
050	Finocchi	0,04	0,01835	0,0033	0,033	0,0165	0
051	Cavolo	0,046	0,0095	0,027	0,032	0,016	0
052	Cavolo	0,039	0,0125	0,014	0,033	0,01495	0,0031

La rappresentazione grafica dei valori *upperbound* per i DL-PCB [Figura 13.9], suddivisi per categorie di prodotti vegetali, evidenzia una distribuzione dei valori di concentrazione piuttosto omogenea tranne che per alcuni campioni di broccoli e scarola che presentano degli *outliers* che raggiungono in un campione di broccoli un valore massimo di DL-PCB pari a 0,093 ng/kg (WHO98-TEQ) e in un campione di scarola un valore massimo pari a 0,064 ng/kg (WHO98-TEQ).

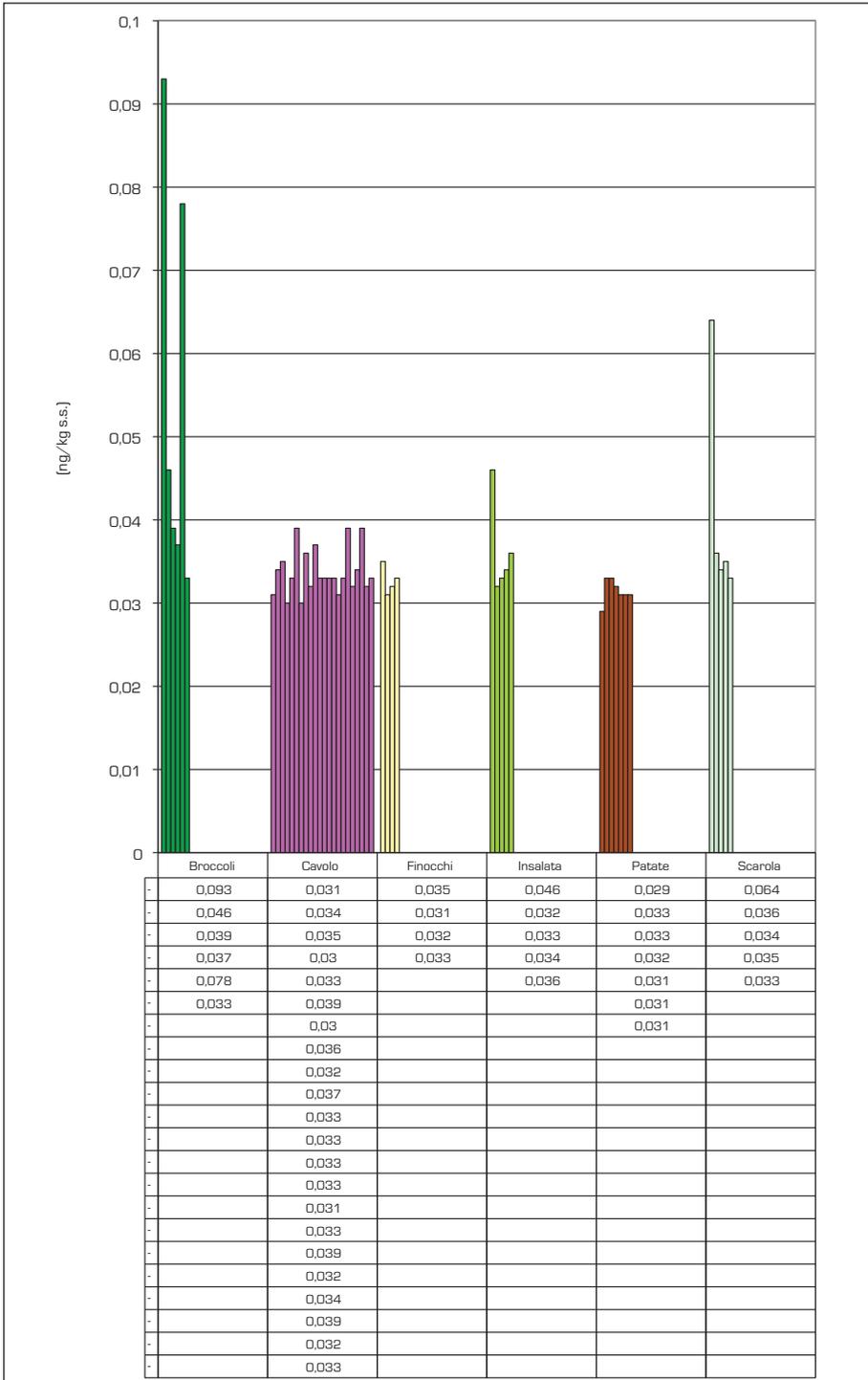


Figura 13.9: Distribuzione dei valori di concentrazione (Upperbound) di DL-PCB espresse in ng/kg (WHO98-TEQ) suddivisa per tipologia di prodotti vegetali - Comune di Acerra

Nella *Figura 13.10* viene presentata la distribuzione dei valori di concentrazione (*upperbound*) dei DL-PCB in base ad una rappresentazione a diagramma a scatola (*box plot*).

I valori di concentrazione dei DL-PCB presentano una bassa variabilità di distribuzione che da luogo ad una distribuzione appiattita sui valori più bassi tranne che per l'insieme dei dati riferiti broccoli, insalata e scarola la cui distribuzione presenta alcuni "outliers".

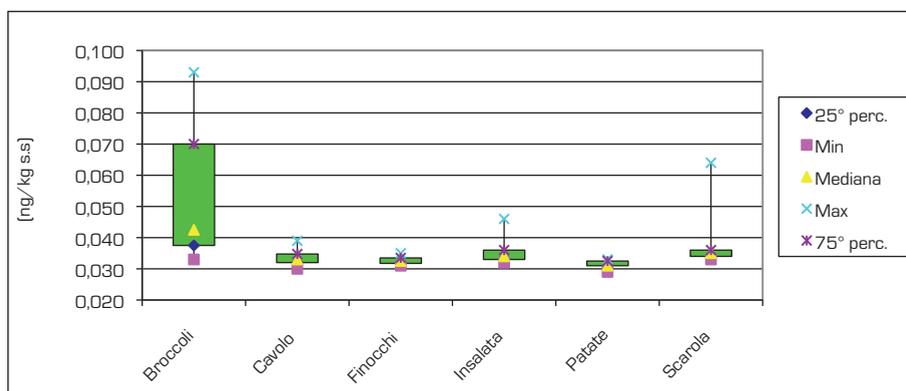


Figura 13.10: Diagramma a box plot dei valori di concentrazione (upperbound) per i DL- PCB espressi in ng/kg (WHO98-TEQ) per tipologia di prodotti vegetali - Comune di Acerra

Per quanto attiene alla rappresentazione grafica delle concentrazioni di upperbound per PCDD e PCDF suddivisi per categorie di prodotti vegetali [*Figura 13.11*], anche in questo caso, come già evidenziato per i DL-PCB, la distribuzione del set dei dati non risulta sufficientemente omogenea poiché si possono osservare dei picchi di concentrazione sia per i broccoli che per insalata e scarola con dei valori massimi che raggiungono i 0,13 ng/kg (WHO98-TEQ) sia per un campione di broccoli che per uno di scarola.

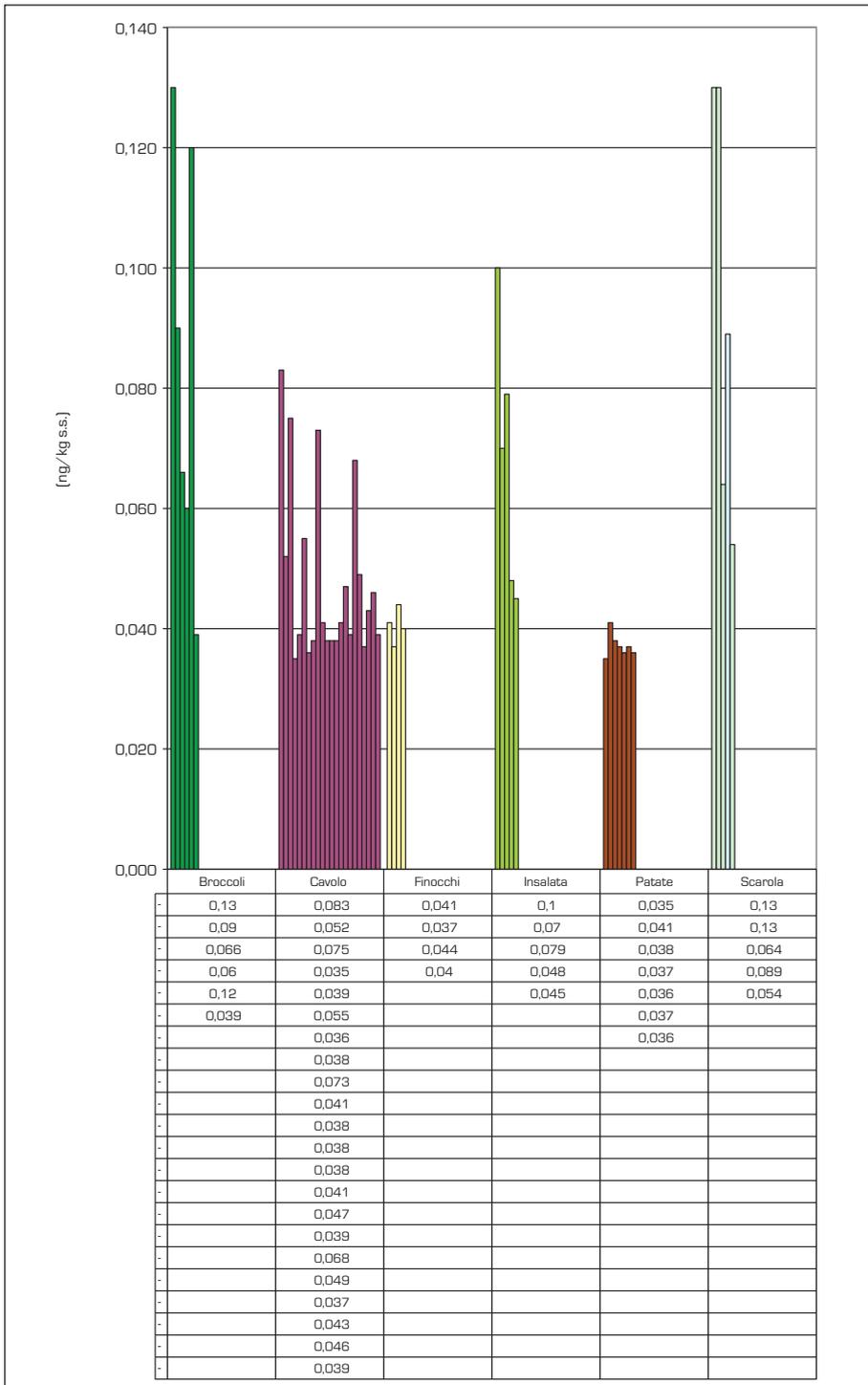


Figura 13.11: Distribuzione dei valori di concentrazione (Upperbound) di PCDD, PCDF espressi in ng/kg (WHO98-TEQ) suddivisa per tipologia di prodotti vegetali- Comune di Acerra

Nella *Figura 13.12* viene presentata la distribuzione dei valori di concentrazione (*upperbound*) dei PCDD, PCDF in base ad una rappresentazione a diagramma a scatola (*box plot*).

La distribuzione dell'insieme dei valori di concentrazione dei PCDD e PCDF mostra una apprezzabile variabilità di distribuzione che da luogo alla presenza di alcuni "outliers" per il set dei dati riferiti ai broccoli, insalata e scarola.

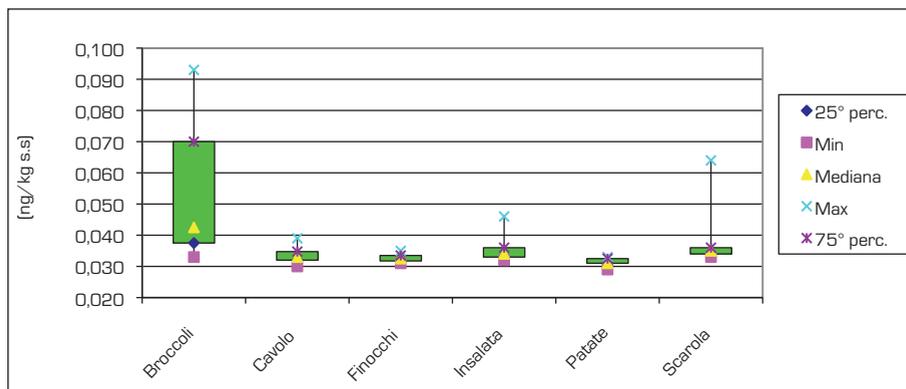


Figura 13.12: Distribuzione dei valori di concentrazione (Upperbound) di PCDD, PCDF in base ad una rappresentazione a diagramma a scatola

Matrice suolo

Per quanto attiene a tutti i campioni di suolo prelevati, in corrispondenza dei prodotti vegetali campionati, non è stata effettuata l'analisi di PCDD, PCDF e DL-PCB, in quanto non sono stati riscontrati superamenti dei livelli d'azione per tali parametri [Raccomandazione 2006/88/CE] nei campioni dei prodotto vegetali corrispondenti.

13.3 CONCLUSIONI

Le concentrazioni riscontrate per i parametri PCDD, PCDF e DL-PCB nei prodotti vegetali campionati nelle province di Napoli, Caserta, Benevento e Salerno e nel Comune di Acerra, non presentano valori né prossimi né tantomeno superiori ai limiti d'azione stabiliti per i prodotti ortofrutticoli in relazione a quanto stabilito nella Raccomandazione 2006/88/CE.

E' bene precisare che il fine di tale campionamento non era quello di effettuare una valutazione di rischio sanitario (che per la componente vegetali avrebbe previsto una stima dell'apporto percentuale giornaliero nella dieta) quanto effettuare una valutazione a carattere ambientale nei prodotti vegetali "non lavati" per stabilire se in tali prodotti si potevano ritrovare i contaminanti oggetto di questo studio ovvero se durante il periodo di permanenza "fuori terra" di tali prodotti essi siano stati o meno soggetti ad una qualche esposizione (aerea, risospensione da suolo o pratiche agricole da verificare).

Anche se per i prodotti vegetali non esiste una normativa "ambientale", la normativa comunitaria presa a riferimento [SCF 2000; SCAN, 2000 Raccomandazione 4 marzo 2002; Parere EFSA 2005; Raccomandazione EFTA 2007; Raccomandazione 2006/88/CE; Regolamento (CE) N. 1881/2006;] costituisce comunque un valido riferimento ed essendo a carattere sanitario rappresenta un approccio cautelativo ai fini della tutela e prevenzione della salute umana.

Infatti la normativa comunitaria su menzionata si pone come obiettivo la riduzione dei livelli di contaminazione da raggiungere nei mangimi e negli alimenti per poter ridurre l'esposizione di gran parte della popolazione della Comunità Europea al fine di poter raggiungere la dose settimanale ammessa per i PCDD, PCDF e per i DL-PCB stabilita dal comitato scientifico dell'alimentazione umana [Direttiva 2001/102/CE; Raccomandazione della Commissione del 4 marzo 2002] pari a 14 pgWHO-TEQ/kg di peso corporeo come Dose Tollerabile Settimanale (*Tolerable Weekly Intake TWI*). Le stime dell'esposizione indicano che una parte considerevole della popolazione della Comunità assume tali sostanze con gli alimenti, al di là della dose ammissibile.

A tal fine il significato di questa attività di monitoraggio ambientale e la relativa discussione dei dati, seppur limitatamente al data set analizzato, risulta essere di interesse scientifico in quanto, in seguito alla caratterizzazione del territorio e delle attività antropiche che insistono nelle aree oggetto d'indagine, è possibile effettuare una valutazione dei possibili inquinanti della tipologia di inquinamento e delle potenziali fonti di emissione di cui i prodotti vegetali potrebbero essere un ipotetico target.

E' da sottolineare che una volta che i composti diossina-simili sono fissate sulla superficie delle foglie, le stesse non presentano mobilità all'interno della pianta, in quanto non vi sono meccanismi in grado di trasportare queste sostanze all'interno dei tessuti vegetali.

I composti diossina-simili quindi, non vengono metabolizzate dagli organismi vegetali ma accumulandosi in essi sono in grado di entrare nella catena alimentare dando luogo a fenomeni di biomagnificazione [Rosati M., 2005]. Il fenomeno della biomagnificazione è un processo mediante il quale un composto chimico si accumula in modo seriale attraverso la catena alimentare passando da concentrazioni più basse nelle specie preda a concentrazioni più alte nelle specie predatrici.

In particolare secondo Malisch [Malisch R., 1998], le piante coltivate possono fornire delle indicazioni riguardo i livelli di contaminazione delle matrici suolo ed aria in base alla loro struttura [apparato radicale, apparato fogliare, ecc..] e cioè possono essere suddivise in gruppi in base alle diverse vie di contaminazione. Infatti le PCDD, PCDF e DL-PCB possono contaminare i vegetali o per deposizione atmosferica totale (secca, ed umida di particolato/gas) o per assorbimento della molecola allo stato di vapore.

L'*uptake* dei composti diossina-simili da parte delle piante è influenzato dalle proprietà fisico-chimiche del composto, dalle condizioni ambientali, dalle caratteristiche della pianta, quali la forma delle foglie [superficie ed esposizione] ed il contenuto in lipidi delle cere [Rosati M., 2005].

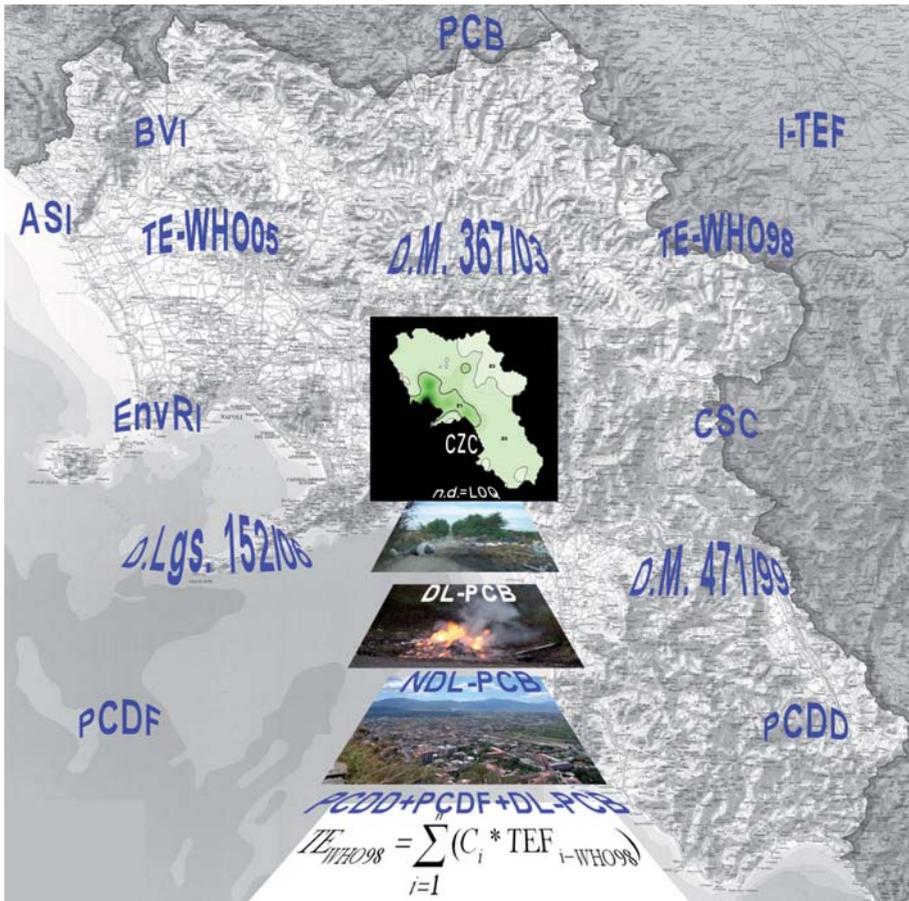
In seguito a tali considerazioni e ipotizzando una nuova campagna di monitoraggio, che prenda in considerazione anche la matrice aria, sarebbe interessante prendere in considerazione anche altri bioindicatori quali per esempio licheni, aghi di pino, fili d'erba, rosmarino, foglie di quercia, foglie di leccio, foglie di ulivo o di piccoli

alberi o arbusti che compongono la macchia mediterranea come il corbezzolo, fillirea, lentisco, rosmarino e alloro. Infatti queste piante rappresentano un contesto ideale per lo studio della contaminazione da diossine e possono rappresentare in futuro indicatori passivi della qualità dell'aria ambientale. Più precisamente le foglie di questi alberi tipici dei climi mediterranei presentano un peculiare adattamento in quanto le stesse sono di piccole dimensioni, dure e coriacee e la loro pagina superiore presenta una cuticola spessa che impedisce loro di perdere acqua (nelle regioni aride la cuticola è particolarmente spessa come adattamento all'elevata temperatura ed alla scarsità di acqua).

BIBLIOGRAFIA

- APAT [2005]. Emergenza diossina nel territorio della regione Campania - Interventi ed attività specialistiche - Rapporto preliminare sulla matrice suolo
- APAT [2007]. STRUTTURA Tecnico Operativa per la Regione Campania Emergenza diossina nel territorio della regione Campania - Interventi ed attività specialistiche - Progetto di campionamento suoli - Comune di Acerra.
- Direttiva 2001/102/CE del consiglio del 27 novembre 2001 che modifica la direttiva 1999/29/CE del Consiglio relativa alle sostanze e ai prodotti indesiderabili nell'alimentazione degli animali. Serie L 6/45 del 10/1/2002.
- Direttiva 2002/69/CE della Commissione del 26 luglio 2002 che stabilisce i metodi di campionamento e d'analisi per il controllo ufficiale di diossine e la determinazione di PCB diossina-simile nei prodotti alimentari. Serie L 209/5 del 6/8/2002.
- Direttiva 2002/70/CE della Commissione del 26 luglio 2002 che stabilisce i requisiti per la determinazione dei livelli di diossine e PCB diossina-simili nei mangimi. Serie L 209/15 del 6/8/2002.
- Decreto Ministeriale 23 Luglio 2003 del Ministero della Salute "Recepimento della direttiva 2002/69/CE della commissione del 30 luglio 2002 relativa ai metodi di campionamento e d'analisi per il controllo ufficiale di diossine e la determinazione di PCB diossina-simili nei prodotti alimentari (GU n. 240 del 15/10/2003).
- HOOPERBRUGGE R., BAKKER MI, HIJMAN WC, AC DENBOER, DEN HARTOG RS, BAUMANN RA [2004] Dioxins in Dutch vegetables. RIVM Report 310305003.
- HULSTER A. J.F. MULLER AND H. MARSCHNER [1994]. Soil-Plant transfer of polychlorinated dibenzo-pdioxins and dibenzofurans to vegetables of the Cucumber Family (*Cucurbitaceae*). Environ. Technol. 28, 1110-1115.
- Legge 268 del 24 settembre 2003, n. 268 Conversione in legge, con modificazioni, del decreto-legge 24 luglio 2003, n. 192, recante interventi urgenti a favore del comparto agricolo colpito da eccezionali avversità atmosferiche e dall'emergenza diossina nella Campania. [GU n. 223 del 25/09/2003]
- LOVETT A., C.D. FOXALL, C.S. CRESEASER AND D. CHEWE. [1997]. PCB and PCDD/F congeners in locally grown fruit and vegetable samples in Wales and England. Chemosphere 34, 1421-1436.
- MALISCH R. [1998]. Update of PCDD/PCDF - Intake from food in Germany. Chemosphere 37: 1687-1697.
- MC CRADY J.K.[1994]. Vapor-phase 2,3,7,8-TCDD sorption to plant foliage. A

- species comparison. *Chemosphere* 28 (1): 207-216.
- MENESES M., M. SCUHMACHER AND J.L. DOMINGO [2002]. A design of two simple models to predict PCDD/F concentrations in vegetation and soils. *Chemosphere* 46, 1393-1402.
- MULLER J.F., HULSTER A., PAPKE O., BALL M. AND H. MARSCHNER [1993]. Transfer pathways of PCDD/F to fruits. *Chemosphere* 27 (1-3): 195-201.
- Parere del gruppo scientifico Contaminanti dell'Agenzia Europea per la Sicurezza Alimentare (EFSA) in merito alla presenza di policlorodifenili (PCB) non diossino-simili nei mangimi e negli alimenti" del: 30 Novembre 2005, disponibile all'indirizzo: http://www.efsa.europa.eu/science/contam/contam_opinions/1229_it.html .
- Raccomandazione della commissione del 4 marzo 2002 relativa alla riduzione della presenza di diossina, furani e PCB nei mangimi e negli alimenti. Serie L 067 del 9/03/2002.
- Raccomandazione della Commissione del 6 febbraio 2006/88 relativa alla riduzione della presenza di diossina, furani e PCB nei mangimi e negli alimenti (GU L 42/26) del 14/02/2006.
- Raccomandazione dell'autorità di Vigilanza EFTA N. 119/07/COL del 16 aprile 2007 sul monitoraggio dei livelli di base di diossine, PCB diossina-simile e PCB non diossina-simile nelle derrate alimentari - Serie L 275/65 del 16/10/2008.
- Regolamento [CE] N. 1881/2006 della Commissione del 19 dicembre 2006 che definisce i tenori massimi di alcuni contaminanti nei prodotti alimentari (GU L 364/5) del 20/12/2006.
- ROSATI, M. [Aprile 2005]. Scenari Diossine - Servizio Interdipartimentale per le Emergenze Ambientali- Settore Studi e Valutazioni.
- ROSATI M., [Maggio 2005]. Accumulo di diossine negli organismi vegetali - Servizio Interdipartimentale per le Emergenze Ambientali- Settore Studi e Valutazioni.
- SCF [2000] Opinion of the SCF on the Risk Assessment of Dioxins and Dioxin-like PCBs in Food. European Commission, Health & Consumer Protection Directorate-General. SCF/CS/CNTM/DIOXIN/8. 141 pagine.
- SCIENTIFIC COMMITTEE ON ANIMAL NUTRITION (SCAN), 2000. Dioxin contamination of feedingstuffs and their contribution to the contamination of food of animal origin.
- SIMONICH S.L. AND HITES R.A. [1995]. Organic pollutant accumulation in vegetation. *Environ. Sci. Technol.* 29, 2905-2914.
- VAN DEN BERG M., BIRNBAUM L.S., BOSVELD A.T.C., BRUNSTRÖM B., COOK P., FEELEY M., GIESY J.P., HANBERG A., HASEGAWA R., KENNEDY S.W., KUBIAK T., LARSEN J.C., VAN LEEUWEN F.X.R., DJIEN LIEM A.K., NOLT C., PETERSON R.E., POELLINGER L., SAFE S., SCHRENK D., TILLITT D., TYSKLIND M., YOUNES M., WÆRN F. E ZACHAREWSKI T. [1998] Toxic Equivalency Factors (TEFs) for PCBs, PCDDs, PCDFs for Humans and Wildlife. *Environmental Health Perspectives* 106(12) 775-792.
- VAN DEN BERG M., BIRNBAUM L.S., 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., AND 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: 223-241.



CONCLUSIONI

Coordinamento: C. OTTAVI

ISPRA - Dipartimento Tutela delle Acque Interne e Marine

C. OTTAVI¹, R. BACIOCCHI²

¹ ISPRA - Dipartimento Tutela delle Acque Interne e Marine

² Università degli Studi di Roma "Tor Vergata" - Dipartimento di Ingegneria Civile

Le indagini ambientali nella Regione Campania sono state condotte, come evidenziato nel presente rapporto, nel corso di due fasi cronologicamente distinte.

La prima si è svolta dal mese di agosto 2004 al mese di dicembre 2005 con il duplice obiettivo di delineare un quadro generale della contaminazione diffusa di tutta la regione Campania, per quanto attiene alle principali matrici ambientali (suolo, sedimenti, acqua ed aria), e di identificare in esse le CZC d'interesse con cui confrontare i risultati delle analisi che sono state effettuate successivamente. I risultati di questa prima fase sono stati discussi in precedenti documenti APAT-ISPRA e sintetizzati nel *Capitolo 4* di questo Rapporto. In particolare per quanto riguarda la matrice suolo i campioni che hanno presentato le concentrazioni più elevate di diossine e furani sono risultati provenienti per la quasi totalità da aree urbanizzate e agricole; solo in un numero limitato di casi si sono rilevati superamenti dei limiti di legge all'epoca vigenti [D.M. 471/99]. Le stesse considerazioni valgono per i PCB diossina simili (DL-PCB), tenendo però presente che i limiti di legge si riferiscono ai PCB totali e non ai soli diossina simili che peraltro sono stati gli unici congeneri ricercati nel corso della campagna.

Per le acque superficiali [cfr. *Capitolo 4*] i risultati mostrano un'ampia distribuzione dei valori di concentrazione sia per le diossine che per i policlorobifenili; le concentrazioni maggiori di contaminanti sono state riscontrate nei campioni prelevati nel bacino idrografico dei Regi Lagni.

Per i sedimenti fluviali e lacustri [cfr. *Capitolo 8*] in più del 30% dei campioni si è rilevato il superamento dei limiti del D.M. 367/03, utilizzato come riferimento normativo, con particolare interessamento di alcuni bacini, tra i quali quello dei Regi Lagni confrontato con i valori fissati da ICRAM nel 2004; tale situazione è ancor più significativa se si tiene conto appunto dei risultati delle analisi riferite alle acque superficiali che dimostrano che, almeno in alcuni corpi idrici, un apporto di inquinanti nel tempo è presente ma non facilmente riscontrabile, a causa della scarsissima solubilità in acqua.

I sedimenti marino-costieri hanno evidenziato concentrazioni di PCDD+PCDF+DL-PCB superiori ai limiti di accettabilità definiti dal D.M. 367/03 in meno del 21% dei campioni.

Infine, per la matrice aria non essendo presente uno standard di riferimento inerente il tenore di diossine, furani e DL-PCB nell'atmosfera, i risultati delle concentrazioni dei primi due inquinanti sono stati confrontati con quelli di altre regioni italiane ed europee evidenziando valori sostanzialmente analghi.

Lo scenario così risultante è stato il punto di partenza per la progettazione ed esecuzione della seconda fase, oggetto principale del presente rapporto, finalizzata ad un approfondimento delle situazioni di particolare interesse emerse, estendendo le indagini anche agli incendi, potenziali sorgenti di emissione di PCDD/PCDF, alle matrici vegetali ed all'ittiofauna e ponendo una maggiore attenzione agli aspetti ecotossicologici.

Per quanto riguarda la matrice suolo [cfr. *Capitolo 6*], sono stati prelevati complessivamente 611 campioni, di cui 487 analizzati in laboratorio, distinti in funzione della destinazione d'uso [agricolo, boschivo, industriale, libero, e urbano] e campionati secondo un criterio casuale o in prossimità di sorgenti puntuali (impianti industriali, zone ASI, e incendi). I campioni di suolo hanno evidenziato concentrazioni inferiori alle concentrazioni soglia di contaminazione previste dalla normativa vigente [D.Lgs. 152/06 e s.m.i.] per suoli ad uso verde pubblico, privato e residenziale ad eccezione di superamenti per il parametro "ΣPCDD+PCDF", osservati in 6 campioni su 188 di suolo agricolo e comunque prelevati in corrispondenza di incendi, e su un solo campione su 29 di suolo urbano [cfr. *Capitolo 7*]. In particolare, i valori osservati nei campioni di suolo agricolo raccolti secondo un criterio casuale, sono risultati compresi fra 0,227 e 5,51 pgWHO98-TEQ/g s.s., con un valore medio di 1,41 pgWHO98-TEQ/g s.s.. Tale valore risulta pari a circa la metà di quello calcolato per il suolo urbano (2,72 pgWHO98-TEQ/g s.s.) e ad un terzo di quello trovato per il suolo industriale (4,23 pgWHO98-TEQ/g s.s.). Facendo riferimento a tutti i composti con azione diossina-simile (PCDD+PCDF+DL-PCB), i valori per i terreni agricoli rimangono comunque compresi tra un minimo di $\approx 0,6$ pgWHO98-TEQ/g s.s. e un massimo di 7,66 pgWHO98-TEQ/g s.s., con un valore medio pari a 1,79 pgWHO98-TEQ/g s.s. che risulta essere corrispondente a circa la metà della concentrazione media relativa al suolo urbano (3,55 pgWHO98-TEQ/g s.s.), e circa un quarto rispetto al suolo industriale (7,96 pgWHO98-TEQ/g s.s.). In relazione ai NDL-PCB, il suolo agricolo ha presentato complessivamente una concentrazione compresa fra ≈ 20 e 46.900 pg/g s.s.. In tal caso la contaminazione media (2.490 pg/g s.s.) è risultata pari a circa tre quarti di quella osservata nel suolo urbano (3.340 pg/g s.s.), e circa un decimo di quella relativa al suolo industriale (30.500 pg/g s.s.).

Dall'esame del *fingerprint* della contaminazione da PCDD/PCDF nei campioni di suolo analizzati, riportata nel *Capitolo 11*, è stato possibile individuare tre tipologie ricorrenti: la prima, riscontrata in misura diffusa nell'intero territorio campano probabilmente derivante da deposizione atmosferica; la seconda, più localizzata e superficiale, che ricalca uno spettro di emissione di diossine noto nella letteratura EPA come caratteristico della "combustione di carbone" e quindi meritevole di approfondimento, considerando che tale evenienza non è spiegabile e la terza, assimilabile ad una mescolanza tra la prima ed una contaminazione da sola OCDD. I dati delle due campagne sono stati inoltre oggetto di una analisi geostatistica, che ha consentito di definire dei valori di CZC per PCDD/PCDF, corrispondenti a tre aree geografiche della regione Campania, che potrebbero essere utilizzati in ciascuna zona come soglia di attenzione per differenziare una eventuale sorgente locale dalla contaminazione diffusa.

Per quanto attiene alle indagini ecotossicologiche ed ecologiche condotte sui suoli, non sono state individuate correlazioni evidenti tra effetti biologici e presenza di PCDD, PCDF e PCB. I valori calcolati per l'indice di rischio ambientale (EnvRI) nei differenti punti di campionamento non hanno evidenziato situazioni critiche, anche se è risultato evidente un diffuso degrado ambientale nelle aree selezionate per gli approfondimenti biologici, specialmente se valutato con l'indice di rischio di vulnerabilità biologica (BVI) capace di evidenziare le situazioni di stress subletale negli organismi. Nel complesso comunque le evidenze emerse dall'applicazione del sistema esperto di supporto decisionale nell'integrazione dei dati Triad raccolti nel

corso delle indagini hanno mostrato una situazione in linea con altre aree del territorio nazionale caratterizzate da forte antropizzazione.

Merita infine sottolineare che, sebbene le concentrazioni di PCDD, PCDF e DL-PCB riscontrate nei suoli risultino generalmente ben al di sotto delle corrispondenti CSC per suoli ad uso verde pubblico e residenziale e non dissimili dai valori registrati in altre aree sottoposte a pressione antropica, si tratta in ogni caso di valori indicanti un accumulo di queste sostanze nell'ambiente, indotto da cause non precisamente identificate, ma senz'altro riconducibili ad azioni antropiche, il cui controllo risulta consigliabile al fine di evitare che i livelli ambientali di queste sostanze si possano ulteriormente avvicinare ai limiti ritenuti cautelativi per la tutela dell'ambiente e per la salvaguardia della salute.

Sebbene la campagna di indagini ambientali sia stata prevalentemente dedicata alla caratterizzazione delle matrici ambientali e non alla ricerca delle potenziali sorgenti di immissione nell'ambiente, è stato deciso di arricchire lo studio includendo anche la raccolta di informazioni su di una potenziale sorgente di immissione di PCDD, PCDF e PCB nell'ambiente, rappresentata dalla combustione incontrollata di rifiuti, considerata tipica e significativa. Tale aspetto è stato valutato nel *Capitolo 7* mediante una prima indagine dei livelli di contaminazione in siti interessati a processi di combustione ed all'individuazione delle caratteristiche analitiche dei contaminanti presenti al fine di costituire un primo inventario di profili da impiegare nelle procedure di tracciabilità delle sorgenti responsabili della contaminazione sul territorio. Le concentrazioni di PCDD e PCDF determinate nei 10 campioni di cenere, come atteso, hanno evidenziato concentrazioni fino a 21.900 pgWHO98-TEQ/g s.s..

Tra i 10 reperti analizzati, tre hanno presentato livelli di contaminazione di NDL-PCB superiori alle corrispondenti CSC previste per i PCB totali, con un valore massimo di 2.090.000 pg/g dw. L'analisi dei profili di contaminazione di PCDD/PCDF ha rivelato in sette campioni su dieci la presenza prevalente del congenere D7, mentre negli altri tre del congenere F8. I dati acquisiti hanno dimostrato la forte variabilità della contaminazione riscontrabile nei residui d'incendi, peraltro di difficile interpretazione nella misura in cui non erano disponibili informazioni in relazione all'effettiva natura dei rifiuti.

Lo stato ambientale del territorio campano è stato inoltre caratterizzato utilizzando i vegetali come ulteriore indicatore ed analizzando il contenuto di PCDD, PCDF e DL-PCB in diversi prodotti vegetali stagionali, così come descritto nel *Capitolo 10*. I risultati ottenuti su 50 campioni di diversa natura non sottoposti ad alcuna operazione di lavaggio e non sbucciati, hanno evidenziato la presenza di PCDD, PCDF e DL-PCB a concentrazioni inferiori ai livelli di azione introdotti dalla Raccomandazione 2006/88/CE, relativa alla riduzione della presenza di diossine, furani e PCB nei mangimi e negli alimenti, che sono tra l'altro riferiti al prodotto sbucciato e lavato. Risultati analoghi sono stati ottenuti a seguito di una simile campagna condotta nel territorio di Acerra su 49 campioni di ortaggi.

Spostando l'attenzione sui corpi idrici superficiali, discussi nel *Capitolo 8*, i risultati dei 54 campioni di sedimento analizzati hanno evidenziato che le concentrazioni di diossina espresse come TEQ sono risultate comprese tra 0,49 e 50,38 ngWHO98-TEQ/kg, con un valore medio di 6,56. I campioni che hanno presentato largamente le concentrazioni più elevate provengono dai bacini idrografici dei Regi Lagni, mentre gli altri due gruppi di campioni relativi alle zone in prossimità di alcune aree ASI e

ad altre aree, più o meno vaste diversamente distribuite nella regione, mostrano valori sensibilmente inferiori. Allo stesso modo anche le concentrazioni di DL-PCB presentano un'ampia distribuzione, con i valori più elevati riscontrati nei canali dei Regi Lagni e compresi tra 0,06 e 92,82 ngWHO98-TEQ/kg. ed un valore medio di 6,16, notevolmente superiori ai valori delle altre due zone prese in esame che presentano valori compresi tra 0,06 e 3,74 ngWHO98-TEQ/kg e media di circa 0,5. Il confronto con i valori chimici di intervento proposti da ICRAM e con gli standard di qualità per i sedimenti di ambiente marino-costiero e di transizione previsti nel Decreto 14 aprile 2009, n. 56 ha evidenziato per i canali Regi Lagni il superamento dei valori d'intervento in 11 campioni e il superamento degli standard di qualità in 18 campioni mentre sia per le zone ASI che per le altre Aree nessun superamento dei valori d'intervento. Valutando i risultati della seconda campagna in riferimento alla prima, per quanto riguarda i canali Regi Lagni, il confronto tra i 12 campioni ripetuti ha evidenziato che 5 campioni mostrano valori di tossicità equivalente (ngWHO/kg, n.d.=D.L.) in crescita nel 2008, mentre per gli altri 7 una generale diminuzione. Lo stato di elevato degrado dei Regi Lagni, come del resto anche del Fiume Sarno, è stata confermata dall'integrazione dei dati chimici, ecotossicologici ed ecologici [cfr. *Capitolo 11*] che hanno condotto ad un indice di rischio ambientale estremamente elevato nei tre punti scelti per il prelievo di acque e sedimenti, rendendo addirittura superflua la valutazione degli effetti subletali degli inquinanti sugli organismi modello studiati. Per quanto riguarda le Aree ASI, dal confronto tra i valori dei campioni ripetuti nelle campagne fase 1 e 2, si nota una netta diminuzione (circa un decimo) per i due campioni prelevati in prossimità dell'ASI di Salerno e l'abbattimento di circa un terzo per il campione dell'ASI di Battipaglia, mentre i restanti due campioni relativi all'ASI Avellino e all'ASI Calitri mostrano concentrazioni pressoché identiche alla precedente campagna.

Conferma della compromissione dello stato ambientale di alcuni corpi idrici della regione Campania è venuta anche dalla analisi sull'ittiofauna, discussa nel *Capitolo 9*. L'entità della contaminazione dei sedimenti dei Regi Lagni e del Sarno, che non è stato possibile caratterizzare durante il presente studio per la mancanza di pesci in grado di sopravvivere in quei bacini, richiede attenzione ed è meritevole di approfondimento sia per la qualità degli ecosistemi costieri che per le attività economiche locali, come la piccola pesca e l'allevamento di frutti di mare, che dipendono fortemente dalla qualità dell'ambiente. I risultati relativi agli altri corpi idrici esaminati, hanno invece mostrato uno scarso numero di superamenti dei valori normativi istituiti dalla Commissione europea. Ciononostante, le concentrazioni riportate nel presente studio, vicine al superamento dei livelli d'azione raccomandati dalla Commissione Europea, ed ancor più le concentrazioni rilevate nei sedimenti acquatici della Campania indicano un potenziale rischio di contaminazione della fauna ittica di acque interne e costiere, sia di cattura, sia di allevamento. Dalla valutazione integrata dei risultati ottenuti nell'ambito delle due fasi delle indagini ambientali, risulta possibile trarre le seguenti conclusioni generali sulla situazione di contaminazione ambientale della regione Campania:

- Risulta una presenza di PCDD, PCDF e PCB nei suoli, le cui concentrazioni sono tipicamente inferiori ai limiti di legge e spesso al di sotto del limite di rilevabilità strumentale, rappresentativi di una situazione di modificazione dello stato ambientale paragonabile a quello riscontrato in altre situazioni antropizzate italiane ed europee;

- Esistono alcune situazioni puntuali di contaminazione dei suoli la cui provenienza, individuata attraverso l'esame dei *fingerprint*, è presumibilmente riconducibile a diverse cause tra cui la pratica di incendiare rifiuti in maniera incontrollata oltre ad altre cause che non è stato possibile individuare con certezza;
- A fronte di questa situazione, i campioni di vegetali analizzati, sebbene di numero limitato, hanno evidenziato un livello di contaminazione da PCDD, PCDF e PCB basso di circa in ordine di grandezza inferiore rispetto alle raccomandazioni comunitarie;
- È stato rilevato uno stato di contaminazione da PCDD, PCDF e PCB dei sedimenti di alcuni bacini fluviali, particolarmente grave nei Regi Lagni e nel fiume Sarno, nei quali non è stato possibile nemmeno caratterizzare gli effetti sull'ittiofauna, per la mancanza di pesci in grado di sopravvivere in quei bacini. Ove effettuate, le valutazioni sull'ittiofauna hanno comunque indicato una situazione meritevole di approfondimento;
- I risultati della caratterizzazione ecotossicologica non hanno evidenziato criticità particolari riconducibili a PCDD, PCDF e PCB, ma piuttosto ad un diffuso degrado ambientale, probabilmente attribuibile ad uno stato di contaminazione di fondo da altri inquinanti.

Si può infine osservare che, a fronte di un quadro conoscitivo ampio ed ormai sufficientemente consolidato della distribuzione della contaminazione da PCDD, PCDF e PCB nella Regione Campania risultano di fondamentale importanza opportune misure di contenimento e di controllo delle sorgenti di immissione nell'ambiente.

GLOSSARIO

μg	microgrammo, $\text{g} \times 10^{-6}$
μL	microlitro, $\text{L} \times 10^{-6}$
μm	micrometri, $\text{m} \times 10^{-6}$
2,3,7,8-TCDD	2,3,7,8 tetraclorodibenzo-p-diossina, congenere più tossico e più studiato di PCDD, PCDF, e DL-PCB
Analita	Sostanza e/o elemento chimico da rilevare
APAT	Agenzia per la Protezione dell'Ambiente e per i Servizi Tecnici (attualmente ISPRA)
ARPAC	Agenzia Regionale per la Protezione dell'Ambiente della Campania
ASE	<i>Accelerated Solvent Extractor</i> (o <i>Extraction</i>)
ASI	Area di Sviluppo Industriale.
ASL	Azienda Sanitaria Locale
ASTM	American Society for Testing and Materials
<i>Background</i>	contaminazione di fondo e sue caratteristiche qualitative
<i>Box plot</i>	diagrammi a scatola
C	Concentrazione
Campione	aliquota di matrice ambientale predisposta per l'analisi
Circuito di Interconfronto	sistema che permette di garantire la confrontabilità nel tempo dei dati prodotti dai diversi laboratori attraverso l'uso di materiali di riferimento che permettono agli stessi di valutare le proprie prestazioni analitiche, di individuare eventuali scostamenti tra valori misurati e valori di riferimento e predisporre se necessario le opportune azioni correttive.
<i>Cleanup</i>	procedimento preparativo di purificazione
Congenere	Ogni singolo componente di PCB, PBDE, PCDD, e PCDF
CSC	Concentrazioni Soglia di Contaminazione
CZC	Concentrazioni Zonali dei Contaminanti: identificano tre zone (definite Z1, Z2, Z3) scaturite dall'analisi geostatistica, che corrispondono a valori di contaminazione diffusa di PCDD/PCDF, corrispondente a valori di base per il confronto dei valori di <i>hot spot</i> locali.
D.L.	<i>Detection Limit</i> (limite di rilevabilità)
Diossine	termine generico per indicare il complesso di PCDD e PCDF o, talvolta, i loro congeneri tossici
DL-PCB	Policlorobifenili con azione tossica diossina-simile (dioxin-like)

<i>dw</i>	<i>Dry weight</i> , peso secco
EC	<i>European Commission</i>
EFSA	<i>European Food Safety Authority</i>
EFTA	<i>European Free Trade Association</i>
EI	<i>Electron Impact</i>
fg	femtogrammo, $g \times 10^{-15}$
g	grammo
GC	Gas Cromatografia, e terminologia derivata
GC/MS	Gas cromatografia/spettrometria di massa.
GPS	<i>Global Positioning System</i> (Sistema di posizionamento globale)
HR	High Resolution, alta risoluzione
HRGC-LRMS	Gas cromatografia ad alta risoluzione/spettrometria di massa a bassa risoluzione
ICRAM	Istituto Centrale per la Ricerca scientifica e tecnologica Applicata al Mare (attualmente ISPRA)
ISPRA	Istituto Superiore per la Protezione e la Ricerca Ambientale
ISS	Istituto Superiore di Sanità
I-TE	equivalenti di tossicità di 2,3,7,8-T ₄ CDD, ovvero quantità totale di PCDD, PCDF, e DL-PCB espressa come quantità "virtuale" di 2,3,7,8-T ₄ CDD secondo la scala I-TEF
I-TEF	sistema della NATO/CCMS (o "internazionale") per la conversione in equivalenti di tossicità di 2,3,7,8-T ₄ CDD di concentrazioni analitiche di PCDD e PCDF (NATO/CCMS, 1988)
kg	chilogrammo, $g \times 10^3$
km	chilometro, $m \times 10^3$
L	litro
<i>LB (Lower bound)</i>	approccio secondo il quale, nella stima dei valori cumulativi per famiglia chimica, i composti o congeneri non determinati (<LD) sono inseriti come "LD × 0"
LD/LOQ	limite di quantificazione
LOD	limite di determinazione
LR	<i>low resolution</i> , bassa risoluzione
m	metro
Materiale di Riferimento	materiale sufficientemente omogeneo e stabile in riferimento alle proprietà specificate, che si è stabilito sia adatto all'uso preposto in una misurazione o nell'esame di proprietà nominali.
MATTM	Ministero dell'Ambiente e della Tutela del Territorio e del Mare
<i>Medium bound</i>	approccio secondo il quale, nella stima dei valori cumulativi per famiglia chimica, i composti o congeneri non determinati (<LD) sono inseriti come "LD × 0,5"

mg	milligrammo, $g \times 10^{-3}$
min	minuto, minuti
mL	millilitro, $L \times 10^{-3}$
mm	millimetro, $m \times 10^{-3}$
MS	spettrometria di massa
N	<i>noise</i> , o rumore di fondo ($N = 4 SD_N$)
NATO/CCMS	<i>North Atlantic Treaty Organization/Committee on the Challenges of Modern Society</i>
n.d.	<i>not detected</i> (non rilevato)
NDL-PCB	congeneri dei PCB con azione tossica non-diossina-simile
ng	nanogrammo, $g \times 10^{-9}$
Nm ³	Normal metro cubo (volume di aria normalizzato: P = 1 atm, T = 25 °C)
<i>outliers</i>	valori anomali e aberranti in un insieme di osservazioni
p/p	peso/peso
<i>Pattern</i>	generalmente, il profilo analitico determinato dai contributi congenere- o composto-specifici di un sistema multicomponente (es., PCDD, PCB)
PCB	policlorobifenili
PCDD	policlorodibenzodiossine
PCDF	policlorodibenzofurani
PCT	Policlorotrifenili
PE	Polietilene
pg	picogrammo, $g \times 10^{-12}$
PLE	<i>pressurized liquid extraction</i> (cfr. PSE)
POP	<i>Persistent Organic Pollutants</i>
ppt	<i>parts per trillion</i> (parti per mille miliardi; es: 1 ppt = 1 ng/kg)
PSE	<i>pressurized solvent extraction</i> , o estrazione con solvente pressurizzato
PUF	<i>Polyurethane foam</i> (schiuma poliuretana per l'adsorbimento di PCDD, PCDF, PCB)
<i>Range</i>	Intervallo
Rilevamento	determinazione delle concentrazioni degli analiti
RSD	deviazione standard relativa
S	(intensità del) Segnale
s	secondo
s.s.	sostanza secca
SCAN	<i>Scientific Committee on Animal Nutrition</i>
SCF	<i>Scientific Committee on Food</i>
SE	Standard Esterno
SI	Standard Interno, o tracciante
SIM	<i>Single (o Selected) Ion Monitoring</i>
SIN	Sito di Interesse Nazionale
Sito	area di prelievo

Sorgenti primarie	produzione di diossina attraverso fenomeni di combustione a temperatura non controllata in presenza di sostanze clorurate
Sorgenti secondarie	prodotti e/o organismi che manifestano bioaccumulo di diossina e che si trovano ad un livello trofico della catena alimentare
TEF	<i>Toxicity Equivalency Factor</i> (Fattore di Tossicità Equivalente) (D.M. 471/99, Allegato 1)
TOC	<i>Total Organic Carbon</i> (Carbonio Organico Totale)
Tracciante	composto marcato isotopicamente con ^{13}C o ^2H (cfr. SI)
<i>Upper bound</i>	approccio secondo il quale, nella stima dei valori cumulativi per famiglia chimica, i composti o congeneri non determinati (<LD) sono inseriti come "LD × 1"
v/v	volume/volume
WHO	<i>World Health Organization</i> (Organizzazione Mondiale della Sanità, OMS)
WHO-TEQ	equivalenti di tossicità di 2,3,7,8-T ₄ CDD, ovvero quantità totale di PCDD, PCDF, e DL-PCB espressa come quantità "virtuale" di 2,3,7,8-T ₄ CDD secondo la scala WHO-TEF
WHO98-TEQ	sistema della WHO per la conversione in equivalenti di tossicità di 2,3,7,8-T ₄ CDD di concentrazioni analitiche di PCDD, PCDF, e DL-PCB (Van den Berg <i>et al.</i> , 1998)
WHO05-TEQ	sistema della WHO per la conversione in equivalenti di tossicità di 2,3,7,8-T ₄ CDD di concentrazioni analitiche di PCDD, PCDF, e DL-PCB (Van den Berg <i>et al.</i> , 2006)
UNEP	

PREMESSA

Le appendici al documento principale hanno il duplice obiettivo di cristallizzare le esperienze acquisite nella conduzione della campagna di indagini ambientali nella Regione Campania (Appendice A) e di evidenziare i punti critici risultati ancora aperti, sia dal punto di vista dell'interpretazione dei dati che degli approcci normativi vigenti in termini di qualità delle matrici ambientali e del rischio per l'ambiente e la salute umana derivanti da condizioni di contaminazione e degrado ambientale diffusi (Appendice B). Le appendici allegate rappresentano, nell'intento degli autori, una tappa di avvicinamento verso la definizione di linee guida che consentano di affrontare su basi certe le problematiche connesse alle varie fasi di campagne di indagine complesse ed articolate, come quella discussa nel presente documento in relazione alla Regione Campania.

APPENDICE A

PROPOSTA DI CRITERI PER LA CONDUZIONE DI INDAGINI AMBIENTALI SU PCDD, PCDF E PCB NEL SUOLO

Indice

- A.1 Che cosa sono le diossine, i furani e i PCB diossina simili
 - A.1.1 PCDD E PCDF
 - A.1.2 PCB
 - A.1.3 CONTAMINAZIONE DA PCDD, PCDF, E PCB NEL SUOLO
- A.2 Criteri di campionamento
 - A.2.1 Campionamento stratificato casuale
 - A.2.2 Campionamento ragionato
 - A.2.3 I siti di interesse nazionale
- A.3 prelievo e gestione dei campioni
 - A.3.1 Modalità di raccolta dei campioni di suolo
 - A.3.2 Interferenze e potenziali problemi
 - A.3.3 Etichettatura e riconoscimento
 - A.3.4 Modalità di trasporto e manutenzione
 - A.3.5 QA/QC
- A.4 analisi di laboratorio
- A.5 la normativa per i Suoli
- A.6 analisi dei dati
 - A.6.1 Conversione dei dati analitici in equivalenti di tossicità
 - A.6.2 Considerazioni in funzione dei TEF e del valore del n.d.

Lo scopo di questo documento è di presentare in maniera sintetica i principali argomenti, già estesamente trattati negli elaborati intermedi e nel rapporto finale, emersi nel corso della campagna d'indagine sulle diossine e furani in Campania. In particolare s'illustrano le linee generali inerenti alla progettazione della campagna d'indagine, al prelievo e gestione dei campioni, all'analisi dei risultati. Il documento è rivolto a tutti coloro, siano essi amministratori o tecnici, che hanno affrontato o affronteranno il tema della presenza, prima ancora che della contaminazione, di diossine furani e PCB diossina simili nei suoli, con lo scopo di aiutarli nello svolgimento del proprio lavoro.

A.1 CHE COSA SONO LE DIOSSINE, I FURANI E I PCB DIOSSINA SIMILI¹

Le policlorodibenzo-p-diossine (PCDD), i policlorodibenzofurani (PCDF) e i policlorobifenili (PCB) sono drocarburi aromatici clorurati classificati come inquinanti organici persistenti, diffusamente presenti nell'ambiente e nella catena alimentare.

A.1.1 PCDD E PCDF

Le PCDD/PCDF sono composti eteroaromatici triciclici policlorurati a struttura quasi planare, nei quali il livello di clorosostituzione varia da uno a otto [Figura A. 1]. Con l'eccezione degli ottacloroderivati, a ogni livello di clorosostituzione corrispondono più isomeri posizionali: in totale, si distinguono 75 congeneri delle PCDD e 135 dei PCDF.

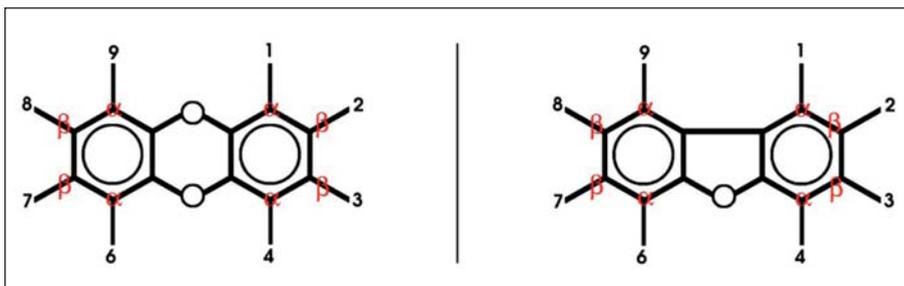


Figura A. 1: Formula di struttura delle diossine (sinistra) e dei furani (destra). I numeri indicano i possibili sostituenti clorurati

¹ Capitolo tratto da "analisi e monitoraggio ambientale in relazione alla situazione emergenza "diossina" nella Regione Campania" aprile 2009, N. Iacovella, A.L. Iamiceli, responsabile scientifico A. di Domenico (ISS)

Le PCDD/PCDF sono sostanze insolubili in acqua, fortemente lipofile, e con un'elevata tendenza al bioaccumulo e alla bioconcentrazione nelle catene alimentari [UNEP, 2003]. Per tali caratteristiche questi composti sono stati inclusi nella Convenzione di Stoccolma sui contaminanti organici persistenti (POP) [UNEP].

A. 1.2 PCB

I PCB costituiscono una famiglia di 209 composti, differenti a seconda del grado di clorurazione e, per uno stesso grado di clorurazione, della posizione degli atomi di cloro [Figura A.2]. 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, Clophen, Apirolio, etc.). Nell'Europa occidentale la loro produzione è cessata già da diversi anni; alcune deroghe sono state concesse a paesi dell'Europa dell'Est.

I PCB sono caratterizzati da bassa solubilità in acqua ed elevata lipoficità che ne favoriscono l'elevata persistenza ambientale e il bioaccumulo. Come le PCDD e i PCDF, anche i PCB sono stati inclusi nella Convenzione di Stoccolma sui POP [UNEP, 2009].

Solo i PCB coplanari presentano caratteristiche chimico-fisiche e tossicologiche paragonabili alle PCDD/PCDF: questi sono definiti PCB diossina-simili (DL-PCB), vale a dire simili alle diossine.

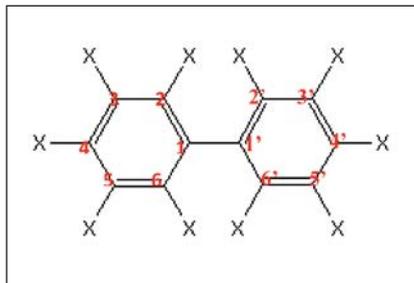


Figura A.2: Formula di struttura dei PCB

A. 1.3 CONTAMINAZIONE DA PCDD, PCDF E PCB NEL SUOLO

La scarsa biodegradazione e la conseguente lunga persistenza ambientale di PCDD e PCDF fanno sì che la loro presenza nell'ambiente sia ubiquitaria. La verifica dei livelli di contaminazione delle superfici coltivabili e/o destinate al pascolo, su cui possono insistere differenti attività agricole, costituisce un primo elemento critico che, in un intervallo temporale legato alla vita zootecnica degli animali, potrebbe provocare un sistematico bioaccumulo di tali contaminanti [Miniero *et al.*, 2001].

È risaputo che la contaminazione da PCDD e PCDF dei suoli, dovuta a ricadute aeree conseguenti ai processi di combustione, è condizionata da fattori legati al trasporto atmosferico unitamente alla dinamica di deposizione del particolato. Soli-

tamente, risulta confinata alla superficie del terreno [Stephens *et al.*, 1995], salvo generalmente lenta migrazione in profondità accompagnata da processi di diluizione [di Domenico *et al.*, 1980a,b]: gli animali che vengono allevati “a terra” possono assumere insieme al foraggio quantità non trascurabili di suolo potenzialmente contaminato, come peraltro descritto in bovini al pascolo [Healy, 1968]. È stato per esempio riportato [Air *et al.*, 2003] che galline allevate all’aperto (*free ranging*) possono produrre uova con un livello medio di contaminazione da PCDD e PCDF pari a 9 pgI-TEQ/g grasso, un valore circa tre volte più alto del livello massimo di 3 pgWHO-TEQ/g grasso stabilito a livello legislativo [Regolamento 1881/2006/CE del 19 Dicembre 2006] e di circa sette volte più alto della contaminazione media rilevata nelle uova di animali allevati in gabbia secondo i canoni dell’allevamento intensivo [Air *et al.*, 2002].

Ancora oggi sono diffusi nell’ambiente materiali che contengono PCB. Piccoli condensatori, contenenti solo pochi grammi di PCB, si possono ancora trovare in vecchi dispositivi elettrici utilizzati nelle aziende agricole, così come in frigoriferi e dispositivi d’illuminazione al neon [Dyke e Stratford, 1998]. Tali dispositivi elettrici, per le loro caratteristiche di piccolo ingombro, possono sfuggire ai censimenti effettuati dalle autorità preposte alla protezione ambientale, che in generale hanno attivato campagne per il corretto ritiro e messa in fuori-uso di tali componenti elettrici. È presumibile, pertanto, che vi sia una disseminazione nell’ambiente di potenziali sorgenti di PCB e dei prodotti che si originano dalla loro degradazione termica, quali soprattutto i PCDF [DEFRA, 2002].

In tale contesto, non si può escludere il rischio causato dalla contaminazione del suolo da PCDD, PCDF e PCB in seguito a dispersioni accidentali di fluidi dielettrici da apparecchiature in disuso, o per loro malfunzionamento, o dalla combustione di fluidi dielettrici e/o di materiali isolanti di plastica. Anche se di recente fabbricazione, i PCB sono generalmente contaminati da PCDD e PCDF approssimativamente tra 0,1 e 0,7 mg I-TEQ/kg prodotto, concentrazione che può rapidamente aumentare di tre o quattro ordini di grandezza nei vecchi fluidi o nei fluidi incidentati termicamente [De Felip *et al.*, 1994].

Un ulteriore contributo alla contaminazione del suolo da PCDD e PCDF potrebbe derivare dalle pratiche di fertilizzazione, attraverso l’utilizzo di fanghi di depuratori non certificati, per esempio fanghi che provengano da attività industriali specifiche [Rogers, 1996]. I fanghi dei depuratori sono un sottoprodotto dei trattamenti delle acque di scarico, caratterizzati da un elevato contenuto in nutrienti e materiale organico, che risulta utile per migliorare la fertilità del terreno. Tale caratteristica può rendere attraente il loro utilizzo in quelle aziende agricole che per scelta non desiderino ricorrere a trattamenti del terreno con fertilizzanti chimici.

La dinamica di contaminazione nei fanghi verte sulla capacità di molte sostanze chimiche lipofile di concentrarsi sui componenti solidi che si generano nei trattamenti delle acque di scarico. I dati sulla presenza di tali residui lipofili, tra cui PCDD e PCDF, hanno recentemente generato un certo interesse nel quadro di una regolamentazione nell’uso di fanghi di depurazione in agricoltura: per esempio, in Germania l’applicazione di fanghi sui pascoli o sui terreni coltivati a foraggi è stata vietata come misura precauzionale [Butzkamm-Erker e Mach, 1990; Schulz, 1993]. Pertanto, evitare che rifiuti di cicli industriali — quali i fanghi di depurazione contaminati — possano essere smaltiti sui suoli agricoli, per il loro utilizzo quali fertilizzanti organici, costituisce un’importante misura preventiva.

In un recente lavoro pubblicato dal US Department of Agriculture (USDA) [Huwe *et al.*, 2004] sono stati evidenziati carichi corporei elevati di PCDD e PCDF, nell'intervallo 8–54 pgWHO-TEQ/g grasso, in bovini allevati in aziende agricole situate lontano da fonti di emissioni antropiche. L'indagine epidemiologica ha identificato nella presenza di legni trattati con pentaclorofenolo — e utilizzati nella costruzione di staccionate, abbeveratoi, e *box* — la principale sorgente di contaminazione. In Italia, recentemente, nell'ambito dei piani di monitoraggio alimentari, sono stati riscontrati livelli di PCDD e PCDF nel *range* 33–88 pgWHO-TEQ/g grasso nelle uova di galline allevate su lettiera di trucioli provenienti da legno non vergine, a loro volta contaminati (40–50 pgWHO-TEQ/g prodotto) [Diletti *et al.*, 2005]. L'indagine epidemiologica ha permesso di risalire alla fonte di contaminazione, dovuta alla lavorazione di legname proveniente dal Camerun trattato con pentaclorofenolo. Diversi tipi di rifiuti derivanti dalle pratiche agricole possono costituire potenziali sorgenti di emissione di PCDD e PCDF, soprattutto in seguito alla loro combustione in condizioni di carenza di ossigeno, e in particolare in presenza di composti clorurati [EEA, 2001]. La produzione di questi rifiuti può essere diversificata in quantità e tipologia da azienda ad azienda, in base alle dimensioni, alla posizione geografica, e alla conduzione (es. biologica *vs.* convenzionale). La composizione dei rifiuti può essere varia e comprendere teli per insilati e serre, fascette, e reti avvolgenti, tubazioni in polivinilcloruro (PVC) per irrigazione, cartoni e loro anime, protezioni per alberi, e paletti di legno trattati con pentaclorofenolo quale preservante.

La presenza di materie plastiche in PVC e i residui di fitofarmaci e disinfettanti clorurati nei loro cartoni, che risultano tra l'altro rivestiti internamente in plastica, rappresentano una sorgente consolidata di PCDD e PCDF. È stato stimato che la combustione di residui a base di cloro presenti nei materiali di imballaggio potrebbe determinare formazione di quantità di tali composti comprese tra 0,3 e 2,5 µg I-TEQ/t [Berry *et al.*, 1993]. Carroll [2001] ha recentemente valutato la quantità di PCDD e PCDF che si sviluppa a partire da caminetti domestici alimentati con legna e dalla combustione di PVC: i valori si aggirano tra 1,5–10 e 0,5–3,4 gI-TEQ/anno in seguito alla combustione rispettivamente di 59.000 kt di legna e 520 kt di PVC. I fitofarmaci clorurati utilizzati in ambito agricolo — quali erbicidi, fungicidi, acaricidi, e insetticidi — costituiscono una lista importante [Mörner *et al.*, 2002]. In alcuni casi, la sintesi di tali fitofarmaci è accompagnata dalla formazione di PCDD e PCDF, che possono risultare presenti nel prodotto non purificato quali contaminanti tecnologici. Alcune pratiche agricole non codificate, quali il bruciare durante la stagione invernale le patate e le stoppie di piante e alberi trattati con fitofarmaci clorurati, al fine di bonificare le coltivazioni, possono portare alla generazione di fumi e ricadute aeree contaminati in modo abnorme da PCDD e PCDF.

Se si aggregano i dati per anno, risulta che a livello di azienda agricola si possono produrre tonnellate di rifiuti quali oli lubrificanti e idraulici, pneumatici, batterie, parti di macchinari non più funzionanti e di prodotti di rottamazione derivati, e fluidi dielettrici e scambiatori di calore (es., PCB, idrocarburi cloro fluorurati). Gli pneumatici fuori uso sono comunemente utilizzati per bloccare i teli di plastica nell'immagazzinamento e conservazione del foraggio in cumuli. In tale modo si favorisce l'instaurarsi di condizioni di costipazione della massa foraggiera e di anaerobiosi, atte a garantire una fermentazione lattica e la buona conservazione dell'alimento zootecnico. In alcuni casi i copertoni sono utilizzati come combustibile per bruciare le carcasse di animali [Geering *et al.*, 2001], quando non è possibile smaltirle in altro

modo (es., consegna a un impianto di *rendering*, o mediante interrimento). Quando gli pneumatici sono bruciati all'aperto a temperature sostanzialmente basse (200-500 °C) e in presenza di materiali metallici [Cook e Kemm, 2002], nei fumi si possono generare PCDD e PCDF a concentrazioni superiori a 4,6 ng I-TEQ/m³.

A.2 CRITERI DI CAMPIONAMENTO

Esistono, ovviamente, diversi criteri di campionamento che variano in funzione dell'obiettivo dell'indagine, della superficie dell'area da indagare e, non ultima, dalla disponibilità economica. Nel seguito di questo capitolo s'illustrano i due criteri principali, cui è stato aggiunto quello abitualmente utilizzato nei Siti d'Interesse Nazionale (SIN).

A.2.1 CAMPIONAMENTO STRATIFICATO CASUALE

Questa strategia di campionamento è finalizzata a quantificare la presenza di PCDD, PCDF e DL-PCB nelle aree dove non è individuabile una rilevante sorgente puntuale di contaminazione e/o dove non sia nota la presenza di fonti di contaminazione potenziale.

È stata, ad esempio, utilizzata nella prima fase della campagna relativa all'emergenza diossina in Campania realizzata da APAT nel corso del 2004, con l'obiettivo di compiere uno screening sull'eventuale presenza di PCDD, PCDF e DL-PCB nelle diverse matrici ambientali (suolo, sedimenti, acque superficiali e aria) della regione. In questo caso, infatti, le indagini non hanno voluto definire il quadro esaustivo del potenziale stato di contaminazione, né verificare ipotesi specifiche, ma fornire un quadro generale della presenza tipica dei contaminanti d'interesse nella Regione Campania.

Nella prima fase dell'indagine in Campania, la scelta del numero e dell'ubicazione dei campioni da prelevare si è basata sui criteri utilizzati negli studi condotti in diversi paesi, finalizzati alla definizione dei valori "tipici" di diossina nel suolo. Tali studi hanno evidenziato come, a parità d'altri fattori, la concentrazione delle diossine nelle matrici ambientali è, in via preliminare, funzione dell'uso del suolo. Pertanto, l'ubicazione dei campioni si è basata sulla tipologia d'utilizzo del suolo e sulla suddivisione del territorio rispetto ai limiti amministrativi delle 5 province campane per un totale di 200 campioni [Tabella A. 1].

Tabella A. 1: distribuzione geografica per uso del suolo dei campioni

Provincia	Urbano		Aree libere		Boschi		Agricolo	
	superficie [km ²]	campioni						
Avellino	74	3	165	2	441	7	2.103	30
Benevento	55	4	175	4	143	0	1.687	27
Caserta	164	2	281	5	437	5	1.751	27
Napoli	318	6	77	2	139	2	746	13
Salerno	118	5	895	16	1.535	8	2.353	32
Totale	729	20	1.593	29	2.695	22	8.639	129

La strategia prevede la suddivisione delle aree di campionamento secondo una griglia a maglia quadrata 1 km × 1 km (strati) e selezione casuale del punto di campionamento al suo interno (unità fondamentale di campionamento 40 × 40 m). Per ciascuna unità fondamentale sono prelevati cinque (5) incrementi, in corrispondenza dei quattro vertici dell'unità fondamentale e del punto centrale della stessa. I cinque (5) incrementi sono riuniti a formare un campione composito, rappresentativo dell'area d'interesse [Figura A.3 e A.4].

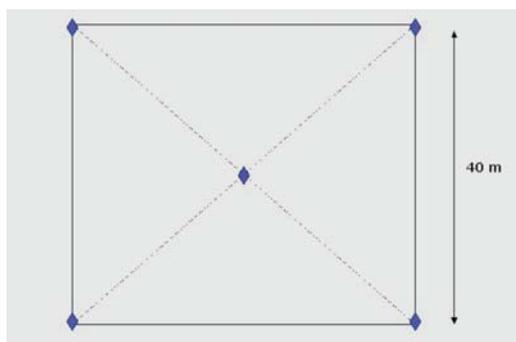


Figura A.3: il quadrato nero rappresenta l'unità fondamentale di campionamento, i rombi blu gli incrementi.



Figura A.4: delimitazione con rondella metrica dell'unità fondamentale di campionamento.

Il campionamento può essere eseguito con modi diversi in funzione dell'uso del suolo e quindi delle sue caratteristiche: ad esempio sullo strato più profondo (0-40 cm) per i campioni di suolo agricolo/rimaneggiato, sullo strato superficiale (0-10 cm) per le altre tipologie.

A.2.2 CAMPIONAMENTO RAGIONATO²

Tale strategia è adottata per le sorgenti puntuali di possibile contaminazione d'origine industriale o da incendi di rifiuti. In considerazione delle informazioni disponibili circa la direzione prevalente dei venti e della tipologia di emissione possono essere adottati diversi schemi di campionamento [Figura A.5].

Campionamento con vento prevalente: i punti di campionamento sono posti sopra-vento e sotto-vento rispetto al punto d'emissione di ciascun'installazione industriale. In corrispondenza d'ogni sito sono individuati quattro (4) punti di campionamento, di cui uno (1) sopra-vento e tre (3) sotto-vento. Il punto sopra-vento è posto entro 1 km dal punto d'emissione, mentre i tre (3) punti sotto-vento sono posti approssimativamente lungo un transetto, confinato in un settore angolare non superiore a 60° (con vertice corrispondente al punto stimato d'emissione). I punti di campionamento sotto-vento sono posti ad una distanza dal punto di emissione pari rispettivamente a 5, 10 e 15 volte l'altezza stimata del punto di emissione.

Campionamento senza vento prevalente: in assenza d'informazioni sul vento prevalente, per ciascuna sorgente puntuale sono individuati otto (8) punti di campionamento lungo una circonferenza di raggio pari a 10-15 volte l'altezza stimata del punto d'emissione. In corrispondenza dei quattro (4) punti cardinali (N, S, E, O) sono prelevati altrettanti campioni, che possono essere eventualmente completati da altri quattro (4) campioni, prelevati in punti individuati ruotando sulla circonferenza di 45° rispetto a ciascun punto cardinale.

Zone interessate da incendi di rifiuti: la strategia di campionamento predisposta per le emissioni puntuali prevede che le stesse siano trattate come emissioni da

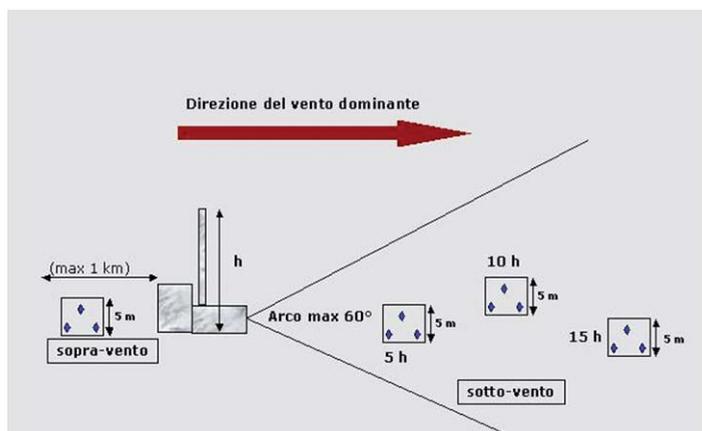


Figura A.5: schema di campionamento: in nero l'unità fondamentale di campionamento, in blu gli incrementi.

² da "piano di indagine misure di PCB, PCDD/PCDF in suolo emergenza diossina Campania" agosto 2008. Autore P. de Zorzi (ISPRA)

“ciminiera ad altezza zero”. Su questa base la circonferenza interessata dal campionamento avrà un raggio pari a 10-15 m [Figura A.6].

In ogni punto di campionamento è costituito un campione composito formato da tre (3) incrementi prelevati all'interno di un'unità fondamentale di forma quadrata e lato 5 m. Il campionamento potrà essere eseguito con modi diversi in funzione dell'uso del suolo, così come descritto nel capitolo precedente.



Figura A.6: incendio di pneumatici

A.2.3 I SITI DI INTERESSE NAZIONALE

I progetti di caratterizzazione dei siti d'interesse nazionale (SIN) sono esaminati nel corso delle Conferenze di Servizi (CdS), tenute presso il Ministero dell'Ambiente e della Tutela del Territorio e del Mare (MATTM).

Frequentemente le CdS prescrivono che le indagini sul suolo debbano comprendere anche il prelievo di “*top soil*”, per un'aliquota pari al 10% dell'intero numero dei campioni previsti, finalizzato all'analisi di PCDD, PCDF e DL-PCB provenienti dalle ricadute atmosferiche dovute ad incendi o emissioni non controllate.

In questo caso è utile porre l'accento sul fatto che il campione deve essere prelevato in corrispondenza d'aree libere non pavimentate né asfaltate, quali ad esempio aiuole o terreni scoperti. In assenza di queste condizioni, è da escludere il campionamento del primo strato di suolo sottostante l'asfalto o altri tipi di copertura, la cui analisi potrebbe fuorviare i risultati dell'indagine.

A.3 PRELIEVO E GESTIONE DEI CAMPIONI

A.3.1 MODALITÀ DI RACCOLTA DEI CAMPIONI DI SUOLO

I campioni di suolo sono raccolti utilizzando una sessola d'acciaio o alluminio, per campioni di suolo superficiale (0-10 cm), ed una trivella manuale, nel caso di suoli nello strato più profondo (0-40 cm).

Per i campioni superficiali (0-10 cm) raccogliere ciascun incremento, formante il campione composito, dopo aver preventivamente delimitato una superficie quadrata 50×50 cm. Prelevare l'incremento con una sessola d'acciaio o alluminio a manico corto [capacità 250 mL circa], avendo cura di non superare la profondità di 10 cm. Eliminare preventivamente vegetazione, radici e sassi (> 2 cm) d'ostacolo alle operazioni di campionamento. Raccogliere ciascun incremento all'interno di un contenitore in acciaio da 5 L circa per una preliminare omogeneizzazione [Figura A.7]. Procedere alla successiva quartatura del campione composito per l'estrazione dei campioni di laboratorio di massa pari a circa 1 kg. Costituire quattro campioni di laboratorio:

- uno da destinare alle misure di PCDD/PCDF e PCB;
- due di riserva/controllo;
- uno per le misure di granulometria.

Inserire il campione all'interno del contenitore direttamente dal campionatore o, preferibilmente utilizzando un imbuto di vetro posto in corrispondenza della bocca del contenitore stesso al fine di prevenire possibili perdite di campione.



Figura A.7: prelievo dell'incremento e contenitore per l'omogeneizzazione.

Per i campioni profondi (0-40 cm) utilizzare una trivella manuale per suoli eterogenei o sabbiosi (secondo il tipo di suolo), con sonda d'acciaio di lunghezza adeguata. Eliminare preventivamente vegetazione, radici e sassi (> 2 cm), quindi procedere come sopra.

Tutti i campioni di laboratorio sono conservati in contenitori di vetro (capacità circa 1 L), con interposto un foglio d'alluminio tra tappo e contenitore. Il contenitore deve essere nuovo, non reattivo e privo d'ogni contaminante interferente con gli analiti d'interesse. I contenitori eventualmente riutilizzati devono essere decontaminati con solvente puro (acetone). Completata l'operazione di campionamento, riporre i singoli contenitori all'interno di sacchetti di plastica neri.

A.3.2 INTERFERENZE E POTENZIALI PROBLEMI

Il problema principale è rappresentato da possibili fenomeni di contaminazione incrociata dovuti a:

- contaminazione del campione a contatto con il campionatore (materiale non idoneo, campionatore non pulito);
- contaminazione del campione da parte dei contenitori e/o di altri accessori e materiali.

Per minimizzare tali fenomeni a) il campionatore deve essere di materiale compatibile con gli analiti da determinare, b) in ogni punto di campionamento, ad eccezione della fase di costituzione di campioni composti da più incrementi, il campionatore deve essere preventivamente pulito con solvente puro (acetone), c) tutti i contenitori eventualmente riutilizzati devono essere preventivamente decontaminati (in laboratorio o in campo) con solvente di purezza analitica (acetone), d) decontaminare con purezza analitica (acetone) l'imbuto di vetro e la superficie del foglio di alluminio interposto tra tappo e contenitore ed a contatto con il campione, e) utilizzare guanti monouso in nitrile e comunque evitare per quanto possibile il contatto diretto con il campione prelevato.

Prima d'ogni nuova operazione di campionamento, pulire le attrezzature eliminando il materiale grossolano rimasto eventualmente a contatto con la sonda o con la sessola. Aiutarsi nella pulizia con una spazzola metallica. Procedere successivamente alla decontaminazione con purezza analitica (acetone). Durante le fasi di decontaminazione in campo con solvente puro dotarsi di recipienti dove raccogliere gli eventuali residui del lavaggio e il materiale utilizzato per eseguirlo, per l'opportuno successivo smaltimento.

A.3.3 ETICHETTATURA E RICONOSCIMENTO

Ciascun contenitore destinato a raccogliere il campione di laboratorio deve essere preventivamente etichettato e codificato, ponendo un'etichetta adesiva sul contenitore stesso ed analogo etichetta in cartoncino legata con spago al collo del contenitore.

Di seguito si fornisce un esempio del codice identificativo utilizzato per la campagna condotta da ISPRA in Campania.

Codice APAT/NA/SUO/XX/AG/NNN/Y

APAT: Committente;

NA: Sigla della Provincia (es. Napoli);

SUO: Suolo

XX: Tipologia di substrato (TS = suolo superficiale, SP = suolo profondo)

AG: Uso del suolo (es Agricolo);

NNN: Numero progressivo del campione (predefinito in fase di programmazione lavori, a partire da n° 271);

Y: 1 = analisi chimiche;

2= riserva/controllo

3= riserva/controllo;

4= analisi granulometrica

La Scheda di Campionamento riporterà il medesimo codice escluso il riferimento al sotto-campione (Y): APAT/NA/SUO/XX/AG/NNN.

A.3.4 MODALITÀ DI TRASPORTO E MANUTENZIONE

Tutti i campioni sono trasportati in laboratorio all'interno di recipienti di vetro (con tappo di materiale inerte) e posti singolarmente all'interno di sacchetti neri. Avere cura di trasportare i campioni evitando urti e possibili rotture dei contenitori. Non è possibile recuperare porzioni di campione eventualmente fuoriuscito dal contenitore a seguito di rotture dello stesso. Nel caso procedere ad un nuovo campionamento.

I campioni devono essere conservati in laboratorio, prima delle operazioni di preparazione, a temperatura controllata.

A.3.5 QA/QC

Al fine di poter valutare gli effetti derivanti dalla variabilità introdotta dalle operazioni di campionamento, si procede al campionamento in duplicato di una porzione dei punti di campionamento individuati. La duplicazione è eseguita per quanto possibile in condizioni di ripetibilità, sulla base dei punti di campionamento selezionati preliminarmente all'avvio delle operazioni di campionamento stesso.

Specificatamente si procederà alla duplicazione del 10% dei campioni, entro il numero massimo di quelli previsti nel piano di campionamento, prelevandolo, preferibilmente, dal campione composito formato dalla raccolta degli incrementi. Riportare tutte le informazioni rilevanti circa le operazioni di campionamento nella Scheda di Campionamento contenente tutte le informazioni necessarie ad assicurare una "catena di custodia". Apportare le note necessarie in caso di scostamento dalla procedura definita.

Foto d'ogni punto di campionamento, con evidenziati la data e il codice del campione prelevato, consentono di controllare nel tempo la qualità del campionamento eseguito.

A.4 ANALISI DI LABORATORIO

Le determinazioni analitiche di PCDD/PCDF dovranno essere effettuate con strumentazione HRGC/HRMS; i risultati dovranno essere espressi in termini di concentrazione dei singoli congeneri e per ciascuno di essi dovranno essere riportati i Fattori di Tossicità Equivalente (TEF) utilizzati per il confronto con i limiti di riferimento della normativa vigente.

A.5 LA NORMATIVA PER I SUOLI

Il riferimento normativo è 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. Nell'allegato 5 alla parte quarta, la *Tabella 2* riporta le concentrazioni soglia di contaminazione (CSC) per i suoli, riferite alla specifica destinazione d'uso dei siti, la *Tabella 3*, le CSC per le acque sotterranee.

I valori di CSC per PCDD/PCDF, indicati nella *Tabella 1*, sono espressi come "Sommatoria PCDD, PCDF (conversione TEQ)" e sono pari a 1×10^{-5} mg/kg nei siti ad uso verde pubblico, privato e residenziale (colonna A) e a 1×10^{-4} mg/kg nei siti ad uso commerciale e industriale (colonna B). È da notare che la tabella non riporta CSC riferite ai soli DL-PCB, ma ai PCB.

Tabella A.2: concentrazione soglia di contaminazione (CSC) per i suoli

Analita	A	B
Diossine e Furani Sommatoria PCDD, PCDF (mg/kg conversione TEQ)	1×10^{-5}	1×10^{-4}
PCB (mg/kg s.s.)	0,06	5

Tabella A.3 concentrazione soglia di contaminazione (CSC) per le acque sotter-

Analita	CSC
Diossine e Furani Sommatoria PCDD, PCDF ($\mu\text{g/l}$ conversione TEQ)	4×10^{-6}
PCB ($\mu\text{g/l}$)	0,01

In caso di superamento delle CSC, al sito è applicata la procedura d'analisi del rischio sito specifica per la determinazione delle concentrazioni soglia di rischio (CSR). Qualora gli esiti di questa procedura dimostrino che la concentrazione dei contaminanti presenti nel sito è superiore ai valori di concentrazione soglia di rischio (CSR), il soggetto responsabile sottopone alla Regione, nei successivi sei mesi dall'approvazione del documento d'analisi di rischio, il progetto operativo degli interventi di bonifica o di messa in sicurezza, operativa o permanente e, ove necessario, le ulteriori misure di riparazione e di ripristino ambientale, al fine di minimizzare e ricondurre ad accettabilità il rischio derivante dallo stato di contaminazione presente nel sito.

Da evidenziare che la normativa lascia alcuni spazi d'interpretazione, che qui si accennano brevemente ma saranno illustrati meglio nel capitolo seguente, quali:

- per quanto riguarda il parametro PCDD/PCDF, la norma non specifica che tipo di fattori di tossicità equivalente (conversione TEQ) utilizzare tra quelli usati internazionalmente;
- per i DL-PCB, la norma indica il limite per i PCB, la concentrazione limite si riferisce quindi alla sommatoria dei 209 congeneri dei PCB, indipendentemente dal fatto che possano ascrivere o meno a quelli diossina simili e quindi alla loro tossicità;
- la norma non specifica i valori da considerare nella sommatoria dei differenti congeneri, nel caso in cui un congenere sia presente nel campione a concentrazioni inferiori al limite di rilevabilità.

Nel caso specifico della Regione Campania, è opportuno evidenziare che il Piano Regionale di Bonifica dei Siti Inquinati [approvato dalla Giunta Regionale con Deliberazione 711 del 13 giugno 2005] nel capitolo 9.2 "I limiti di riferimento (la situazione finale)", prevede in relazione alla matrice suolo che *"Per quanto riguarda i suoli da uso agricolo si prenderà a riferimento la colonna A della tabella 1 dell'Allegato 1 al D.M. 471/99"* [attualmente D.Lgs. 152/06].

A.6 ANALISI DEI DATI

A.6.1 CONVERSIONE DEI DATI ANALITICI IN EQUIVALENTI DI TOSSICITÀ

PCDD, PCDF e PCB sono presenti nell'ambiente come miscele complesse di vari congeneri. Tra i 210 congeneri che compongono il gruppo delle PCDD e dei PCDF, solo 17, quelli con sostituenti nelle posizioni 2, 3, 7, e 8, hanno interesse tossicologico a causa del loro potenziale cancerogeno e dei possibili effetti sulla riproduzione e sul sistema immunitario [IARC, 1997]. Il più attivo tra tutti i congeneri è la 2,3,7,8-tetraclorodibenzo-p-diossina [2,3,7,8-TCDD] i cui effetti tossici, su animali da laboratorio, si verificano anche a esposizioni molto basse; gli altri congeneri esercitano un'azione simile, ma di minore intensità a parità d'esposizione.

Tra i 209 congeneri del gruppo dei PCB un interesse particolare da un punto di vista tossicologico è legato a quei 12 congeneri approssimativamente stereoisomeri della 2,3,7,8-TCDD, i cosiddetti DL-PCB (PCB diossina simili o PCB *dioxin like*), con le quattro posizioni orto (2, 2', 6, 6') libere (DL-PCB non-orto-sostituiti) o al massimo monocloro-sostituite (DL-PCB mono-orto-sostituiti). A causa della loro struttura, l'azione tossica di questi congeneri è simile a quella della 2,3,7,8-TCDD, ma di minore intensità.

Il rischio per l'essere umano e per l'ambiente derivante dall'esposizione a PCDD, PCDF e DL-PCB è 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 (TEF), così ottenendo la conversione del risultato analitico congenere-specifico in unità analitico-tossicologiche. La somma di tutti i TEQ ottenuti fornisce la concentrazione totale dei composti diossina-simili espressi in equivalenti tossicologici di 2,3,7,8-TCDD (TEQ). Per tale conversione sono state utilizzate varie scale di tossicità relativa. Quelle più comunemente impiegate [Tabelle 1 e 2] sono la scala sviluppata in sede NATO/CCMS [1988] nel periodo 1986-1988 e definita per tale motivo "internazionale" (I-TEF), tale scala include esclusivamente i TEF per le PCDD e i PCDF, e la scala stabilita dalla World

Health Organization (WHO) nel 1997 [Van den Berg *et al.*, 1998], aggiornata nel 2005 [Van den Berg *et al.*, 2006] che comprende anche i TEF per i DL-PCB.

Quindi la determinazione analitica totale è riferita ad una concentrazione di tossicità equivalente (TEQ) data dalla relazione:

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

Dove C_i e TEF_i sono rispettivamente la concentrazione e il fattore di tossicità equivalente del singolo congenere. Nella pratica le concentrazioni analitiche vanno moltiplicate per i fattori di tossicità definiti per ciascun congenere e quindi va effettuata la sommatoria delle tossicità così ricavate.

La normativa [D.Lgs. 152/06], come descritto nel capitolo precedente, prevede che le concentrazioni dei parametri PCDD/PCDF siano espressi in termini di tossicità equivalente, anche se non specifica che tipo di fattori di tossicità equivalente (conversione TEQ) utilizzare tra quelli appena descritti.

Nella Tabella seguente si riportano i valori di tossicità equivalente (citati poco sopra) che si possono utilizzare nella trattazione dei dati.

Tabella A.4: elenco dei PCDD, PCDF e DL-PCB con i relativi fattori di tossicità equivalente

Numero CAS	congenere	I-TEF	WHO98-TEF	WHO05-TEF
1746-01-6	2,3,7,8-TCDD	1	1	1
40321-76-4	1,2,3,7,8-PeCDD	0,5	1	1
39227-28-6	1,2,3,4,7,8-HxCDD	0,1	0,1	0,1
57653-85-7	1,2,3,6,7,8-HxCDD	0,1	0,1	0,1
19408-74-3	1,2,3,7,8,9-HxCDD	0,1	0,1	0,1
35822-46-9	1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	0,01	0,01	0,01
3268-87-9	1,2,3,4,6,7,8,9-OCDD	0,001	0,0001	0,0003
51207-31-9	2,3,7,8-TCDF	0,1	0,1	0,1
57117-41-6	1,2,3,7,8-PeCDF	0,05	0,05	0,03
57117-31-4	2,3,4,7,8-PeCDF	0,5	0,5	0,3
70648-26-9	1,2,3,4,7,8-HxCDF	0,1	0,1	0,1
57117-44-9	1,2,3,6,7,8-HxCDF	0,1	0,1	0,1
72918-21-9	1,2,3,7,8,9-HxCDF	0,1	0,1	0,1
60851-34-5	2,3,4,6,7,8-HxCDF	0,1	0,1	0,1
67562-39-4	1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	0,01	0,01	0,01
55673-89-7	1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	0,01	0,01	0,01
39001-02-0	1,2,3,4,6,7,8,9-OCDF	0,001	0,0001	0,0003
32598-13-3	3,3',4,4'-Tetrachlorobiphenyl (PCB 77)		0,0001	0,0001
70362-50-4	3,4,4',5-Tetrachlorobiphenyl (PCB 81)		0,0001	0,0003
31508-00-6	2,3',4,4',5-Pentachlorobiphenyl (PCB 118)		0,0001	0,00003
65510-44-3	2',3,4,4',5-Pentachlorobiphenyl (PCB 123)		0,0001	0,00003
74472-37-0	2,3,4,4',5-Pentachlorobiphenyl (PCB 114)		0,0005	0,00003
32598-14-4	2,3,3',4,4'-Pentachlorobiphenyl (PCB 105)		0,0001	0,00003
57465-28-8	3,3',4,4',5-Pentachlorobiphenyl (PCB 126)		0,1	0,1
52663-72-6	2,3',4,4',5,5'-Hexachlorobiphenyl (PCB 167)		0,00001	0,00003
38380-08-4	2,3,3',4,4',5-Hexachlorobiphenyl (PCB 156)		0,0005	0,00003
69782-90-7	2,3,3',4,4',5'-Hexachlorobiphenyl (PCB 157)		0,0005	0,00003
32774-16-6	3,3',4,4',5,5'-Hexachlorobiphenyl (PCB 169)		0,01	0,03
39635-31-9	2,3,3',4,4',5,5'-Heptachlorobiphenyl (PCB 189)		0,0001	0,00003

Inoltre, la norma indica il limite per i PCB e non per i soli DL-PCB: la concentrazione limite si riferisce quindi alla sommatoria dei 209 congeneri dei PCB, indipendentemente dal fatto che possano ascrivere o meno a quelli diossina simili e quindi alla loro tossicità.

La tendenza attuale è quella di sommare la tossicità equivalente dei DL-PCB a quella dei PCDD/PCDF, anche se questo, in teoria, richiederebbe una nuova formulazione della norma sia negli analiti sia nei limiti da adottare. A tale proposito, è da evidenziare che quest'approccio è già usato nelle norme nazionali relative ai sedimenti degli ambienti marini e di transizione.

A.6.2 CONSIDERAZIONI IN FUNZIONE DEI TEF E DEL VALORE DEL N.D.

Come già accennato, la norma non specifica quali Fattori di Tossicità Equivalenti (TEF) utilizzare, né quali valori considerare nella sommatoria dei differenti congeneri, nel caso in cui un congenere sia presente nel campione a concentrazioni inferiori al limite di rilevabilità.

È ovvio che l'uso di diversi TEF, così come la scelta di quale valore utilizzare (0, 0,5 LOQ, 1 LOQ) nel caso di concentrazioni inferiori al limite di rilevabilità, implicano variazioni in termini di TEQ.

A titolo d'esempio, la *Tabella A.5*, riferita alla prima campagna effettuata nel 2004 in Campania in occasione dell'emergenza diossine, riporta come si distribuiscono le concentrazioni dei campioni nelle varie classi, in funzione dei valori di TEF utilizzati (WHO98 e I) e del valore di n.d. qualora sia stata rilevata una concentrazione inferiore al limite di rilevabilità. In questo ultimo caso, per verificare la variazione dei TEQ al variare dei valori associati al n.d. (limite di rilevabilità), sono state calcolate le tossicità totali sostituendo al n.d. i valori di 0, 0,5 LOQ, 1 LOQ.

Tabella A.5: TEQ PCDD PCDF calcolati in funzione differenti TEF e limiti rilevabilità.

Numero di campioni per classi di concentrazione	PCDD/PCDF [n.d.=LOQ]	PCDD/PCDF [n.d.=0,5 LOQ]	PCDD/PCDF [n.d.=0]	PCDD/PCDF [n.d.=LOQ]	PCDD/PCDF [n.d.=0,5 LOQ]	PCDD/PCDF [n.d.=0]
	WHO98-TEQ			I-TEQ		
>10 ng/TEQ/kg	8	8	8	9	9	8
2-10 ng/TEQ/kg	14	13	12	12	11	12
1-2 ng/TEQ/kg	117	18	6	39	17	7
<1 ng/TEQ/kg	61	161	174	140	163	173

In *Tabella A.6* gli stessi confronti sono fatti considerando la sommatoria dei PCDD, PCDF e DL- PCB espressi in TEQ.

Tabella A.6: TEQ PCDD/PCDF+DL-PCB calcolati in funzione di differenti TEF e LOQ.

Numero di campioni per classi di concentrazione	PCDD/F	PCDD/F	PCDD/F	PCDD/F	PCDD/F	PCDD/F
	+ DL-PCB [n.d.= LOQ]	+ DL-PCB [n.d.=0,5 LOQ]	+ DL-PCB [n.d.=0]	+ DL-PCB [n.d.= LOQ]	+ DL-PCB [n.d.=0,5 LOQ]	+ DL-PCB [n.d.=0]
WHO98-TEQ			I-TEQ			
>10 ng/TEQ/kg	11	11	11	12	12	11
2-10 ng/TEQ/kg	17	15	12	15	14	12
1-2 ng/TEQ/kg	169	32	15	112	27	17
<1 ng/TEQ/kg	3	142	162	61	147	160

Si osserva che l'utilizzo dei differenti fattori di TEF e dei valori impiegati in caso di n.d. non determina sostanziali differenze nelle classi più alte (>2 ng TE/kg); viceversa come atteso, ha un peso significativo per le classi di concentrazione inferiori a 2 ng TEQ/kg.

BIBLIOGRAFIA

- AIR V., PLESS-MULLOLI T., SCHILLING B., PAEPKE O. [2003]. Environmental non-feed contributors to PCDD/PCDF in free-range allotment poultry eggs: many questions and some answers. *Organohalogen Compounds* 63, 126–129.
- AIR V., PLESS-MULLOLI T., SCHILLING B., PÄPKE O., FOSTER K. [2002]. Follow-up assessment of PCDD/PCDF in eggs from allotments in Newcastle upon Tyne, England. *Organohalogen Compounds* 57, 237–241.
- BERRY R.M., LUTHE C.E., VOSS R.H. [1993]. Ubiquitous nature of dioxins: A comparison of the dioxins content of common everyday materials with that of pulps and papers. *Environmental Science and Technology* 27, 1164–1168.
- BERDOWSKI J.J.M., BAAS J., BLOOS J.P.J., VISSCHEDIJK A.J.H., ZANDVELD P.Y.J. [1997] The European Atmospheric Emission Inventory for Heavy Metals and Persistent Organic Pollutants. Umweltforschungsplan des Bundesministers für Umwelt, Naturschutz und Reaktorsicherheit. Luftreinhaltung. Forschungsbericht 104 02 672/03. TNO, Apeldoorn, The Netherlands.
- BUTZKAMM-ERKER R., MACH R.E. [1990]. Neuere Daten über Dioxingehalte in Klärschlämmen, Korrespondenz Abwasser 37 (2/1990), pp. 161–163.
- CARROLL W.F. JR. [2001]. The relative contribution of wood and poly(vinyl chloride) to emissions of PCDD and PCDF from house fires. *Chemosphere* 45, 1173–1180.
- CROSBY D.G., WONG A.S. [1997]. Environmental degradation of 2,3,7,8-tetrachlorodibenzo- p -dioxin (TCDD). *Science* 195, 1337–1338.
- DE FELIP E., DI DOMENICO A., FALLENINI M., FERRI F., IACOVELLA N., MENALE G., TAFANI P., TOMMASINO G., TURRIO BALDASSARRI L. [1994]. Polychlorodibenzodioxin and polychlorodibenzofuran levels in dielectric fluids containing polychlorobiphenils. *Toxicology and Environmental Chemistry* 46, 239–260.
- DEFRA - DEPARTMENT FOR ENVIRONMENT, FOOD AND RURAL AFFAIRS [2002]. Dioxins and dioxin-like PCBs in the UK environment. Consultation document. London: Defra

- Publications. Disponibile all'indirizzo: <http://www.scotland.gov.uk/library5/environment/dpcb.pdf>; ultima consultazione 01/06/10.
- DE ROSA C.T., BROWN D., DHARA R., GARRETT W., HANSEN H., HOLLER J., JONES D., JORDAN-IZAGUIRRE D., O'CONNOR R., POHL H., XINTARAS C. [1997]. Dioxin and dioxin-like compounds in soil, Part I: ATSDR interim policy guideline. Agency for Toxic Substances and Disease Registry. *Toxicology and Industrial Health* 13, 759-768.
- DILETTI G., CECI R., DE MASSIS M.R., SCORTICHINI G., MIGLIORATI G. [2005]. A case of eggs contamination by PCDD/Fs in Italy: analytical levels and contamination source identification. *Organohalogen Compounds* 67, 1460-1461.
- DYKE P.H., STRATFORD J. [1998]. Updated inventory of PCB releases in the UK. *Organohalogen Compounds* 36, 365-368.
- EEA [European Environment Agency] [2001]. Towards sustainable agricultural waste management. Technical Report. Bristol. Disponibile all'indirizzo: <http://www.massbalance.org/projects/summaries/Reports/Towards%20Use%20of%20agricultural%20waste.pdf>; ultima consultazione 18/10/05.
- EMEP/CORINAIR Guidebook 2005 http://www.eea.europa.eu/publications/EMEP-CORINAIR5/Sources_of_PCB_emissions.pdf;
- HORN A.L., DÜRING R.A., GÄTH S. [2003]. Comparison of decision support systems for an optimised application of compost and sewage on agricultural land based on heavy metal accumulation in soil. *The Science of the Total Environment* 311, 35-48.
- HYÖTYLÄINEN T., HARTONEN K. [2002]. Determination of brominated flame retardants in environmental samples. *Trends in Analytical Chemistry*, 21, 13-30.
- ISPRA (ex APAT) [2006] Diossine Furani e PCB.
- MÖRNER J., BOS R., FREDRIK M. [2002]. Reducing and eliminating the use of persistent organic pesticides. Guidance on alternative strategies for sustainable pest and vector management. Geneva: IOMC Inter organization programme for the sound management of chemicals. Disponibile all'indirizzo: <http://www.chem.unep.ch/pops/pdf/redelipops/redelipops.pdf>.
- NATO/CCMS [1988]. International toxicity equivalency factor [I-TEF] method of risk assessment for complex mixtures of dioxins and related compounds. Report Number 176, Committee on the Challenges of Modern Society, North Atlantic Treaty Organization.
- ROGERS H.R. [1996]. Sources behaviour and fate of organic contaminants during sewage treatment and in sewage sludges, *The Science of the total Environment* 185, (1-3) 3-26.
- SCHULZ D. [1993]. PCDD/PCDF- German policy and measures to protect man and the environment, *Chemosphere* 27 (1-3) 501-507.
- STEPHENS R.D., PETREAS M.X., HAYWARD D.G. [1995]. Biotransfer and Bioaccumulation of Dioxins and Furans from soil: chickens as a model for foraging animals. *The Science of the Total Environment* 175, 253-273.
- THOMAS G.O., SWEETMAN A.J., PARKER C.A., KREIBICH H., JONES K.C. [1998]. Developmental validation of methods for the trace determination of PCBs in biological matrices. *Chemosphere* 36, 2447-2459.
- UNEP [2003]. Global Report 2003. Regionally Based Assessment of Persistent Toxic Substances. United Nations Environment Program Chemicals, Geneva, Switzerland.

- UNEP [2001]. Persistent Organic Pollutants. United Nations Environment Programme. Disponibile all'indirizzo: www.chem.unep.ch/pops/; ultima consultazione 31/05/10.
- US EPA [1995]. A guide to the biosolids risk assessments for the EPA Part 503 Rule. [EPA/832/B-93/005]. U.S. E.P.A. Office of Wastewater Management. Washington, DC. Disponibile all'indirizzo: <http://www.epa.gov/owm/mtb/biosolids/503rule/>; ultima consultazione 18/10/05.
- US EPA [2003]. Exposure and Human Health Reassessment of 2,3,7,8-Tetrachlorodibenzo-*p*-Dioxin (TCDD) and Related Compounds. EPA/600/P-00/001Cb. Exposure Assessment and Risk Characterization Group National Center for Environmental Assessment - Washington Office of Research and Development U.S. Environmental Protection Agency Washington, DC.
- US EPA [2006]. An inventory of sources and environmental releases of dioxin-like compounds in the United States for the years 1987, 1995, and 2000. EPA/600/P-03/002F. National Center for Environmental Assessment - Office of Research and Development U.S. Environmental Protection Agency Washington, DC.
- 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. TOXIC EQUIVALENCY FACTORS (TEFs) FOR PCBs, PCDDs, PCDFs FOR HUMANS AND WILDLIFE [1998]. *Environmental Health and Perspectives* 106, 775-792.
- 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. *Toxicol Sciences* 93 (2) 223-241.

APPENDICE B

CRITERI PER LA VALUTAZIONE DEL RISCHIO DERIVANTE DA ESPOSIZIONE A MATRICI CONTAMINATE DA PCDD, PCDF E PCB

Indice

- B.1 Parte Generale: Introduzione alle Relazioni tecnico – scientifiche allegatae**
 - B.1.1 Premessa
 - B.1.2. Riferimenti della principale normativa di settore
 - B.1.3 Il Contesto generale di riferimento
 - B.1.4. Conclusioni
 - B.1.5. Bibliografia
- B.2 Relazione Tecnica Istituto Superiore di Sanità – “PCDD, PCDF, e PCB: la normativa ambientale in relazione alla gestione del rischio negli alimenti”.**
 - B.2.1 Introduzione
 - B.2.2 PCDD, PCDF e DL-PCB: conversione dei dati analitici in equivalenti di tossicità
 - B.2.3 Limiti di legge per PCDD/PCDF e scale di tossicità
 - B.2.4 Limiti di legge per PCB.
 - B.2.5 Lower, medium, o upper bound: espressione dei dati cumulativi
 - B.2.6 Valutazione della conformità al limite di legge
- B.3 Relazione Tecnica Università del Piemonte Orientale – “Diossine nei suoli: strumenti di indagine e valutazione”.**

B.1. INTRODUZIONE ALLE RELAZIONI TECNICO-SCIENTIFICHE

I. PARISI

ISPRA – Dipartimento Tutela delle Acque Interne e Marine

B.1.1 PREMESSA

Questa appendice vuole fornire spunti di riflessione scientifica di alcuni esperti del settore, a diverso titolo competenti, *relativamente ad alcune problematiche significative emerse nell'ambito delle indagini ambientali nella regione Campania, oggetto del documento principale.*

L'appendice consta di due relazioni tecnico – scientifiche, redatte dagli esperti dell'Istituto Superiore di Sanità (ISS) e dell'Università del Piemonte Orientale, che rappresentano il risultato di un lavoro di sintesi per la definizione dello stato dell'arte delle conoscenze e dei principali elementi di interesse nei seguenti ambiti:

- 1) armonizzazione, per quanto riguarda i PCDD, PCDF e PCB, delle norme ambientali con quelle di tipo sanitario al fine di tener conto, in un contesto unitario ed integrato, delle problematiche ambientali e della salute.,
- 2) valutazione del rischio ambientale attraverso l'approccio ecotossicologico

In particolare, i contenuti e le informazioni riportate nelle relazioni tecniche vogliono rappresentare:

- *“una breve riflessione su alcune criticità emerse nell'applicazione del D.Lgs. 152/2006 per la verifica della conformità dei suoli ai limiti di legge stabiliti per PCDD+PCDF e PCB ”* [ISS].
- uno strumento di valutazione *“nel complesso, di un effetto ecotossicologico rilevante in termini di rischio verso il biota”* [Università Piemonte Orientale].

B.1.2. ORIENTAMENTI E CONTENUTI DELLA PRINCIPALE NORMATIVA AMBIENTALE DI SETTORE

Al fine di caratterizzare il vasto campo di azioni concernenti gli argomenti trattati nelle Relazioni tecnico – scientifiche è stata effettuata una ricognizione dei principali riferimenti normativi vigenti nei settori di interesse:

- contaminazione da PCDD, PCDF e PCB , nel suolo superficiale, sottosuolo, acque, sedimenti, nonché, alimenti e mangimi [*Tabelle B. 1, B.2 e B.3*];
- ruolo dei saggi ecotossicologici nella valutazione e gestione del rischio ambientale [*Tabella B.4*].

A tale proposito, sono state elaborate le specifiche tabelle di sintesi, riportate nel seguito, comprendenti oltre il riferimento di legge anche il campo di applicazione e le disposizioni previste.

Per una visione globale sono state considerate, laddove emanate, le principali direttive/riferimenti internazionali, europee e nazionali.

Tabella B.1: Legislazione e misure regolamentari adottate dall'UE per controllare le concentrazioni di PCDD/PCDF e PCBs nel suolo, acque e sedimenti

Riferimento	Data Pubblicazione	Titolo	Paese di riferimento	Descrizione
COM/2010/0562 def	trasmesso al Consiglio in data 15/10/2010	Comunicazione della Commissione al Consiglio, al Parlamento Europeo e al Comitato Economico e Sociale Europeo relativa all'attuazione della strategia comunitaria sulle diossine, i furani e i bifenili policlorurati [COM(2001)593] - Terza relazione consuntiva	Comunità europea/Stati Membri	Terza relazione consuntiva sull'attuazione della strategia comunitaria sulle diossine, furani e bifenili policlorurati che sintetizza le attività intraprese dalla Commissione nel periodo 2007-2009 nei settori pertinenti per ridurre la presenza di diossine e PCB nell'ambiente, negli alimenti e nei mangimi
COM/2010/0514 def	trasmesso al Consiglio in data 28/09/2010	Relazione della commissione al Parlamento Europeo e al Consiglio sull'applicazione del regolamento (CE) n. 850/2004 relativo agli inquinanti organici persistenti in conformità all'articolo 12, paragrafo 6, del regolamento	Comunità europea/Stati Membri	La relazione esamina i risultati del rapporto di sintesi completato nel 2009, sulla base dei rapporti annuali 2006-2008 relativi alla produzione e l'uso effettivi dei POP, nonché, dei rapporti triennali 2004-2006 sull'attuazione di altre disposizioni del Regolamento (CE) n. 850/2004. Considera, inoltre, i progressi compiuti nell'applicazione del piano di attuazione comunitario (CIP) fino alla fine del 2009.
Reg. UE 757/2010	GU dell'UE L 223 del 25.8.2010, pagg. 29-36	Regolamento (UE) n. 757/2010 della Commissione del 24 agosto 2010 recante modifica del regolamento (CE) n. 850/2004 del Parlamento europeo e del Consiglio relativo agli inquinanti organici persistenti per quanto riguarda gli allegati I e III	Comunità europea/Stati Membri	Il Regolamento sostituisce gli Allegati I e III del regolamento (CE) n. 850/2004 al fine di tenere conto di nove nuove sostanze (rispondenti ai criteri della convenzione) inserite dal Comitato di esame degli inquinanti organici persistenti, "COP4", negli allegati della convenzione, su proposta dell'Unione Europea e dei suoi Stati membri, della Norvegia e del Messico

segue Tabella B.1: *Legislazione e misure regolamentari adottate dall'UE per controllare le concentrazioni di PCDD/PCDF e PCBs nel suolo, acque e sedimenti*

Riferimento	Data Pubblicazione	Titolo	Paese di riferimento	Descrizione
Reg. UE 756/2010	GU dell'UE L 223 del 25.8.2010, pagg. 20-28	Regolamento (UE) n. 756/2010 della Commissione, del 24 agosto 2010, recante modifica del regolamento (CE) n. 850/2004 del Parlamento europeo e del Consiglio relativo agli inquinanti organici persistenti per quanto riguarda gli allegati IV e V	Comunità europea/Stati Membri	Il Regolamento sostituisce gli Allegati IV e V del regolamento (CE) n. 850/2004 al fine di tenere conto di nove nuove sostanze (rispondenti ai criteri della convenzione) inserite dal Comitato di esame degli inquinanti organici persistenti, "COP4", negli allegati della convenzione, su proposta dell'Unione Europea e dei suoi Stati membri, della Norvegia e del Messico
COM/2007/0396 def	trasmesso al Consiglio in data 10/07/2007	Comunicazione della Commissione al Consiglio, al Parlamento Europeo e al Comitato Economico e Sociale del 2007 - - Seconda relazione consuntiva SEC(2007)_955	Comunità europea/Stati Membri	Seconda relazione di sintesi sull'attuazione della Strategia Comunitaria del 2001 - (COM 2004- 593), sulle diossine, i furani e i bifenili policlorurati, comprendente le attività intraprese dalla Commissione nel periodo 2004-2006 con riguardo sia all'ambiente che ai mangimi e agli alimenti.
Decisione 2006/507/CE	G.U. L 209 dell'UE del 31.07.2006 pagg. 1-2	Decisione del Consiglio, del 14 ottobre 2004, relativa alla conclusione, a nome della Comunità europea, della convenzione di Stoccolma sugli inquinanti organici persistenti	Comunità europea/Stati Membri	L'Atto rappresenta l'approvazione da parte della Comunità Europea della Convenzione di Stoccolma sugli inquinanti organici persistenti
Convenzione di Stoccolma,	GU dell'UE L 209/3 del 31-7-2006 pagg. 3-29.	Convenzione di Stoccolma sugli inquinanti organici persistenti	Comunità europea/Stati Membri	La Convenzione si pone l'obiettivo di eliminare e ridurre l'uso di alcune sostanze nocive per la salute umana e per l'ambiente definite inquinanti organici persistenti (POP o POPs). Inizialmente il documento fa riferimento a 12

segue Tabella B. 1.: Legislazione e misure regolamentari adottate dall'UE per controllare le concentrazioni di PCDD/PCDF e PCBs nel suolo,

Riferimento	Data Pubblicazione	Titolo	Paese di riferimento	Descrizione
				inquinanti principali: aldrin, clordano, dicloro difenil tricloretano, dieldrin, endrin, eptacloro, mirex, toxafene, esaclorofene, policlorobifenili (PCB), policlorodibenzodiossine (PCDD o più comunemente diossina), policlorodibenzofurani (PCDF). Successivamente sono state aggiunte altre sostanze.
Reg. CE 1195/2006	GU L 217 dell'UE dell'8.8.2006, pagg. 1-3	Regolamento (CE) N. 1195/2006 del Consiglio del 18 luglio 2006 recante modifica dell'allegato IV del regolamento (CE) n. 850/2004 del Parlamento europeo e del Consiglio relativo agli inquinanti organici persistenti	Comunità europea/Stati Membri	Il Regolamento sostituisce l'Allegato IV del regolamento (CE) n. 850/2004
Regolamento (CE) n. 850/2004 del Parlamento Europeo e del Consiglio del 29 aprile 2004 e s.m.i	GU dell'UE L 158 del 30.4.2004, pagg. 7-49	Tutelare/proteggere la salute umana e l'ambiente dagli inquinanti organici persistenti (POP, persistent organic pollutants).	Comunità europea/Stati Membri	Tale regolamento ottemperanza agli obblighi che la Comunità Europea ha assunto con la Convenzione di Stoccolma e/o con il Protocollo del 1998 (entrambi sugli inquinanti organici persistenti) per ridurre al minimo le emissioni/riasci di tali inquinanti, in attesa dell'eliminazione, ove possibile, in tempi brevi ed istituendo disposizioni concernenti i rifiuti sostituiti, contenenti o contaminati da tali sostanze, in particolare, fissando valori limite comuni della concentrazione di detti contaminanti nei rifiuti.

segue Tabella B. 1.: *Legislazione e misure regolamentari adottate dall'UE per controllare le concentrazioni di PCDD/PCDF e PCBs nel suolo, acque e sedimenti*

Riferimento	Data Pubblicazione	Titolo	Paese di riferimento	Descrizione
COM/2004/0240 def.	trasmesso al Consiglio in data 13/04/2004	Comunicazione della Commissione al Consiglio, al Parlamento europeo e al Comitato economico e sociale europeo relativa all'attuazione della strategia comunitaria sulle diossine, i furani e i bifenili policlorurati (COM(2001) 593)	Comunità europea/Stati Membri	Prima relazione di sintesi dei principali progressi compiuti al 2003 nell'attuazione della Strategia Comunitaria del 2001 sulle diossine, i furani e i bifenili policlorurati e contenente le azioni messe in atto per l'ambiente, per i mangimi e gli alimenti
COM/2001/0593 def	GU dell'UE C 322 del 17.11.2001, pagg. 2-18	Comunicazione della Commissione al Consiglio, al Parlamento europeo e al Comitato economico e sociale - Strategia comunitaria sulle diossine, i furani e i bifenili policlorurati	Comunità europea/Stati Membri	Strategia adottata dalla Commissione Europea per ridurre la presenza di diossine e PCB nell'ambiente, nei mangimi e negli alimenti, proponendo, attraverso un approccio sistematico ed integrato, azioni a breve, medio e lungo termine. al fine di prevenire gli effetti negativi di tali sostanze sull'ambiente e sulla salute umana.

Fonte: *Elaborazione ISPRA 2010*

Tabella B.2: Legislazione e misure regolamentari adottate dall'UE per controllare le concentrazioni di PCDD, PCDF e PCBs negli Alimenti e Mangimi

Riferimento	Data Pubblicazione	Titolo	Paese di riferimento	Descrizione
Reg. CE . 669/2009	GU dell'UE L 194 del 25.07.2009 pagg 11 - 21	Regolamento CE n. 1152/2009 della Commissione del 27 novembre 2009 che stabilisce condizioni particolari per l'importazione di determinati prodotti alimentari da alcuni paesi terzi a causa del rischio di contaminazione da aflatossine e che abroga la decisione 2006/504/CE	Comunità europea/ Stati Membri	Il Regolamento reca le modalità di applicazione del Regolamento (CE) n. 882/2004 relativamente al livello accresciuto di controlli ufficiali sulle importazioni di alcuni mangimi e alimenti di origine non animale e che modifica la decisione 2006/504/CE della Commissione
Racc. EFTA . 119/07/COL	GU dell'UE L 275 del 16.10.2008, pagg. 65-72	Raccomandazione dell'Autonità di vigilanza EFTA n. 119/07/COL, del 16 aprile 2007 , sul monitoraggio dei livelli di base di diossine, PCB diossina-simili e PCB non diossina-simili nelle derrate alimentari	Comunità europea/ Stati Membri	La Raccomandazione assicura, a partire dall'anno 2007 e fino al 31 dicembre 2008, il monitoraggio della presenza di base di diossine, furani e bifenili policlorurati (PCB) diossina-simili nelle derrate alimentari, applicando la frequenza minima raccomandata di campioni da analizzare annualmente Inoltre, raccomanda di procedere, se possibile, anche all'analisi dei PCB non diossina-simili nei medesimi campioni e di trasmettere i dati risultanti dal monitoraggio ai fini del loro inserimento in una banca dati.
Reg. CE 565/2008	GU dell'UE L 160 del 19.6.2008, pagg. 20-21	Regolamento (CE) n. 565/2008 della Commissione, del 18 giugno 2008, recante modifica del regolamento (CE) n. 1881/2006, che definisce i tenori massimi di alcuni contaminanti nei prodotti alimentari, per quanto riguarda la definizione del tenore massimo di diossine e PCB nel fegato di pesce	Comunità europea/ Stati Membri	Il Regolamento definisce modifiche alla parte 5 (Diossine e PCB) dell'allegato del regolamento (CE) n. 1881/2006 e sostituisce la nota 34 dello stesso allegato.

segue Tabella B.2: Legislazione e misure regolamentari adottate dall'UE per controllare le concentrazioni di PCDD, PCDF e PCBs negli Alimenti e Mangimi

Riferimento	Data Pubblicazione	Titolo	Paese di riferimento	Descrizione
Rettifica Reg. CE 882/2004	GU dell'UE L 204 del 4.8.2007, pagg. 29-29	Rettifica del regolamento (CE) n. 882/2004 del Parlamento europeo e del Consiglio, del 29 aprile 2004, relativo ai controlli ufficiali intesi a verificare la conformità alla normativa in materia di mangimi e di alimenti e alle norme sulla salute e sul benessere degli animali	Comunità europea/Stati Membri	Il Regolamento fissa le regole generali per l'esecuzione dei controlli ufficiali intesi a verificare la conformità alle normative
Racc. EFTA 144/06/COL	GU dell'UE L 366 del 21.12.2006, pagg. 93-95	Raccomandazione dell'autorità di vigilanza EFTA n.144/06/COL, dell' 11 maggio 2006, relativa alla riduzione della presenza di diossine, furani e PCB nei mangimi e negli alimenti	Comunità europea/Stati Membri	La Raccomandazione stabilisce che gli Stati EFTA effettuino controlli casuali della presenza di diossine, di PCB diossina-simili e, se possibile, di PCB non diossina-simili nei mangimi, negli ingredienti per mangimi e negli alimenti e le modalità operative qualora venissero riscontrati livelli di diossine e/o di PCB diossina-simili eccedenti.
Reg. CE 1883/2006	GU dell'UE L 364 del 20.12.2006, pagg. 32-43	Regolamento (CE) n. 1883/2006 della Commissione, del 19 dicembre 2006, che stabilisce i metodi di campionamento e d'analisi per il controllo ufficiale dei livelli di diossine e di PCB diossina-simili in alcuni prodotti alimentari	Comunità europea/Stati Membri	Il Regolamento stabilisce, negli allegati, le modalità con cui prelevare i campioni destinati al controllo ufficiale dei livelli di diossine, furani e PCB diossina-simili nei prodotti alimentari di cui alla sezione 5 dell'allegato del regolamento (CE) n. 1881/ e le modalità con cui devono essere analizzati
Reg. CE 1881/2006	GU dell'UE L 364 del 20.12.2006, pagg. 5 - 24	Regolamento CE n. 1881/2006 della Commissione del 19 dicembre 2006 che definisce i tenori massimi di	Comunità europea/Stati Membri	Il Regolamento individua i tenori massimi di alcuni contaminanti nei prodotti alimentari, stabilendo dei limiti massimi negli alimenti per:

segue Tabella B.2: Legislazione e misure regolamentari adottate dall'UE per controllare le concentrazioni di PCDD, PCDF e PCBs negli Alimenti e Mangimi

Riferimento	Data Pubblicazione	Titolo	Paese di riferimento	Descrizione
		alcuni contaminanti nei prodotti alimentari		la somma di diossine (17 congeneri di PCDD e di PCDF) e la somma di diossine e 12 congeneri di Policlorobifenili diossina simili (DL PCB).
Racc. 2006/794/CE	GU dell'UE L 322 del 22.11.2006, pagg. 24-31	Raccomandazione della Commissione, del 16 novembre 2006, sul monitoraggio dei livelli di base di diossine, PCB diossina-simili e PCB non diossina-simili nelle derrate alimentari [notificata con il numero C(2006) 5425]	Comunità europea/Stati Membri	La Raccomandazione stabilisce che gli Stati membri assicurino, a partire dall'anno 2007 e fino al 31 dicembre 2008, il monitoraggio dei livelli di base di diossine, furani e bifenili policlorurati (PCB) diossina-simili nelle derrate alimentari, secondo le disposizioni e modalità dell'allegato I e se possibile, procedano anche all'analisi dei PCB non diossina-simili nei medesimi campioni.
Racc. 2006/88/CE	GU dell'UE L 42 del 14.2.2006, pagg. 26-28	Raccomandazione della Commissione, del 6 febbraio 2006, relativa alla riduzione della presenza di diossine, furani e PCB nei mangimi e negli alimenti [notificata con il numero C(2006) 235]	Comunità europea/Stati Membri	La raccomandazione introduce un approccio proattivo finalizzato a: fissazione di limiti di azione e livelli obiettivo; interventi per l'individuazione delle fonti di contaminazione e delle fonti di emissione; trasmissione di informazioni
Dir. 2006/13/CE	GU dell'UE L 032 del 04/02/2006 pag. 44-53	Direttiva 2006/13/CE della Commissione, del 3 febbraio 2006, che modifica gli allegati I e II della direttiva 2002/32/CE del Parlamento europeo e del Consiglio relativa alle sostanze indesiderabili nell'alimentazione degli animali per quanto riguarda le diossine e i PCB diossina-simili	Comunità europea/Stati Membri	La direttiva modifica gli allegati I e II della direttiva 2002/32/CE e stabilisce che gli Stati membri mettono in vigore le disposizioni legislative, regolamentari e amministrative necessarie per conformarsi alla presente entro il 4 novembre 2006

segue Tabella B.2: Legislazione e misure regolamentari adottate dall'UE per controllare le concentrazioni di PCDD, PCDF e PCBs negli Alimenti e Mangimi

Riferimento	Data Pubblicazione	Titolo	Paese di riferimento	Descrizione
Reg. CE 199/2006	GU dell'UE L 32 del 4.2.2006, pagg. 34-38	Regolamento (CE) n. 199/2006 della Commissione, del 3 febbraio 2006, che modifica il regolamento (CE) n. 466/2001 che definisce i tenori massimi di taluni contaminanti presenti nelle derrate alimentari per quanto riguarda le diossine e i PCB diossina-simili	Comunità europea/Stati Membri	Il Regolamento modifica l'allegato ed alcuni articoli del regolamento (CE) n. 466/2001
Dir. 2005/7/CE	GU dell'UE L 27 del 29.1.2005, pagg. 41-43	Direttiva 2005/7/CE della Commissione, del 27 gennaio 2005, recante modifica della direttiva 2002/70/CE che stabilisce i requisiti per la determinazione dei livelli di diossine e PCB diossina-simili nei mangimi	Comunità europea/Stati Membri	L'allegato della direttiva modifica gli allegati della direttiva 2002/70/CE.
Racc. 2004/705/CE	GU dell'UE L 321 del 22.10.2004, pagg. 45-52	Raccomandazione della Commissione dell'11 ottobre 2004 sul monitoraggio dei livelli di base di diossine e PCB diossina-simili nelle derrate alimentari [notificata con il numero C(2004) 3462]	Comunità europea/Stati Membri	La raccomandazione indica agli Stati membri la frequenza minimadei campioni da analizzare annualmente per le diverse categorie di derrate alimentari e il formato per riportare i risultati del monitoraggio della presenza di base di diossine, furani e PCB diossina-simili nelle derrate alimentari,
Racc. 2004/704/CE	GU dell'UE L 321 del 22.10.2004, pagg. 38-44	Raccomandazione della Commissione dell'11 ottobre 2004 sul monitoraggio dei livelli di base di diossine e PCB diossina-simili nei mangimi [notificata con il numero C(2004) 3461]	Comunità europea/Stati Membri	La Raccomandazione è abrogata dalla Racc. 2006/794/CE

segue Tabella B.2: Legislazione e misure regolamentari adottate dall'UE per controllare le concentrazioni di PCDD, PCDF e PCBs negli Alimenti e Mangimi

Riferimento	Data Pubblicazione	Titolo	Paese di riferimento	Descrizione
Rettifica Reg. CE 882/2004	GU dell'UE L 191 del 28.5.2004, pagg. 1-52	Rettifica del regolamento (CE) n. 882/2004 del Parlamento europeo e del Consiglio, del 29 aprile 2004, relativo ai controlli ufficiali intesi a verificare la conformità alla normativa in materia di mangimi e di alimenti e alle norme sulla salute e sul benessere degli animali (GU L 165 del 30.4.2004)	Comunità europea/Stati Membri	La Raccomandazione stabilisce che gli Stati membri assicurino, a partire dall'anno 2004 e fino al 31 dicembre 2006, il monitoraggio dei livelli di base di diossine, furani e PCB diossina-simili nei prodotti destinati all'alimentazione animale, applicando le disposizioni e modalità di cui all'allegato I, trasmettendo regolarmente i dati alla Commissione nei formati di cui all'allegato II, al fine del loro inserimento in una base dati.
Reg. CE 882/2004	GU dell'UE L 165 del 30.04.2004, pagg. 1-141	Regolamento (CE) n. 882/2004 del Parlamento europeo e del Consiglio, del 29 aprile 2004, relativo ai controlli ufficiali intesi a verificare la conformità alla normativa in materia di mangimi e di alimenti e alle norme sulla salute e sul benessere degli animali. Modif. da Reg. CE 776/2006, Reg. CE 1791/2006 e Reg. CE, . 180/2006	Comunità europea/Stati Membri	Il regolamento fissa le regole generali per l'esecuzione dei controlli ufficiali per la verifica della conformità alle normative al fine di: prevenire, eliminare o ridurre a livelli accettabili i rischi per gli esseri umani e gli animali; garantire pratiche commerciali leali per i mangimi e gli alimenti e tutelare gli interessi dei consumatori
Dir. 2004/44/CE	GU dell'UE L 113 del 20.4.2004, pagg. 17-18	Direttiva 2004/44/CE della Commissione, del 13 aprile 2004, che modifica la direttiva 2002/69/CE che stabilisce i metodi di campionamento e d'analisi per il controllo ufficiale di diossine e la determinazione di PCB diossina-simili nei prodotti alimentari	Comunità europea/Stati Membri	La Direttiva modifica l'Allegato I della Direttiva 2002/69/CE

segue Tabella B.2: Legislazione e misure regolamentari adottate dall'UE per controllare le concentrazioni di PCDD, PCDF, PCDF e PCBs negli

Riferimento	Data Pubblicazione	Titolo	Paese di riferimento	Descrizione
Reg. CE 684/2004	GU dell'UE L 106 del 15.4.2004, pagg. 6-7	Regolamento (CE) n. 684/2004 della Commissione, del 13 aprile 2004, che modifica il regolamento (CE) n. 466/2001 per quanto riguarda le diossine	Comunità europea/Stati Membri	Il Regolamento modifica l'allegato I, parte 5, del regolamento [CE] n. 466/
Rettifica Dir. 2002/69/CE	GU dell'UE L 252 del 20.9.2002, pagg. 40-40	Rettifica della direttiva 2002/69/CE della Commissione, del 26 luglio 2002, che stabilisce i metodi di campionamento e d'analisi per il controllo ufficiale di diossine e la determinazione di PCB diossina-simili nei prodotti alimentari [GU L 209 del 6.8.2002]	Comunità europea/Stati Membri	Modifiche alla direttiva citata
Dir. 2002/70/CE	GU dell'UE L 209 del 6.8.2002, pagg. 15-21	Direttiva 2002/70/CE della Commissione, del 26 luglio 2002, che stabilisce i requisiti per la determinazione dei livelli di diossine e PCB diossina-simili nei mangimi	Comunità europea/Stati Membri	La Direttiva stabilisce che i campioni destinati al controllo ufficiale dei livelli del contenuto di PCDD/PCDF, nonché alla determinazione, del contenuto di PCB diossina-simili nei mangimi, sono prelevati secondo le disposizioni della direttiva 76/371/CEE che stabilisce i metodi comunitari per il prelievo di campioni destinati al controllo ufficiale dei mangimi
Dir. 2002/69/CE	GU dell'UE L 209 del 6.8.2002, pagg. 5-14	Direttiva 2002/69/CE della Commissione, del 26 luglio 2002, che stabilisce i metodi di campionamento e d'analisi per il controllo ufficiale di diossine e la	Comunità europea/Stati Membri	La Direttiva stabilisce che i campioni destinati al controllo ufficiale dei livelli di diossine e furani, nonché alla determinazione dei livelli di PCB diossina-simili, nei prodotti alimentari,

segue Tabella B.2: *Legislazione e misure regolamentari adottate dall'UE per controllare le concentrazioni di PCDD, PCDF e PCBs negli Alimenti e Mangimi*

Riferimento	Data Pubblicazione	Titolo	Paese di riferimento	Descrizione
Racc. 2002/201/CE	GU dell'UE L 67 del 9.3.2002, pagg. 69-73	determinazione di PCB diossina-simili nei prodotti alimentari Raccomandazione della Commissione, del 4 marzo 2002, relativa alla riduzione della presenza di diossine, furani e PCB nei mangimi e negli alimenti	Comunità europea/Stati Membri	sono prelevati secondo le disposizioni e modalità di cui all'AlI. I L'atto raccomanda agli Stati membri la realizzazione di un monitoraggio aleatorio della presenza di diossina e PCB diossina-simili nei componenti di mangimi, nei mangimi e negli alimenti, da effettuarsi conformemente agli orientamenti e con le frequenze stabiliti dal comitato permanente degli alimenti per animali per quanto concerne i mangimi e dal comitato permanente per i prodotti alimentari per quanto concerne gli alimenti.
Reg. CE 178/2002	GU dell'UE L 31 dell'1.2.2002, pagg. 1-24	Regolamento (CE) n. 178/2002 del Parlamento europeo e del Consiglio, del 28 gennaio 2002, che stabilisce i principi e i requisiti generali della legislazione alimentare, istituisce l'Autorità europea per la sicurezza alimentare e fissa procedure nel campo della sicurezza alimentare. Modif. da Reg. CE 1642/2003 e Reg. CE 575/2006	Comunità europea/Stati Membri	Il Regolamento stabilisce i principi comuni e competenze, i mezzi per assicurare un solido fondamento scientifico, procedure e meccanismi organizzativi efficienti a sostegno dell'attività decisionale finalizzata a garantire un livello elevato di tutela della salute umana e degli interessi dei consumatori
Reg. CEE 315/93	GU dell'UE L 37 del 13.2.1993, pagg. 1-3	Regolamento (CEE) n. 315/93 del Consiglio, dell'8 febbraio 1993, che stabilisce procedure comunitarie relative ai contaminanti nei prodotti alimentari	Comunità europea/Stati Membri	Il regolamento riguarda i contaminanti contenuti nei prodotti alimentari

Fonte: *Elaborazione ISPRA 2010*

Tabella B.3: Alcuni dei principali esempi di normativa e regolamenti EPA per il controllo delle sostanze, tra cui PCDD, PCDF e PCB, che provocano un rischio per la salute pubblica o per l'ambiente.

Riferimento	Data Pubblicazione	Titolo	Paese / Area di riferimento	Descrizione
Statute : Toxic Substances Control Act (TSCA),	October 11, 1976	Title 15 - Chapter 53 - Toxic Substances Control - *Subchapter I—Control Of Toxic Substances	U.S.	L'atto autorizza l'EPA ad ottenere informazioni su tutte le sostanze chimiche nuove ed esistenti, nonché di controllare quelle sostanze che comportano un rischio eccessivo per la salute pubblica o
Tsca Chemical Inventory Regulations - 40 C.F.R. Part 710-	December 19, 2005	Title 40-Protection of Environment - Chapter I-Environmental Protection Agency-Subchapter R-Toxic Substances Control Act	U.S	Questa parte stabilisce i regolamenti che disciplinano la segnalazione e il mantenimento dei registri di coloro che producono, lavorano e importano sostanze chimiche per scopi commerciali ai sensi della sezione 8, lettera a, della legge di controllo delle sostanze tossiche (15 U.S.C. 2607(a)) (TSCA)
Emergency Planning and Community Right-to-Know Act (EPCRA)-	October 17, 1986,	Section 313 - Toxic Chemical Release Inventory Reporting	U.S.	La legge ha lo scopo di incoraggiare e sostenere gli sforzi di pianificazione d'emergenza a livello locale e di stato e di fornire ai governi locali e pubblici informazioni sui potenziali rischi chimici presenti nelle loro Comunità Ogni sezione della legge, tuttavia, si applica ad esigenze diverse, ha diverse scadenze e si riferisce a un diverso gruppo di sostanze chimiche La sezione 313 - EPCRA segnala gli obblighi di comunicazione, e fornisce una guida sulle modalità di stima dei rilasci annuali e altri quantitativi di gestione dei rifiuti di diossine e composti PCB diossina-simili

segue Tabella B.3: Alcuni dei principali esempi di normativa e regolamenti EPA per il controllo delle sostanze, tra cui PCDD, PCDF e PCB, che provocano un rischio per la salute pubblica o per l'ambiente.

Riferimento	Data Pubblicazione	Titolo	Paese di riferimento	Descrizione
PCB Regulations: 40 CFR 761,	July 1, 2007 U.S	Title 40-Protection Of Environment - Chapter I-Environmental Protection Agency- Part 761-Polychlorinated Biphenyls (Pcbs) Manufacturing, Processing, Distribution In Commerce, And Use Prohibitions	U.S.	Il Regolamento stabilisce divieti e criteri per la fabbricazione, lavorazione, distribuzione in commercio, uso, smaltimento, e stoccaggio e marcatura dei PCB e degli oggetti in PCB nell'ambiente da parte di alcune attività industriali.
Toxic Substances Control Act [15 U.S.C.2605, 2007	January 3, 2007U.S	Title 15 - Chapter 53 -Toxic Substances Control - Subchapter I-Control Of Toxic Substances		L'atto stabilisce i requisiti necessari a garantire una protezione efficace della salute umana e dell'ambiente contro i rischi provocati dall'esposizione a determinate sostanze tossiche, tra cui i PCB, nelle condizioni meno onerose

Fonte: Elaborazione ISPRA 2010

Tabella B.4: Principali provvedimenti normativi di riferimento per lo sviluppo delle metodiche eco tossicologiche nella valutazione e gestione del rischio ambientale

Riferimento	Data Pubblicazione	Titolo	Paese / Area di riferimento	Descrizione
D. Lgs. 3 aprile 2006, n. 152	GU n. 88 del 14 aprile 2006 - Supplemento Ordinario n. 96	Norme in materia ambientale	Italia	Il Decreto definisce, tra l'altro, per il pertinente settore, le procedure per la fissazione degli standard di qualità ambientale e conside- dera l'utilizzo dei saggi ecotossicologici al fine di derivare il valore finale dello standard di qualità ambientale
D. M. 23/12/2002 - All. 1_ B	GU n. 35 del 12/02/2003	Definizione delle procedure per il riconoscimento di idoneità dei prodotti dispersi ed assorbenti da impiegare in mare per la bonifica dalla contaminazione da idrocarburi petroliferi.	Italia	Il Decreto valuta la tossicità acuta e cronica, della biodegradabilità e dell'entità del bioaccumulo dei prodotti dispersi, su specie marine, inoltre, riconosce il ruolo fondamentale dei test ecotossicologici su tre specie di organismi marini (alghe, crostacei, pesci) per avere una rappresentazione significativa dei possibili effetti complessivi di tossicità
Direttiva 2000/60/CE	GU dell'UE L 327 del 22/12/2000 pagg. 1 -72	Direttiva 2000/60/CE del Parlamento Europeo e del Consiglio del 23 ottobre 2000 che istituisce un quadro per la gestione comunitaria in materia di acque	Comunità europea/Stati Membri	La direttiva, tra l'altro, classifica lo stato ecologico dei corpi d'acqua superficiali e sotterranei, nonché, definisce degli elementi qualitativi (biologici, idromorfologici, chimici e fisico-chimici, ecc) per la classificazione dello stato ecologico dei corpi d'acqua superficiali e sotterranei

Fonte: Elaborazione ISPRA 2010

B. 1.3 IL CONTESTO GENERALE DI RIFERIMENTO

La Strategia comunitaria su diossine, furani e PCB

Negli ultimi due decenni la Comunità Europea ha introdotto numerose misure legislative volte a limitare il rilascio diretto o indiretto di PCDD, PCDF e PCB nell'ambiente allo scopo di limitare l'esposizione dell'uomo e tutelare la salute dei cittadini e l'ambiente.

Già nel 1993 il Quinto Piano d' Azione prevedeva l' obiettivo di ridurre, entro il 2005, il 90 % delle emissioni di diossine in atmosfera, rispetto ai valori del 1985, mentre nel Rapporto della Commissione Europea- DG Ambiente "Compilation of EU exposure and health data (oct. 1999)" venivano incentivate, tra l'altro, azioni di riduzione di tali contaminanti nell'ambiente attraverso: l'identificazione dei gruppi maggiormente esposti e a rischio di danno da contaminazione; l'individuazione di idonei limiti legislativi di concentrazione per le emissioni in atmosfera e nelle acque. È solo nel 2001 che con la Comunicazione della Commissione al Consiglio, al Parlamento Europeo e al Comitato Economico e Sociale- COM/2001/593 viene sviluppata una strategia finalizzata, attraverso un approccio integrato e sistematico a:

- valutare la situazione ambientale e dell'ecosistema in atto
- ridurre la presenza di PCDD, PCDF e PCB nell'ambiente;
- ridurre la presenza di PCDD, PCDF e PCB nei mangimi e nei prodotti alimentari in modo da limitare l'esposizione umana in considerazione del fatto che l'alimentazione rappresenta la principale via di esposizione (circa il 90% dell'esposizione complessiva) per gli esseri umani.

Per la Strategia il metodo più efficiente per ridurre i livelli nella catena alimentare è diminuire la contaminazione nell'ambiente, in particolare:

- 1) evitando «nuovi rilasci»
- 2) affrontando il problema dell'«inquinamento storico»

Un ulteriore approccio strategico finalizzato alla valutazione dei problemi ambientali in maniera sinergica si ritrova, altresì, nel Sesto programma comunitario di azione per l'ambiente il cui obiettivo generale è quello di raggiungere una qualità ambientale, tale che, i contaminanti di origine antropogenica non devono rappresentare un rischio per la salute umana, né produrre effetti negativi significativi.

Numerose le attività intraprese dalla Commissione Europea, dopo l'adozione della Strategia, sia in campo legislativo con l'applicazione delle due Convenzioni Internazionali sugli inquinanti organici persistenti (POP, Persistent Organic Pollutants) e l'adozione del Regolamento (CE) n. 850/2004, con l'elaborazione di un piano di attuazione comunitario recante azioni da realizzare per limitare i rilasci non intenzionali di POP, tra cui PCDD, PCDF e PCB.

Un primo rapporto di sintesi 2009, sui risultati ottenuti per le sopra citate attività, è contenuto nella Relazione della Commissione al Parlamento europeo e al Consiglio COM/2010/514, relativa all'applicazione del Regolamento CE 850/2004 che giunge alle seguenti conclusioni:

- i requisiti del regolamento sono ampiamente soddisfatti in relazione ai POP prodotti in modo intenzionale. La produzione, l'immissione in commercio e l'uso sono stati soppressi in modo progressivo e sono stati predisposti inventari sulle scorte.
- solo 19 Stati membri hanno elaborato i piani di attuazione e i relativi piani di azione e li hanno trasmessi alla segreteria della convenzione.

- la maggior parte degli Stati membri ha introdotto il monitoraggio ambientale dei PCDD, PCDF e PCB. Non esiste una banca dati a livello europeo che consenta di valutare le tendenze temporali nell'ambiente e l'efficacia delle politiche comunitarie in materia; occorre, pertanto, che i dati di monitoraggio siano confrontabili a livello europeo e che sia creato un sistema informativo comune.

In maniera integrata l'emanazione di legislazione in materia di mangimi e alimenti in generale, e di sicurezza degli alimenti e dei mangimi in particolare, ha lo scopo di ridurre la presenza di PCDD, PCDF e PCB nella catena alimentare, al fine di perseguire un livello elevato di tutela della salute, attraverso:

- 1) la fissazione di valori massimi, rigorosi ma attuabili, nei mangimi e negli alimenti sulla base dei risultati ottenuti nella riduzione della presenza di diossine nell'ambiente;
- 2) la fissazione di soglie di intervento destinate a fungere da segnale di avvertimento, attivando l'intervento delle autorità competenti in presenza di concentrazioni nettamente superiori al livello di base nei mangimi o negli alimenti;
- 3) la fissazione di livelli-obiettivo per riportare gradualmente i livelli di esposizione di gran parte della popolazione europea entro i limiti raccomandati dal comitato scientifico dell'alimentazione umana

Pertanto a partire dal 2002 la citata legislazione è stata costantemente aggiornata nel tempo, fino ad oggi, con l'introduzione di:

- 1) analisi del rischio [Reg.CE n. 178/2002];
- 2) monitoraggio dei livelli di Diossine, PCB diossina-simili (DL-PCB) nelle derrate alimentari e se possibile dei PCB non diossina-simili nei medesimi campioni (NDL-PCB) [Raccomandazione 2006/794/CE];
- 3) effettuazione di controlli casuali della presenza di diossine, di PCB diossina-simili e, se possibile, di PCB non diossina-simili nei mangimi, negli ingredienti per mangimi e negli alimenti e le modalità operative in caso di livelli di diossine e/o di PCB diossina-simili eccedenti [Raccomandazione EFTA 144/06/COL].
- 4). determinazione dei limiti massimi negli alimenti per la somma di diossine e furani e la somma di diossine e 12 congeneri di DL-PCB [Reg. 1881/2006/CE, modificato dal Reg. 565/2008].
- 5) monitoraggio, della presenza di diossine, di PCB diossina-simili e, se possibile, di PCB non diossina-simili nei medesimi campioni di derrate alimentari, applicando la frequenza minima raccomandata di campioni da analizzare annualmente [Raccomandazione EFTA 119/07/COL].

Si ricorda che, in particolare, *“per i PCB non diossina-simili sono allo studio ulteriori provvedimenti di modifica dei regolamenti precedenti che considerano: 1) la valutazione dei rischi per la salute pubblica e degli animali inerenti alla presenza di tali composti nei mangimi e negli alimenti; 2) l'eventuale fissazione di valori normativi per i PCB non diossina-simili nei mangimi e negli alimenti”* (Comunicazione della Commissione al Consiglio, al Parlamento Europeo e al Comitato economico e sociale Europeo relativa all'attuazione della strategia comunitaria sulle diossine, i furani e i bifenili policlorurati – 2007).

Per concludere, la terza Relazione di sintesi 2010 relativa alla “Comunicazione della Commissione al Consiglio, al Parlamento Europeo e al Comitato Economico Sociale Europeo per l'attuazione della strategia comunitaria sulle diossine, i furani

e i bifenili policlorurati - COM/2010/0562 evidenzia che l'obiettivo generale della strategia di ridurre la presenza di diossine, furani e PCB nell'ambiente, negli alimenti e nei mangimi, è stato in larga parte raggiunto con i seguenti risultati:

- riduzione, negli ultimi due decenni, di tali inquinanti dalle emissioni di impianti industriali di circa l'80%
- frammentazione delle restanti emissioni di diossine, furani e PBC in una gamma di piccole fonti di natura industriale e non industriale, tale da ritenere lecito l'applicazione di provvedimenti a livello nazionale/regionale e locale
- previsione in alcuni settori di ulteriori analisi finalizzate a una migliore comprensione della presenza di diossine negli alimenti e nei mangimi e i rilasci secondari dal suolo e dalle acque dei siti contaminati.

In questo contesto la proposta di modifiche e/o integrazioni alla legislazione ambientale vigente (D.Lgs. 152/06 e s.m.i.) in merito ad un approfondimento dei limiti e/o parametri tabellari relativi alla concentrazione di PCDD, PCDF e PCB nei suoli con specifica destinazione d'uso, al fine di garantire la tutela dell'ambiente e della salute dei cittadini, non può prescindere dalle disposizioni della Comunità Europea né dalle risultanze di studi e valutazioni della Comunità Scientifica nazionale ed internazionale sulle analisi di rischio, sulle caratteristiche tossicologiche e sulle dinamiche ambientali di detti contaminanti.

In sintesi per il conseguimento di un livello elevato della tutela della vita e della salute umana, si rende necessario che qualsiasi discussione scientifica relativa a proposte di eventuali valori di accettabilità della concentrazione di PCDD, PCDF, DL-PCB e NDL-PCB nel suolo, con specifica destinazione d'uso, vada effettuata coordinando attraverso l'analisi di rischio la normativa ambientale con quella in materia di sicurezza alimentare.

L' ecotossicologia quale strumento di indagine e valutazione del rischio ambientale

L'utilizzo di saggi ecotossicologici nei più svariati settori (acque reflue, acque superficiali e potabili, rifiuti, bonifica di siti contaminati ecc.) acquisisce un ruolo fondamentale nella valutazione e gestione del rischio ambientale.

Infatti, molteplici studi hanno evidenziato che il ricorso a detti saggi consente di fornire gli elementi necessari alla definizione del rischio ambientale associato ad una miscela di inquinanti.

"Il ricorso a saggi ecotossicologici consente di valutare da un lato la frazione biodisponibile degli inquinanti, dall'altro eventuali fenomeni di sinergia e/o antagonismo tra sostanze diverse" [Baudo e Muntau, 1985; Calabrese, 1994; Cairns, 1995].

L'effetto biologico su una matrice ambientale è funzione della frazione biodisponibile di sostanza contaminante che, a sua volta, dipende dalla tipologia di sostanze chimiche presenti e dalle condizioni ambientali.

Inoltre *"per restituire un quadro il più possibile completo ed affidabile della matrice indagata l'approccio ecotossicologico deve essere basato su una batteria di test che impiegano organismi appartenenti a differenti livelli trofici e che comprenda sia test acuti, che cronici"* [Filipic, 1995; Dell'Orto et al., 1997; Pasini et al. 2000].

"I saggi ecotossicologici sono impiegati sia nella valutazione della qualità dei suoli sottoposti a rischi di contaminazione, sia nel valutare l'efficacia

della bonifica biologica del suolo nel tempo (biomonitoraggio)”, ma più in generale “l’approccio ecotossicologico è anche utilizzato per la determinazione e la valutazione degli effetti tossici acuti e cronici esercitati da matrici ambientali contaminate, su organismi o gruppi di organismi ad esse esposte” [Manzo S., 2006 – 2007].

La valutazione della tossicità di una matrice ambientale attraverso saggi biologici ed ecotossicologici rappresenta in sintesi il criterio integrativo per la valutazione del suo stato qualitativo, ovvero, della valutazione del rischio reale di effetti negativi di alcuni contaminanti su organismi in essa presenti.

B.2 “PCDD, PCDF, E PCB: LA NORMATIVA AMBIENTALE IN RELAZIONE ALLA GESTIONE DEL RISCHIO NEGLI ALIMENTI”

G. BRAMBILLA, A. di DOMENICO, A. L. IAMICELI, R. MINIERO

Istituto Superiore di Sanità - Dipartimento Ambiente e connessa Prevenzione Primaria

B.2.1 INTRODUZIONE

Il D.Lgs. 152/2006, norma attualmente di riferimento in materia ambientale, stabilisce nell’Allegato 5 alla Parte IV Titolo V “Concentrazioni soglia di contaminazione nel suolo, sottosuolo, e nelle acque sotterranee in relazione alla specifica destinazione d’uso dei siti”, Tabella 1, le concentrazioni-limite per PCDD+PCDF e PCB in terreni a uso verde pubblico, privato e residenziale (Colonna A) e a uso commerciale e industriale (Colonna B). Una valutazione attenta di tale decreto impone alcune considerazioni di carattere generale sull’impiego della normativa predetta in relazione alla gestione del rischio in campo agro-alimentare. Infatti, il suolo agricolo di per sé caratterizzato da uno specifico impatto antropogenico per l’uso cui è destinato, costituisce la matrice primaria per la produzione di alimenti sia a uso umano che zootecnico. La presenza di una contaminazione eccessiva in tale matrice può essere pertanto associata a un potenziale rischio sanitario indesiderabile qualora la contaminazione in questione si trasmetta a tali alimenti. Occorre anche ricordare come animali al pascolo tendano ad assumere suolo insieme al prodotto vegetale.

Quella che segue è una breve riflessione su alcune criticità emerse nell’applicazione del D.Lgs. 152/2006 per la verifica della conformità dei suoli ai limiti di legge stabiliti per PCDD+PCDF e PCB.

B.2.2 PCDD, PCDF E DL-PCB: CONVERSIONE DEI DATI ANALITICI IN EQUIVALENTI DI TOSSICITÀ

Le PCDD, i PCDF e i PCB sono presenti in quasi tutte le matrici (ambientali e biologiche) come miscele complesse piuttosto che come composti singoli. Come già descritto nel *Capitolo 2*, tra i 210 congeneri che costituiscono il gruppo delle PCDD e dei PCDF, solo 17 (quelli con sostituenti nelle posizioni 2, 3, 7, e 8) sono tossicologicamente rilevanti (la 2,3,7,8-TCDD è il congenere più tossico). Allo stesso modo, tra i 209 conge-

neri del gruppo dei PCB solo 12 (i DL-PCB) hanno un interesse tossicologico, svolgendo un'azione tossica con meccanismi simili a quelli della 2,3,7,8-TCDD. Per facilitare il confronto dei dati analitici e di esposizione, ai fini della valutazione e della gestione di rischio, è prassi consolidata per tali sostanze convertire i risultati analitici in equivalenti di tossicità [cfr. *Capitolo 2*]. Sono stati proposti vari approcci per tale conversione: quelli attualmente utilizzati comprendono gli I-TEF per PCDD e PCDF e i WHO98-TEF e WHO05-TEF per PCDD, PCDF, e DL-PCB. La conversione di risultati analitici congenere-specifici in unità analitico-tossicologiche può portare a risultati diversi in funzione della scala utilizzata per tale operazione.

L'approccio WHO98-TEC viene attualmente impiegato nella valutazione di rischio per l'essere umano per stimare l'esposizione alimentare a composti ad azione diossina-simile, così come, in ambito comunitario, per la definizione dei tenori massimi di PCDD, PCDF e DL-PCB negli alimenti e nei mangimi [Regolamento CE 1881/2006]. In campo ambientale, l'uso della scala WHO98-TEF sta soppiantando quello della scala I-TEF che non consente una corretta valutazione complessiva di tutti i composti diossina-simili, in particolare dei DL-PCB.

B.2.3 LIMITI DI LEGGE PER PCDD/PCDF E SCALE DI TOSSICITÀ

Dal punto di vista legislativo, le norme ambientali relative ai composti diossina-simili non sempre esprimono con chiarezza la scala di conversione adottata dal legislatore nella definizione delle concentrazioni-limite. In tal senso, il D.Lgs. 152/2006 stabilisce in modo generico un limite per PCDD e PCDF nel suolo destinato a verde pubblico, privato, e residenziale pari a 1×10^{-5} mgTEQ/kg s.s. (ovvero, 10 pgTEQ/g s.s.). Non è chiaro se tale limite debba essere inteso in mgWHO98-TEC, o alternativamente in mgI-TEQ/kg, in eventuale considerazione dei Decreti Ministeriali 471/1999 e 367/2003 e, in particolare, del D.Lgs. 133/2005, che esplicitamente riporta i valori I-TEF da utilizzare per il calcolo degli equivalenti di tossicità nella determinazione dei valori di emissione.

Per quantificare le variazioni osservabili nelle stime cumulative di PCDD e PCDF ottenute utilizzando le diverse scale di tossicità relative, sulla base dei risultati ottenuti per i 200 reperti di suolo oggetto della I campagna di campionamento nella Regione Campania [cfr. *Capitolo 4*] è stata analizzata la correlazione fra i dati cumulativi di PCDD e PCDF nei tre sistemi I-TEF (NATO/CCMS, 1988), WHO98-TEF [Van den Berg *et al.*, 1998], e WHO05-TEF [Van den Berg *et al.*, 2006].

Inizialmente si è analizzata la correlazione fra i dati WHO98-TEQ (sulle ordinate in *Figura B. 1*) e i dati I-TEQ (sulle ascisse). I 200 punti disponibili, numericamente definiti su base sperimentale, sono stati interpolati mediante la seguente regressione lineare:

$$[\text{TEQ-WHO98}] = [1,0140 \pm 0,0015] [\text{I-TEQ}] + [0,044 \pm 0,012] \quad (1)$$

Che risulta essere altamente significativa ($R = 0,9998$, $PR < 0,001$; $F = 482.000$, $PF \ll 0,0001$).

Come si desume dall'equazione della retta che correla i due gruppi di dati, i risultati cumulativi espressi nel sistema WHO98-TEQ sono sistematicamente più elevati rispetto a quelli I-TEQ. Riportando in forma grafica gli scarti relativi Δ , definiti come

$$\Delta = \frac{[\text{WHO98-TEQ}] - [\text{I-TEQ}]}{[\text{I-TEQ}]} \quad (2)$$

in funzione della concentrazione espressa in I-TEQ [Figura B.2], si nota come nell'intervallo delle concentrazioni cumulative di PCDD e PCDF rilevate nei 200 campioni d'interesse, i valori di concentrazione espressi in unità WHO98-TEQ siano affetti mediamente da una sovrastima che varia da ca. il 16 al 2% rispetto ai corrispondenti dati in unità I-TEQ nell'intervallo di concentrazioni inferiori a 10 pgI-TEQ/g s.s.. In particolare, lo scarto è inferiore al 4% da ca. 2 pgI-TEQ/g s.s. in su.

La correlazione fra i dati cumulativi di PCDD e PCDF espressi in unità WHO05-TEQ e in unità I-TEQ è mostrata in Figura B.3, unitamente con la retta utilizzata per interpolare i dati sperimentali. Anche in questo caso la regressione lineare ottenuta

$$[\text{WHO05-TEQ}] = [0,8931 \pm 0,0010] [\text{I-TEQ}] + [0,0637 \pm 0,0072] \quad (3)$$

risulta significativa (R = 0,9999, PR < 0,001; F = 950.000, PF << 0,0001).

Gli scarti relativi Δ

$$\Delta = \frac{[\text{WHO05-TEQ}] - [\text{I-TEQ}]}{[\text{I-TEQ}]} \quad (4)$$

calcolati sulla base dell'Equazione (4) fra i due gruppi di dati [Figura B.4] evidenziano che per concentrazioni inferiori a 0,6 pgI-TEQ/g s.s. i risultati cumulativi in WHO05-TEQ sono sistematicamente più elevati di quelli espressi in I-TEQ, mentre per concentrazioni superiori i valori cumulativi in WHO05-TEQ sono affetti da una sottostima che arriva fino a ca. l'11% rispetto al corrispondente valore in I-TEQ.

Anche per ciò che concerne i dati di PCDD e PCDF espressi in WHO98-TEQ e WHO05-TEQ, la Figura B.5 mostra una correlazione significativamente lineare fra i due gruppi di dati. La correlazione lineare trovata

$$[\text{WHO05-TEQ}] = [0,8807 \pm 0,0010] [\text{WHO98-TEQ}] + [0,0257 \pm 0,0046] \quad (5)$$

risulta significativa (R = 0,9999, PR < 0,001; F = 2.370.000, PF << 0,0001).

Gli scarti relativi Δ

$$\Delta = \frac{[\text{WHO05-TEQ}] - [\text{WHO98-TEQ}]}{[\text{WHO98-TEQ}]} \quad (6)$$

calcolati sulla base dell'equazione (6) fra i due gruppi di dati sono rappresentati in Figura B.6. Come WHO05-TEQ risultano sistematicamente sottostimati rispetto ai corrispondenti dati in WHO98-TEQ da concentrazioni pari a ca. 0,2 pgWHO98-TEQ/g s.s. in poi; tale sottostima raggiunge il 12% per concentrazioni pari o superiori a ca. 10 pgWHO98-TEQ/g s.s..

Come precedentemente dimostrato, nell'intorno del limite normativo l'espressione della concentrazione TEQ in una scala TEF piuttosto che in un'altra non modifica in modo sostanziale il risultato cumulativo in unità TEQ (variazioni inferiori al 15%), soprattutto tenendo conto dell'incertezza analitica associata alle misure. Pertanto, il cambio di sistema TEF potrebbe non necessariamente comportare una variazione dei limiti normativi esistenti. Casomai, dovrebbero essere precisati i criteri interpretativi dei risultati sperimentali ottenuti nell'intorno dei limiti di legge, tenendo in considerazione l'incertezza analitica e campionaria che caratterizza gli accertamenti in questione.

B.2.4 LIMITI DI LEGGE PER PCB.

Il D.Lgs. 152/2006 [Allegato 5 Tabella 1] stabilisce un limite per i PCB nel suolo 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-diossina-simile (NDL-PCB), e alcuni congeneri con attività diossina-simile. 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 sui PCB non dà indicazioni precise su quali congeneri debba focalizzarsi l'azione di monitoraggio e/o di controllo ambientali e appare 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 logico effettuare la valutazione e la gestione del rischio dei DL-PCB congiuntamente a PCDD/PCDF, (come avviene nella normativa alimentare e negli studi di biomonitoraggio), utilizzando la scala WHO98-TEQ [Van den Berg *et al.*, 1998] o la sua revisione WHO05-TEQ [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 al 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. Infatti, una volta stabilito un livello di rischio sanitario tollerabile, il numero che definisce il limite normativo sarà tanto più alto quanto maggiore è il numero di congeneri che deve essere dosato. A parità di livello di rischio, ridurre il numero di NDL-PCB prioritari significa anche abbassare il limite normativo ma contestualmente aumentare l'incertezza che caratterizza la rappresentatività del dosaggio. Nel settore alimentare e nel biomonitoraggio si tende a utilizzare i sei NDL-PCB indicatori (PCB 28, 52, 101, 138, 153, e 180), il cui uso per le matrici biologiche è consolidato da tempo (WHO, 1991, 1995, 1996). Per quanto riguarda l'ambiente, e in particolare il suolo, l'impiego di soli sei congeneri potrebbe essere insufficiente: essi però devono essere inclusi comunque nel ventaglio dei NDL-PCB utilizzati per tali accertamenti al fine di poter ricercare eventuali correlazioni con i risultati di biomonitoraggio e di indagini di esposizione alimentare.

B.2.5 LOWER, MEDIUM, O UPPER BOUND: ESPRESSIONE DEI DATI CUMULATIVI

Le concentrazioni delle famiglie chimiche multicomponenti quali quelle rappresentate dalle classi delle sostanze d'interesse sono in genere espresse come sommatorie o valori cumulativi di risultati congenere-specifici espressi in unità analitiche

o, ove s'applica, dopo conversione in unità analitico-tossicologiche (TEQ). Poiché è possibile che alcuni congeneri non siano determinabili — ovvero siano al di sotto del limite di quantificazione [$<LOQ$] — la somma dei risultati analitici può essere eseguita come stime cumulative lower (LB), medium (MB), e upper bound (UB). Questi valori corrispondono rispettivamente ai seguenti trattamenti dei dati non quantificabili ($<LOQ$): $LOQ \times 0$, $LOQ \times 0,5$; $LOQ \times 1$.

Deve essere sottolineato come, in assenza di chiare prescrizioni normative, i risultati relativi agli accertamenti di PCDD/PCDF, e PCB nei suoli, o nelle matrici ambientali in generale, vengono riportati indifferentemente con uno dei criteri sopra detti che possono portare anche a drammatiche variazioni numeriche a fronte di panorami analitici equivalenti.

In generale, un rilevamento di composti ove vi siano solo dati espressi come " $<LOQ$ " darà una somma LB nulla che in genere sarà una sottostima della contaminazione presente. La corrispondente somma UB, del resto, può essere anche relativamente alta e rappresenterà ragionevolmente una sovrastima di tale contaminazione. La somma MB, in generale, cade fra le stime LB e UB, e può considerarsi maggiormente rappresentativa della contaminazione presente quanto più lo scarto relativo Δ tra le stime LB e UB è modesto. La condizione ideale di coincidenza delle tre stime ($LB \approx MB \approx UB$) implica in sostanza che tutti, o quasi, i congeneri analizzati abbiano fornito risultati quantitativi (assenza di $<LOQ$ nel calcolo del valore cumulativo).

Dalla semplice lettura delle stime MB o UB (analitiche o TEQ), non è possibile valutare se il valore cumulativo calcolato rappresenti reali quantità o quantità solo virtuali. Pertanto, sarebbe auspicabile riportare per tutte le refertazioni MB o UB un parametro che indichi quanto la stima cumulativa data sia rappresentativa della contaminazione del campione d'interesse. Un esempio in tal senso è costituito dalla "quantità frazionaria" f (rapporto fra le stime cumulative LB e MB, in unità analitiche o TEQ) discusse nel *Capitolo 6* del presente Rapporto e utilizzate per indicare il contributo relativo dei livelli analiticamente definiti per le stime MB. Poiché è stato osservato che la rappresentatività di tali stime diminuisce al diminuire di f , tanto che per valori di $f < 0,6$ i valori cumulativi MB possano essere considerati essenzialmente sovrastime con rappresentatività scarsa o nulla [di Domenico *et al.*, 1995], il valore $f = 0,6$ è stato utilizzato nella valutazione dei dati di suolo relativi alla Campagna di campionamento 2004 condotta nella Regione Campania quale strumento operativo per distinguere risultati rappresentativi da risultati non o scarsamente rappresentativi. In termini pratici il valore $f = 0,6$ costituisce una discriminante operativa per un sistema multicomponente non dissimile da un LOQ. Nel caso dei dati campani, il valore $f = 0,6$ corrisponde mediamente a uno scarto fra le stime UB e LB pari a ca. l'80%.

In ambito alimentare, la normativa Comunitaria stabilisce che per livelli di contaminazione prossimi al limite di legge [Regolamento n. 1883/2006/CE] la differenza fra i valori cumulativi (in unità WHO98-TEQ) calcolati come stime UB e LB debba essere inferiore al 20%. Se si pensasse di adottare lo stesso tipo di approccio anche ai dati sperimentali d'interesse per il presente Rapporto, nota la relazione fra f e $f_{UB/LB}$ (entrambe le quantità in unità TEQ), il valore f medio da scegliere quale limite di rappresentatività sarebbe pari a 0,94. In termini pratici, ciò si tradurrebbe in una riduzione del numero di dati formalmente rappresentativi.

B.2.6 VALUTAZIONE DELLA CONFORMITÀ AL LIMITE DI LEGGE

Le refertazioni analitiche, ottenute anche da differenti laboratori ma mediante metodi validati e caratterizzati da incertezze di misura paragonabili, dovrebbero contenere le concentrazioni dei singoli congeneri di PCDD/PCDF, e PCB e, ove si applichi, l'indicazione dei loro limiti di quantificazione. I valori cumulativi X (TEQ e/o analitiche) dovrebbero essere espressi come LB, MB, e UB, onde fornire la maggior quantità di dati possibile e permettere così d'interpretare correttamente l'adeguatezza dei risultati (in particolare, per il calcolo del fattore f quale discriminante di rappresentatività). Inoltre, dovrebbe essere chiaramente indicata l'incertezza estesa della misura (U) associata al risultato cumulativo d'interesse: U potrebbe essere utile al fine di valutare la conformità in relazione al limite normativo se il suo impiego fosse indicato nelle eventuali istruzioni riportate nella normativa medesima. Sotto tali condizioni, i risultati dovrebbero essere interpretati nella forma $X \pm U$, dove U è calcolata con un fattore di copertura $k = 2$ che fornisce un livello di affidabilità del 95% circa. Con tale approccio e fermo restando la rappresentatività degli accertamenti disponibili, un risultato potrebbe ritenersi conforme qualora l'intervallo $X \pm U$ includa il limite normativo.

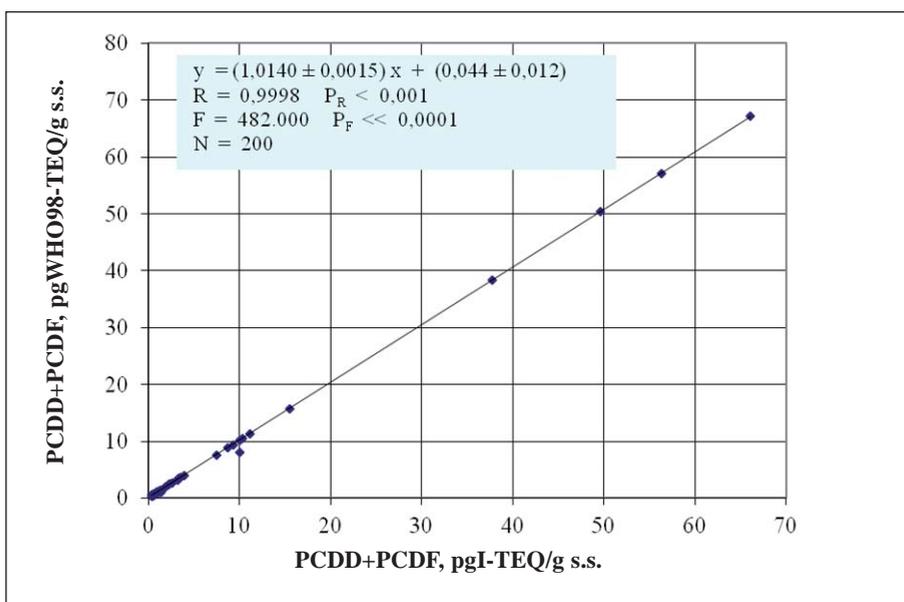


Figura B1: Risultati relativi alla I campagna di monitoraggio per 200 reperti di suolo della Regione Campania: correlazione fra i dati cumulativi di PCDD+PCDF nelle due conversioni secondo le scale WHO98-TEQ e I-TEF. L'equazione di regressione mostra i valori medi dei coefficienti e i pertinenti errori.

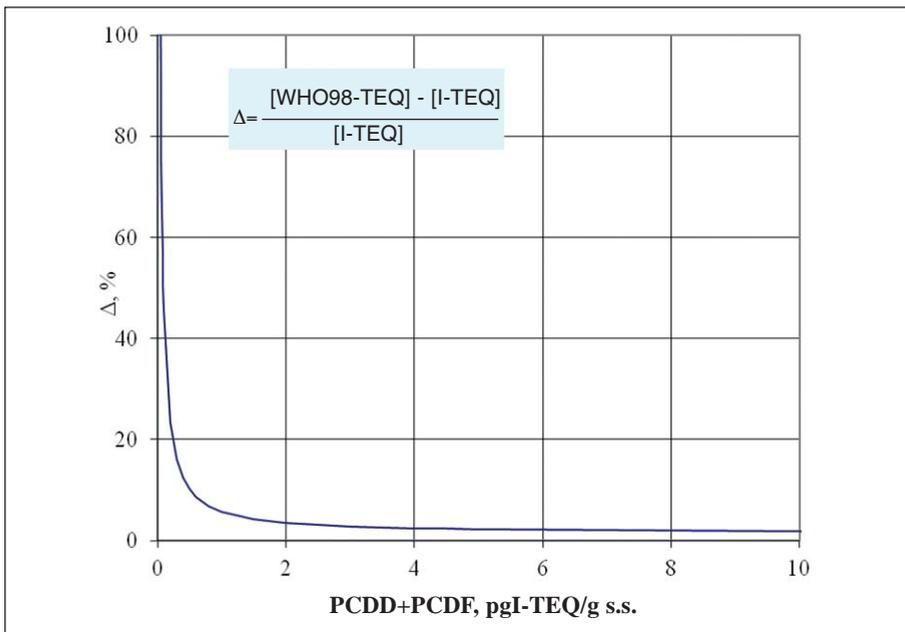


Figura B.2: Scarti relativi Δ in funzione della concentrazione di PCDD+PCDF espressa in unità I-TEQ.

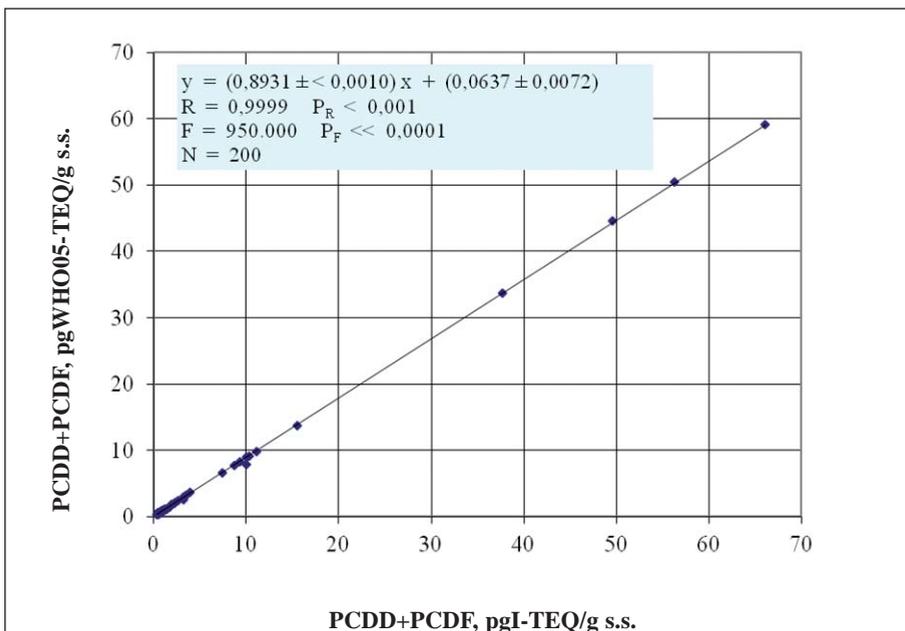


Figura B.3: Risultati relativi alla I campagna di monitoraggio per 200 reperti di suolo della Regione Campania: correlazione fra i dati cumulativi di PCDD+PCDF nelle due conversioni secondo le scale WHO05-TEF e I-TEF. L'equazione di regressione mostra i valori medi dei coefficienti e i pertinenti errori standard.

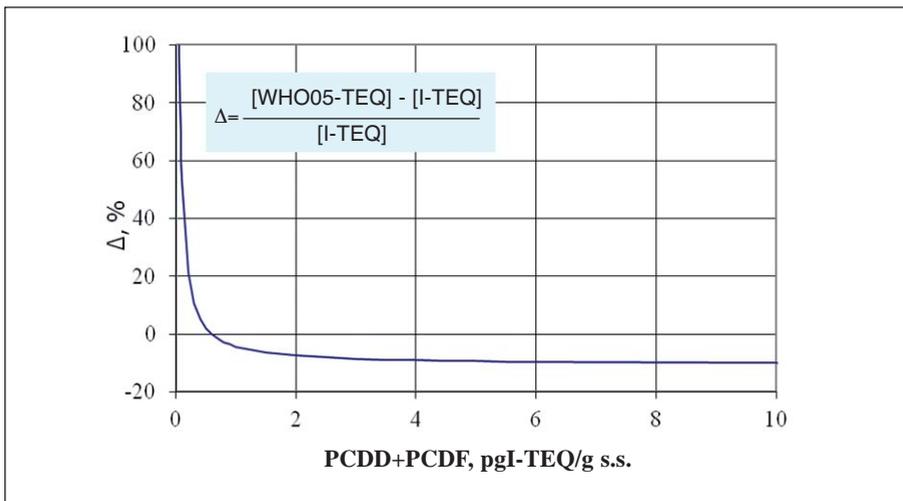


Figura B.4: Scarti relativi Δ in funzione della concentrazione di PCDD+PCDF espressa in unità I-TEQ.

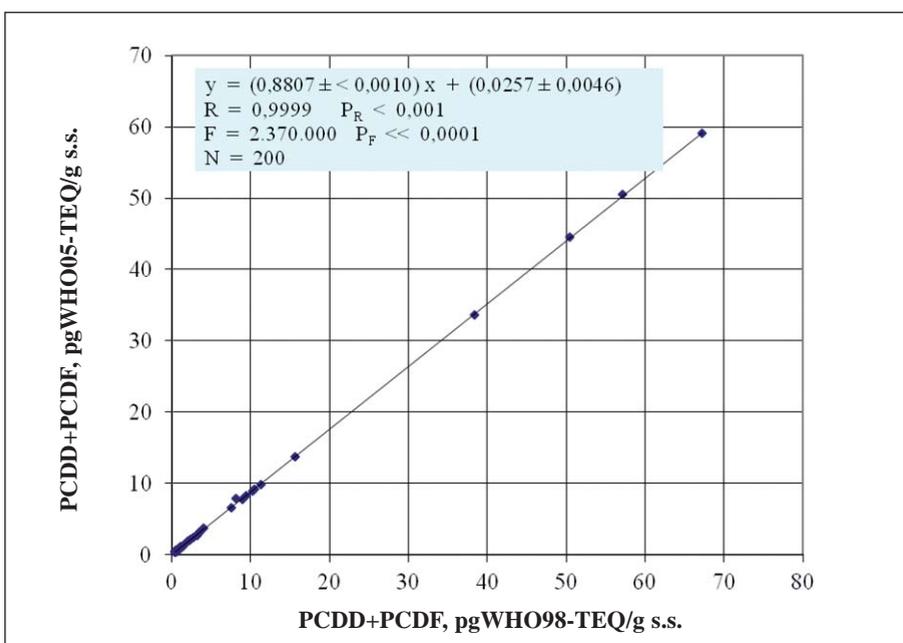


Figura B.5: Risultati relativi alla I campagna di monitoraggio per 200 reperti di suolo della Regione Campania: correlazione fra i dati cumulativi di PCDD+PCDF nelle due conversioni secondo le scale WHO98-TEQ e WHO05-TEQ. L'equazione di regressione mostra i valori medi dei coefficienti e i pertinenti errori standard.

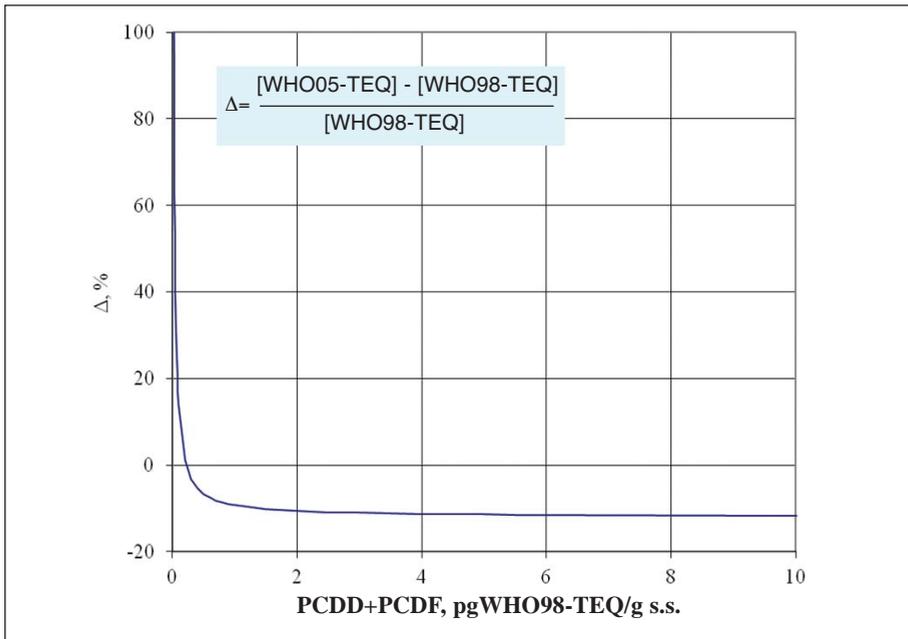


Figura B.6: Scarti relativi Δ in funzione della concentrazione di PCDD+PCDF espressa in unità WHO98-TEQ.

B.3 DIOSSINE NEI SUOLI: STRUMENTI DI INDAGINE E VALUTAZIONE

A. VIARENGO

Università del Piemonte Orientale "Amedeo Avogadro"

In genere, nell'ambito delle scienze ambientali, con il termine "diossine" vengono raggruppati alle PCDD/PCDF, altre sostanze affini, cosiddette "dioxin-like", quali diossani e PCB coplanari.

La ragione dell'elevato interesse rispetto a queste sostanze dal punto di vista ambientale, oltre alla già citata persistenza e diffusione, risiede nel fatto che alcune risultano in grado di indurre effetti cancerogeni [ATSDR, 1998].

La tossicità delle diossine è generalmente espressa in termini di tossicità equivalente (TE) rispetto al cogenere 2,3,7,8-tetradibenzodiossina (2,3,7,8-TCDD) [Figura B. 7] che è riconosciuto come il cogenere caratterizzato da maggior tossicità per i mammiferi e per l'uomo [Huff *et al.*, 1994].

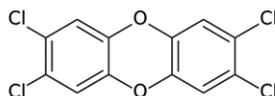


Figura B.7: Struttura molecolare del cogenere 2,3,7,8-tetradibenzodiossina.

Sono stati quindi calcolati dei fattori di conversione che rappresentano il rapporto di tossicità dei cogeneri maggiormente rappresentativi rispetto a quello di riferimento [2,3,7,8-TCDD] [Van den Berg *et al.*, 2006].

Per quanto riguarda la regolamentazione del livello di diossine nei suoli [US-EPA, 2009], in molti paesi sono state stabilite delle concentrazioni ammissibili sulla base delle potenziali ricadute sulla salute umana derivanti dall'assunzione di questi contaminanti attraverso l'ingestione e il contatto dermico con particelle di suolo contaminato.

Le valutazioni relative all'assunzione di diossina attraverso le modalità sopra elencate permettono di stimare:

- "livelli di screening", cioè concentrazioni al di sotto delle quali sono esclusi effetti sulla salute umana;
- "livelli di azione", cioè concentrazioni al di sopra delle quali sono probabili effetti sulla salute umana.

Generalmente, quando le concentrazioni di diossina superano i livelli di azione, sono necessari interventi mirati alla riduzione del rischio.

Per quanto riguarda gli standard a livello europeo, una recente review realizzata dai ricercatori di JRC [EU - Joint Research Center] di ISPRA [Carlon, 2007] riporta i valori di intervento per le diossine e altri composti previsti dalle differenti normative nazionali.

Considerando la destinazione d'uso residenziale, i valori riportati per il confronto sono [Carlon, 2007]:

- Austria: 100 ng TEQ / kg dw
- Repubblica Ceca: 500 ng TEQ / g
- Finlandia: 1000 ng TEQ / kg dw
- Germania: 1000 ng TEQ / kg
- Italia: 10 ng TEQ / kg
- Paesi Bassi: 100 TEQ ng / kg

Tra i livelli di intervento elencati in precedenza, l'approccio tedesco prevede la valutazione cumulata delle concentrazioni di PCDD/F e di PCB dioxin-like; questo criterio risulta particolarmente opportuno in quanto tali categorie di inquinanti mostrano, come noto, un simile meccanismo di azione.

Occorre tuttavia sottolineare che, come noto, i contaminanti ambientali sono in grado di interagire in vario modo (sinergico, antagonista, additivo, ecc...) producendo effetti tossici difficili da prevedere a priori [Jonker *et al.*, 2005].

Nei suoli prelevati da aree caratterizzate da un elevato impatto antropico, attraverso la caratterizzazione chimica dei contaminanti, è, in generale, possibile riscontrare la presenza di una miscela di sostanze potenzialmente tossiche.

Appare evidente come la presenza di differenti contaminanti ambientali, spesso a basse concentrazioni (i.e. al di sotto dei livelli di screening), possa indurre, nel complesso, un effetto ecotossicologico rilevante in termini di rischio verso il biota. Ciò premesso, risulta importante, anche ad un primo livello di indagine, considerare la pressione tossica complessiva della matrice, accanto al confronto delle concentrazioni dei singoli inquinanti rilevati nei campioni di sedimento con le soglie di riferimento sopra descritte.

Le complesse interazioni tra gli inquinanti presenti nei suoli risultano, ad oggi, impossibili da modellizzare in modo accurato; tuttavia, un approccio sufficientemente conservativo nella stima di tali interazioni complesse è rappresentato dal modello additivo.

A tal fine è possibile calcolare, sulla base dei risultati delle indagini di caratterizzazione chimica dei suoli, un indice di pressione tossica (TPC) sommando i coefficienti ottenuti dal rapporto tra le concentrazioni rilevate per i differenti contaminanti (C_i) e le concentrazioni soglia di equitossicità (EQS_{*i*}) [Dagnino *et al.*, 2008].

Queste ultime possono essere derivate dalla normativa vigente (se disponibili) o da studi bibliografici relativi agli effetti ecotossicologici degli inquinanti, come è stato fatto per i sedimenti degli ambienti di acqua dolce [MacDonald 2000] e marino costieri [Long & MacDonald, 1998].

$$TPC = \sum_i \frac{C_i}{EQS_i}$$

Anche nel caso in cui tutti i contaminanti ambientali analizzati nei suoli mostrano concentrazioni inferiori alla rispettiva soglia di attenzione, se l'indice di pressione tossica (TPC) risulta superiore ad un livello critico, campioni di suolo devono essere sottoposti a indagini ecotossicologiche di approfondimento, in quanto i dati chimici raccolti nel corso della caratterizzazione chimica, mostrano la presenza di una complessa miscela di differenti contaminanti, la cui reale pericolosità, in termini di potenziale impatto sul biota, non è determinabile a priori, sia per le complesse interazioni delle differenti sostanze tossiche, sia per la loro differente biodisponibilità. In linea di principio, il livello di TPC al di sopra del quale eseguire gli approfondimenti ecotossicologici dovrebbe essere pari ad 1, e cioè pari al livello di tossicità teorica preso a riferimento per la valutazione delle singole sostanze; tuttavia, tale approccio potrebbe risultare troppo conservativo, imponendo indagini ecotossicologiche anche in campioni che non mostrano la capacità di indurre effetti tossici rilevanti sugli organismi, rendendo, di fatto, l'applicazione di tale approccio troppo onerosa nella routine di analisi. Per raggiungere una stima corretta del livello critico di TPC, sarebbe quindi necessario realizzare una valutazione dei livelli medi dei contaminanti maggiormente diffusi nei suoli del territorio nazionale per ottenere una quantificazione del valore di TPC medio nei terreni ad uso residenziale. Si propone pertanto di utilizzare due concentrazioni limite per le diossine.

- 1) un valore estremamente conservativo (valore di screening); valori al di sotto di tale concentrazione non rappresentano un problema per gli organismi viventi (nessun rischio ecologico) e nemmeno per la popolazione residente.
- 2) un valore di intervento, cioè una concentrazione di diossine per le quali è noto un effetto sugli organismi viventi in generale e sull'uomo in particolare.
- 3) considerato che in genere l'inquinamento è sempre determinato da una miscela di inquinanti (anche quando si riscontra la prevalenza di una sola sostanza chimica tossica) è importante assicurare un valore limite di TPC che, come menzionato prima stima la potenziale carica tossica di un suolo in base alla totalità degli effetti tossici degli inquinanti identificati nel sito.
- 4) nella "zona grigia" tra valore di screening e valore di intervento si utilizza una batteria di test ecotossicologici per valutare se la concentrazione di diossina biodisponibile è così elevata da dare effetti biologici rilevabili sugli organismi modello (oligocheti, enchitroidi, collemboli, vegetali, mono e dicotiledoni, protisti, batteri, ecc...).

BIBLIOGRAFIA

- ASL BRESCIA, 2008, Sito d'interesse Nazionale Brescia Caffaro ed altre aree inquinate nel Comune di Brescia - RISULTATO DELLE INDAGINI SANITARIE ED AMBIENTALI AL 30 APRILE 2008 - cap. 7, parr. 7.5, 7.6
- ATSDR [AGENCY FOR TOXIC SUBSTANCES AND DISEASE REGISTRY]. 1998. TOXICOLOGICAL PROFILE FOR CHLORINATED DIBENZO-P-DIOXINS (CDDS). Agency of Toxic Substances and Disease Registry. December 1998.
- BAUDO R., MOUNTAU H., 1985, RIFLESSIONI SULLE "AREE PROBLEMATICHE" IN ECOTOSSICOLOGIA - *Acqua-Aria* 4: pagg. 331-339.
- CAIRNS J., NIEDERLEHNER B.R., 1995 PREDICTIVE ECOTOXICOLOGY - Casarett L. and Doull's J. (Eds.), *Toxicology*. Mc-Graw-Hill, New York, USA: pagg. 13-33.
- CALABRESE E.J., 1994, BIOLOGICAL EFFECTS OF LOW LEVEL EXPOSURES - Lewis Publishers, Boca Raton, USA pag. 302.
- CARLON, C. (Ed.) (2007). DERIVATION METHODS OF SOIL SCREENING VALUES IN EUROPE. A REVIEW AND EVALUATION OF NATIONAL PROCEDURES TOWARDS HARMONIZATION. European Commission, Joint Research Centre, Ispra, EUR 22805-EN, 306 pp.
- COMMISSIONE COMUNITÀ EUROPEA 2001, COMUNICAZIONE DELLA COMMISSIONE AL CONSIGLIO, AL PARLAMENTO EUROPEO E AL COMITATO ECONOMICO E SOCIALE - Strategia comunitaria sulle diossine, i furani e i bifenili policlorurati - *Gazzetta ufficiale delle Comunità europee* 17.11.2001
- DAGNINO A, SFORZINI S, DONDERO F, FENOGLIO S, BONA, E, JENSEN J. 2008. A "Weight-of-Evidence" APPROACH FOR THE INTEGRATION OF ENVIRONMENTAL "TRIAD" DATA TO ASSESS ECOLOGICAL RISK AND BIOLOGICAL VULNERABILITY. *Integrated Environmental Assessment and Management*, 4(3):314-326.
- DELL'ORTO N., CICCOTELLI M., ET ALL, 1997, SVILUPPO DI UN SISTEMA DI BIOMONITORAGGIO A TRE COMPONENTI PER LA VALUTAZIONE DELLA QUALITÀ DELLE ACQUE - *Acqua-Aria* 5 pagg.103- 107.
- DI DOMENICO A., LUPI C., DE FELIP E., FERRI F., IACOVELLA N., MINIERO R., SCOTTO DI TELLA E., TAFANI P., TURRIO BALDASSARRI L., VOLPI F. (1995). CLUSTER OF KIN ANALYTES: DETECTION THRESHOLDS OF INDIVIDUAL COMPONENTS AND REPRESENTATIVENESS OF CUMULATIVE RESULTS. *Organohalogen compounds*, 23, 165 170.
- ELJARRAT E, BARCELO D. 2003. PRIORITY LISTS FOR PERSISTENT ORGANIC POLLUTANTS AND EMERGING CONTAMINANTS BASED ON THEIR RELATIVE TOXIC POTENCY IN ENVIRONMENTAL SAMPLES. *Trends in Analytical Chemistry*, 22(10):655-665.
- EUROPEAN COMMISSION, BRUSSELS, 2004 DIOXINS & PCBS:ENVIRONMENTAL LEVELS AND HUMAN EXPOSURE IN CANDIDATE COUNTRIES - Final Report - Annex V- Legislation - Experts - Plannings - Content 1.7 Legislation - Soil pagg. 24-26
- EUROPEAN COMMISSION DG ENVIRONMENT, 1999 COMPILATION OF EU DIOXIN EXPOSURE AND HEALTH DATA - Task 1 - Member State Legislation And Programmes - Annex 1 - Legislation and Guidelines - AEA Technology pagg. A1.1 of 15
- FILIPIC M., 1995, MUTAGENICITY AND TOXICITY OF WATER EXTRACTS FROM SORA RIVER AREA - *Mutation Research*, 342 pagg.1-8.

- HUFF J, LUCIER G, TRITSCHER A. 1994. CARCINOGENICITY OF TCDD: EXPERIMENTAL, MECHANISTIC AND EPIDEMIOLOGIC EVIDENCE. *Annual Review of Pharmacology and Toxicology*, 34:343-372.
- ISTITUTO SUPERIORE DI SANITÀ, 2003, PARERE N° 055409 IA 12 - 4 FEBBRAIO 2003 - Interpretazione del parametro "PCB" - D.M. 471/99
- JONES KC, DE VOOGT P. 1999. PERSISTENT ORGANIC POLLUTANTS (POPS): STATE OF THE SCIENCE. *Environmental Pollution*, 100:209-221.
- JONKER MJ, SVENDSEN C, BEDAUX JJM, BONGERS M, KAMMENG A JE. 2005. SIGNIFICANCE TESTING OF SYNERGISTIC/ANTAGONISTIC, DOSE LEVEL-DEPENDENT, OR DOSE RATIO-DEPENDENT EFFECTS IN MIXTURE DOSE-RESPONSE ANALYSIS. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 24(10):2701-2713.
- LALLAS PL. 2001. THE STOCKHOLM CONVENTION ON PERSISTENT ORGANIC POLLUTANTS. *The American Journal of International Law*, 95(3):692-708.
- LONG ER, MACDONALD DD. 1998. RECOMMENDED USES OF EMPIRICALLY DERIVED, SEDIMENT QUALITY GUIDELINES FOR MARINE AND ESTUARINE ECOSYSTEMS. *Human and Ecological Risk Assessment: An International Journal*, 4(5):1019-1039.
- MANZO S., 2006-2007 VALUTAZIONE DELLA CONTAMINAZIONE DI SUOLI A DIVERSO IMPATTO ANTROPICO MEDIANTE SAGGI ECOTOSSICOLOGICI - Dottorato di Ricerca in Biologia Applicata XX ciclo - Università degli Studi di Napoli Federico II
- MUSMECI L., 2002 MODALITÀ DI DEFINIZIONE DEI LIMITI DI ACCETTABILITÀ DELLE SOSTANZE CONTAMINANTI NON NORMATE DAL D.M. 471/99 - ATTI DEL CONVEGNO "La bonifica dei siti contaminati - Dall'esperienza in campo esempi di soluzioni alle problematiche" - Milano, 15 novembre 2002
- NATO/CCMS (1988). INTERNATIONAL TOXICITY EQUIVALENCY FACTOR (I-TEF) METHOD OF RISK ASSESSMENT FOR COMPLEX MIXTURES OF DIOXINS AND RELATED COMPOUNDS. Report Number 176, Committee on the Challenges of Modern Society, North Atlantic Treaty Organization.
- PASINI MA., ET ALL, 2000, MONITORAGGIO DI CORPI IDRICI SUPERFICIALI MEDIANTE TEST ECOTOSSICOLOGICI MULTISPECIE SU ACQUE E SEDIMENTI - Atti del Convegno nazionale di Ecotossicologia. Torino, 2000. pagg. 78-83.
- THEOCHAROPOULOS S. P., WAGNERB G, ET ALL, 2001 EUROPEAN SOIL SAMPLING GUIDELINES FOR SOIL POLLUTION STUDIES - *The Science of The Total Environment* Vol. 264, Issues 1-2, 8 January 2001, pagg. 51-62
- 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 and Perspectives* 106, 775-792.
- 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, 223 - 241.

- US-EPA (United States – Environmental Protection Agency). 2009. REVIEW OF INTERNATIONAL SOIL LEVELS FOR DIOXIN. UNITED STATES – ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. Office of Superfund Remediation and Technology Innovation, Washington D.C. (OSWER 9200.3-54):17pp.
- WAGNERG., A, MOHRA M. -E., ET ALII, 2001 OBJECTIVES, CONCEPT AND DESIGN OF THE CEEM SOIL PROJECT - The Science of The Total Environment Vol. 264, Issues 1-2, 8 January 2001, pagg. 3-15
- WHO (1991). LEVELS OF PCBS, PCDDS AND PCDFS IN HUMAN MILK AND BLOOD. SECOND ROUND OF QUALITY CONTROL STUDIES. Environment and Health in Europe 37. Edited by Erkki J. Yrjänheikki. World Health Organization Regional Office for Europe.
- WHO (1995). QUALITY ASSESSMENT OF PCB, PCDD AND PCDF ANALYSIS: THIRD ROUND OF WHO-COORDINATED STUDY. Environment Health in Europe 2. World Health Organization Regional Office for Europe.
- WHO (1996). LEVELS OF PCBS, PCDDS AND PCDFS IN HUMAN MILK. SECOND ROUND OF WHO-COORDINATED EXPOSURE STUDY. Environment Health in Europe 3. World Health Organization Regional Office for Europe.



ISBN 978-88-448-0479-4



9 788844 804794

QUADERNI

LABORATORIO
1/2012