

# **Studio per la stima di valori di fondo di PCDD e PCDF nei suoli della Toscana**

*(DDG n. 79 del 9/5/2012)*



1 PREMESSA.....	3
2 FINALITÀ DEL LAVORO .....	4
3 PROGRAMMA DI ATTIVITÀ DEL GRUPPO DI LAVORO.....	6
4 NORMATIVA .....	7
5 GENERALITÀ SULLE DIOSSINE E FURANI .....	9
6 LE DIOSSINE NEL SUOLO.....	17
7 PREPARAZIONE ED ANALISI DEI CAMPIONI .....	20
8 VALORI DI FONDO NATURALE E ANTROPICO .....	20
9 INFORMAZIONI ESTRATTE E CRITERI DI SELEZIONE DEI DATI.....	21
10 SELEZIONE DEI DATI SU BASE TERRITORIALE .....	23
11 ANALISI STATISTICA .....	24
12 VALUTAZIONI DI SINTESI.....	29
13 CONCLUSIONI.....	34
Bibliografia .....	35
ALLEGATO 1 .....	
ALLEGATO 2.....	

## 1 Premessa

L'obiettivo dello studio è stato la **costruzione di un quadro conoscitivo sui livelli di fondo della presenza di contaminazione da diossine (PCDD) e furani (PCDF) nei suoli della Toscana.**

A tale scopo è stato istituito uno specifico Gruppo di Lavoro (GdL) "*Valori di fondo diossine*" (Decreto del Direttore generale n. 79 del 9/5/2012), il documento ne rappresenta gli esiti.

Lo studio ha riguardato la selezione dei dati in possesso dell'Agenzia e relativi al periodo 2007-2012, tali dati sono stati estratti dal sistema di archiviazione informatica dell'Agenzia (*ArpaLAB*), sono stati prodotti dai laboratori Microinquinanti delle Area Vaste Costa e Centro di Arpat, applicando le norme EN 45001 relative ai metodi di prova per PCDD, PCDF nei terreni.

L'estrazione dei dati dall'archivio informatico dell'Agenzia, sulla base di criteri scelti a priori, e la loro elaborazione, effettuata con l'aiuto delle strutture territoriali, ha permesso di condurre una selezione per definire il set su cui applicare le successive analisi statistiche.

I dati disponibili, pur non essendo uniformemente distribuiti sul territorio regionale, possono comunque fornire utili indicazioni sulla presenza di diossine e furani nel suolo, permettendo di individuare gruppi omogenei dei quali è possibile determinare il corrispondente valore di fondo.

Tutte le fasi e i risultati del lavoro svolto sono stati descritti nel presente documento che include anche parti introduttive più generali, parti di sintesi e riferimenti bibliografici.

## 2 Finalità del lavoro

In riferimento a quanto richiesto previsto dal “*Piano annuale delle attività per l’anno 2012 e le Linee di intervento del biennio 2012-2014 dell’Agenzia*”, il GdL ha avuto come obiettivo quello di realizzare una valutazione statistica, basata sui dati disponibili, della presenza di diossine e furani nel suolo per valutarne la distribuzione sul territorio e realizzare una mappatura su scala regionale, individuando i livelli da poter considerare di fondo.

Per raggiungere tale obiettivo la scelta è stata quella di dividere il lavoro in due fasi.

- Prima fase: consistente nel raccogliere tutti i dati disponibili derivanti dall’attività dell’Agenzia e archiviati all’interno della banca dati di laboratorio (*ArpaLAB*), e selezionarli e trattarli statisticamente per trarre delle valutazioni interpretative preliminari.
- Seconda fase: consistente nel valutare, partendo dagli esiti della prima fase, le carenze di dati e di programmare apposite campagne integrative di campionamento ed analisi che completino sufficientemente le serie di dati.

Dalle valutazioni condotte, a seguito della prima fase, si potranno in particolare chiarire le lacune dello stato di conoscenza attuale intese come numero, significatività e distribuzione dei dati e conseguentemente si dovrà valutare la necessità di una successiva fase dedicata a campionamenti specifici e con ulteriore approfondimento dello studio.

La mappatura dei valori di fondo delle diossine è finalizzata a distinguere tra aree interessate da una fonte di contaminazione puntuale rispetto ad una contaminazione diffusa antropica o naturale.

La determinazione dei valori di fondo sarà condotta secondo le definizioni già indicate dalle linee guida UNI EN ISO 19528 e riguardanti, ove possibile:

- il *background content* o *fondo*: “contenuto di una sostanza nel suolo nel risultante da processi geologici e pedologici comprendete anche l’apporto di sorgenti diffuse”.

- Il *pedogeochemical content* o *fondo naturale*: “contenuto di una sostanza nel suolo risultante dai processi geologici e pedologici con esclusione di apporti di origine antropica”.

Queste definizioni non si adattano propriamente a rappresentare la diffusione delle diossine provenienti da sorgenti antropiche di varia natura quali le emissioni industriali, quelle dovute alla viabilità ma anche ad incendi indotti dall'attività umana oltre che incendi spontanei o indotti da fenomeni naturali. La casistica è ampia e in parte di difficile distinzione tra origine antropica e naturale, a titolo di esempio si può citare il caso di un incendio di origine naturale che coinvolga la vegetazione e secondariamente rifiuti abbandonati o il caso di incendio per autocombustione difficilmente distinguibile dalla frequente bruciatura di sterpaglie, potature e residui agricoli che possono produrre inquinamento atmosferico anche da diossine e furani.

### 3 Programma di attività del gruppo di lavoro

Il programma di lavoro si è sviluppato secondo il cronoprogramma seguente:

<i>Fasi attività</i>	<i>Scadenza</i>	<i>Struttura interessata</i>
Ricerca e estrazione dati Arpalab	18 maggio 2012	SITA SIRA
Definizione proposta programma di attività	21 maggio 2012	GdL diossine
Integrazione dati	30 giugno 2012	Dipartimenti provinciali
Criteri per indicazione dati < limite quantificazione	30 giugno 2012	GdL diossine
Analisi statistica/geostatistica dati	15 ottobre 2012	SIRA
Report preliminare	10 novembre 2012	GdL diossine
Report finale	31/12/12	SITA

***Tabella 1***

L'elaborazione finale del report ha visto il coinvolgimento del Settore VIA-VAS, Ambiente e salute ed epidemiologia ambientale.

## 4 Normativa

La normativa ambientale nazionale ed europea non prevede valori di riferimento per le diossine in aria e in acqua. Sono stati stabiliti alcuni valori di riferimento per le emissioni degli inceneritori, nonché per i processi di bonifica.

La stessa OMS nelle *Air Quality Guidelines for Europe* del 2000 non fissa valori guida per le diossine, in ragione del contributo trascurabile della via inalatoria alla esposizione umana, pur riconoscendo l'importanza della deposizione al suolo, anche a distanza dalla sorgente, per l'assunzione totale con la dieta.

Esistono tuttavia numerosi studi in vari paesi, europei e non, compresa l'Italia, che indagano la presenza delle diossine in aria e trattano le numerose problematiche aperte inerenti la loro determinazione nonché la stima delle ricadute al suolo. Degli esempi in ambito ARPAT riguardano le ricadute di inquinanti atmosferici nell'area di San Zeno (Arezzo) e la stima della dispersione di inquinanti in atmosfera dell'inceneritore di Falascaia (Lucca).

Per quanto riguarda il presente studio, sono da considerare i limiti normativi delle diossine nel suolo che riporta il D.Lgs. 152/2006 smi all'allegato 5, titolo V, tabella 1 in relazione alle specifiche destinazioni d'uso dei siti. La tabella 1 fissa per diossine e furani i seguenti valori di concentrazione limite accettabile:

Sostanza	Sito ad uso verde pubblico, privato e residenziale (mg/kg espressi come sostanza secca, conversione in TEQ)	Sito ad uso commerciale ed industriale (mg/kg espressi come sostanza secca, conversione in TEQ)
$\Sigma$ PCDD/PCDF	$1 \cdot 10^{-5}$	$1 \cdot 10^{-4}$

Unità di misura		
mg/kg	$1 \times 10^{-5}$	$1 \times 10^{-4}$
µg/kg	$1 \times 10^{-2}$	$1 \times 10^{-1}$
ng /kg	10	100

**Tabella 2**

Secondo la normativa qualora venga riscontrato il superamento delle concentrazioni di soglia di contaminazione, anche per una sola delle sostanze inquinanti considerate, si deve procedere alla caratterizzazione del sito e all'analisi del rischio sito-specifica. In particolare sono previsti per gli stessi parametri valori soglia diversi in relazione alla specifica destinazione d'uso: per i suoli ad uso verde pubblico, privato e residenziale si fa riferimento alla colonna A, tabella 1, All. 5, Parte IV (10 ng ITEQ/kg ss), mentre per i suoli ad uso commerciale e industriale i valori limite si desumono dalla colonna B della stessa tabella (100 ng ITEQ/kg ss). Per quanto riguarda i suoli agricoli non esiste un riferimento specifico ma in via precauzionale ci si riferisce alla colonna A .



## 5 Generalità sulle diossine e furani

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 “furani”). In base al numero di atomi di cloro e alla loro posizione negli anelli aromatici, esistono 75 congeneri (specie) di diossine e 135 di furani: di questi quelli sostituiti nelle posizioni 2,3,7 e 8, corrispondenti a 17 congeneri (7 PCDD e 10 PCDF), sono i più critici dal punto di vista tossicologico (dermatossicità, cancerogenicità, immunotossicità, tossicità riproduttiva) <sup>1</sup>.

I composti più tossici possiedono 4 atomi di cloro legati agli atomi di carbonio  $\beta$  dell’anello aromatico e pochi o nessun atomo di cloro legato agli atomi di carbonio  $\alpha$  dell’anello aromatico (Figura 1). Nella terminologia corrente il termine “diossina”, al singolare questa volta, è talora usato come sinonimo della 2,3,7,8-tetracloro-dibenzo-p-diossina (TCDD), ossia del congenere maggiormente tossico che ha 4 atomi di cloro nelle posizioni  $\beta$  e nessuno in  $\alpha$ .

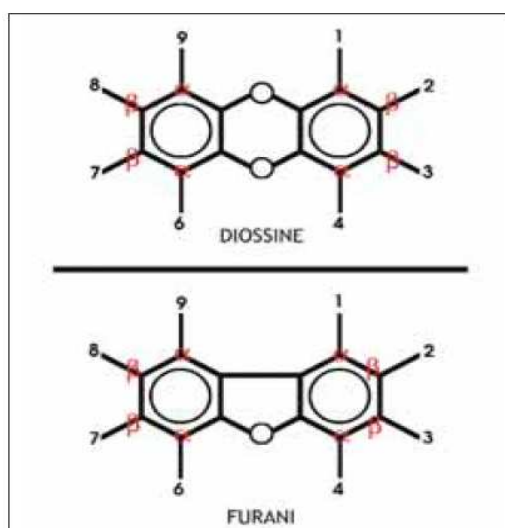


Figura 1 - Formula di struttura delle diossine e dei furani.

---

<sup>1</sup> La tossicità e la cancerogenicità conseguono ad alterazioni della espressione genica a vari livelli, fra cui attraverso la alta affinità con il recettore Ah (Aryl hydrocarbon) la cui attivazione induce una sostenuta e ridondante risposta in diversi geni inerenti sintesi proteiche. Anche 12 PCB sono strutturalmente capaci di legare il recettore Ah e possiedono proprietà tossicologiche simili alle diossine (sono perciò conosciuti come *dioxin-like PCB*). **(4) (21)**

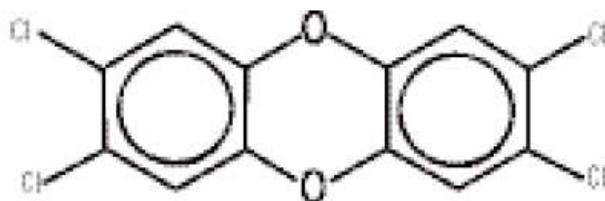


Figura 2 - Formula di struttura della 2,3,7,8-TCDD

Viceversa la diossina con maggior grado di clorurazione, vale a dire la ottaclorodibenzo-p-diossina (OCDD), presenta una tossicità bassa, comparata con quella degli altri congeneri, e gli atomi di cloro occupano tutte le posizioni  $\alpha$ .

La *International Agency for Research on Cancer – IARC* - della OMS ha classificato la TCDD come cancerogeno per l'essere umano (Gruppo 1), insieme al 2,3,4,7,8 pentaclorodibenzofurano e al 3,3',4,4',5 pentaclorobifenile, aggiornando nella monografia n. 100 del 2012 le precedenti valutazioni del 1977, 1987, 1997 e considerando ex novo il PCB 126 sulla base di dati resisi disponibili.<sup>2</sup> Rispetto agli altri congeneri delle diossine e dei PCB, il gruppo di lavoro della IARC suggerisce l'opportunità di una futura valutazione generale dell'intera classe dei dioxin like. Attualmente infatti le PCDD (diverse dalla TCDD) e i PCDF (diversi dal PeCDF) sono classificati nel gruppo 3 IARC (non classificabili per la cancerogenicità per l'uomo) sulla base della valutazione del 1997 (monografia IARC n. 69), i PCB (tranne PCB 126) nel gruppo 2A IARC (probabile cancerogeno per l'uomo) sulla base della valutazione del 1987 (monografia IARC n. 18 supplemento 7).

---

<sup>2</sup> Nell'uomo l'evidenza scientifica più forte è per l'associazione di TCDD con tutti i tumori, positiva è anche l'associazione con il sarcoma dei tessuti molli, il linfoma non-Hodgkin e con il tumore polmonare. Negli animali vi è sufficiente evidenza di cancerogenicità della TCDD, del 2,3,4,7,8 pentaclorodibenzofurano (PeCDF) e per il 3,3',4,4',5 pentaclorobifenile (PCB 126). **(21)**

Questi composti sono in grado di produrre anche altri importanti effetti biologici nell'uomo ed in altre specie animali, fra cui quelli propri della categoria degli interferenti endocrini ([http://ec.europa.eu/environment/endocrine/documents/4\\_SOTA%20EDC%20Final%20Report%20V3%206%20Feb%2012.pdf](http://ec.europa.eu/environment/endocrine/documents/4_SOTA%20EDC%20Final%20Report%20V3%206%20Feb%2012.pdf) ).

I composti (anche fra i PCB) con grado di clorosostituzione superiore a 3 hanno in comune una sensibile persistenza nell'ambiente e negli organismi animali (emivita nel corpo umano dell'ordine di anni, per la TCDD circa 7 anni (4), (21), un marcato potenziale di bioaccumulo e una forte tendenza a bioconcentrare lungo le reti trofiche, raggiungendo livelli consistenti nei grandi predatori e nell'essere umano. Le diossine e i furani costituiscono infatti due delle dodici classi di inquinanti organici persistenti riconosciute a livello internazionale dall'UNEP (United Nations Environment Programme).

Diossine e furani sono comuni contaminanti ambientali e la loro presenza consegue a una loro formazione involontaria, e talora inevitabile, come impurità o sottoprodotti, in processi industriali e processi di combustione, anche naturali o accidentali. Le principali fonti di diossine sono rappresentate da: inceneritori di rifiuti urbani, fonderie di metalli, inceneritori di rifiuti ospedalieri, emissioni di attività industriali quali la produzione di pesticidi ed altre sostanze chimiche come il cloruro di polivinile (PVC), le operazioni di sbiancatura della carta, gli impianti di riscaldamento domestico a legna, gli incendi e il traffico veicolare.

I livelli più elevati di queste sostanze si trovano nel suolo, nei sedimenti e negli alimenti, in particolare di origine animale (prodotti caseari, carni, pesci e molluschi).

E' dimostrato che l'introduzione con la dieta rappresenta la via prevalente di esposizione umana a diossine e DL-PCB (circa 90%), fatta eccezione per i casi di esposizione accidentale e lavorativa (4, 21).

Sono documentati trend di riduzione dei livelli di emissione di questi composti nell'ambiente e nella concentrazione corporea nei Paesi in cui sono stati ricercati nella popolazione generale (USA, Canada, Germania, Francia), pur con differenze per gruppi di età laddove nei più anziani si osservano livelli più alti rispetto ai più giovani o costanti (21).

Generalmente le diossine sono presenti nelle diverse matrici ambientali come miscele complesse di diversi congeneri. Per esprimere la tossicità cumulativa di tali miscele, si fa riferimento a sistemi basati sulla tossicità equivalente (TEF, *Toxicity Equivalence Factor*), laddove il TEF della TCDD è posto per definizione pari a 1.

Sono stati proposti due schemi di classificazione: quello degli *International TEFs* del 1988 della NATO, tuttora usato nella normativa ambientale, che non prende in esame i PCB-DL, e quello della OMS (*WHO-TEFs*, -11) del 1998, che è stato usato nella normativa alimentare, successivamente aggiornato nel 2005 (12). Le liste OMS comprendono i PCB-DL e i cambiamenti apportati nel 2005, riguardano fra le diossine la OCDD (TEF: da 0.0001 a 0.0003 ), la 1,2,3,7,8-PeCDF (TEF: da 0.005 a 0.003) e la OCDF (TEF: da 0.0001 a 0.0003), oltre ad alcuni PCB , come visibile dalla tabella di pagine 14 e 15.

Nella tabella seguente invece si riportano i valori WHO TEF 2005 e la stima del valore di emivita nel corpo umano.

**Table 4.1 Toxicity Equivalence Factors (TEFs) and half-lives of the dioxin-like compounds**

Congener	TEF <sup>a</sup>	Half-life <sup>b</sup> (years)
1,2,3,7,8-PeCDD	1	11.2
1,2,3,4,7,8-HxCDD	0.1	9.8
1,2,3,6,7,8-HxCDD	0.1	13.1
1,2,3,7,8,9-HxCDD	0.1	5.1
1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	0.01	4.9
OCDD	0.0003	6.7
2,3,7,8-TCDF	0.1	2.1
1,2,3,7,8-PeCDF	0.03	3.5
2,3,4,7,8-PeCDF	0.3	7.0
1,2,3,4,7,8-HxCDF	0.1	6.4
1,2,3,6,7,8-HxCDF	0.1	7.2
1,2,3,7,8,9-HxCDF	0.1	7.2
2,3,4,6,7,8-HxCDF	0.1	2.8
1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	0.01	3.1
1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	0.01	4.6
OCDF	0.0003	1.4
PCB 77	0.0001	0.1
PCB 81	0.0003	0.7
PCB 126	0.1	1.6
PCB 169	0.03	7.3
PCB 105	0.00003	2.4
PCB 114	0.00003	10.0
PCB 118	0.00003	3.8
PCB 123	0.00003	7.4
PCB 156	0.00003	16.0
PCB 157	0.00003	18.0
PCB 167	0.00003	12.0
PCB 189	0.00003	22.0

<sup>a</sup> Toxicity equivalence factors from Van den Berg *et al.* (2006)<sup>b</sup> Half-life of congeners in humans based on Milbrath *et al.* (2009)**Tabella 3**

Per quanto concerne le emissioni da impianti di termotrattamento dei rifiuti si usa ufficialmente la scala I -TEF secondo il d. lgs 133/2005 all. I. In un prossimo futuro si prevede di adottare in campo ambientale europeo la scala dei valori *WHO-TEFs* 2005, al momento già inserita da gennaio 2012 nelle norme inerenti il controllo di alimenti e mangimi (Regolamento 1259 /2011 che modifica i limiti del Regolamento 1881/2006 <http://eur-lex.europa.eu/LexUriServ/LexUriServ.do?uri=OJ:L:2011:320:0018:01:IT:HTML> ).

Per esprimere la concentrazione complessiva di diossine nelle diverse matrici si è introdotto il concetto di quoziente di tossicità equivalente (TEQ) che si ottiene sommando i prodotti tra i valori TEF dei singoli congeneri e le rispettive concentrazioni, espresse con l'unità di misura della matrice in cui vengono riscontrate

$$\text{Total Toxic Equivalency (TEQ)} = \sum_{n=1}^k C_n * TEF_n$$

Il valore TEQ rappresenta quindi l'ammontare di tutti i composti *dioxin like* aggiustato per potenziale tossico e richiede di quantificare la presenza dei singoli congeneri, in quanto dotati di tossicità diversa rispetto alla TCDD.

PCDD/F	I-TEFs (NATO/CCMS <sup>14</sup> , 1988)	WHO-TEFs (Van den Berg <i>et al</i> , 1998)
2,3,7,8-TCDD	1	1
1,2,3,7,8-PeCDD	0,5	1
1,2,3,4,7,8-HxCDD	0,1	0,1
1,2,3,6,7,8-HxCDD	0,1	0,1
1,2,3,7,8,9-HxCDD	0,1	0,1
1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	0,01	0,01
OCDD	0,001	0,0001
2,3,7,8-TCDF	0,1	0,1
1,2,3,7,8-PeCDF	0,05	0,05
2,3,4,7,8-PeCDF	0,5	0,5
1,2,3,4,7,8-HxCDF	0,1	0,1
1,2,3,6,7,8-HxCDF	0,1	0,1
1,2,3,7,8,9-HxCDF	0,1	0,1
2,3,4,6,7,8-HxCDF	0,1	0,1
1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	0,01	0,01
1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	0,01	0,01
OCDF	0,001	0,0001

(T = tetra, Pe = penta, Hx = hexa, Hp = hepta, O = octa)

PCB <sub>dl</sub> (nome IUPAC)	PCB-TEF (Ahlborg <i>et al.</i> , 1994)	WHO-TEF (Van den Berg <i>et al</i> , 1998)
3,3',4,4'-TCB (77)	0,0005	0,0001
3,4,4',5-TCB (81)	-	0,0001
3,3',4,4',5-PeCB (126)	0,1	0,1
3,3',4,4',5,5'-HxCB (169)	0,01	0,01
2,3,3',4,4'-PeCB (105)	0,0001	0,0001
2,3,4,4',5-PeCB (114)	0,0005	0,0005
2,3',4,4',5-PeCB (118)	0,0001	0,0001
2',3,4,4',5-PeCB (123)	0,0001	0,0001
2,3,3',4,4',5-HxCB (156)	0,0005	0,0005
2,3,3',4,4',5'-HxCB (157)	0,0005	0,0005
2,3',4,4',5,5'-HxCB (167)	0,00001	0,00001
2,3,3',4,4',5,5'-HpCB (189)	0,0001	0,0001

(T = tetra, Pe = penta, Hx = hexa, Hp = hepta)

**Tabelle 4- 5** fonte *Ispra* , 2006

	WHO-TEF <sub>98</sub>	WHO-TEF <sub>05</sub>		WHO-TEF <sub>98</sub>	WHO-TEF <sub>05</sub>
<b>PCDDs</b>			<b>Non-ortho PCBs</b>		
2,3,7,8-TCDD	1	1	PCB-77	0.0001	0.0001
1,2,3,7,8-PeCDD	1	1	PCB-81	0.0001	<b>0.0003</b>
1,2,3,4,7,8-HxCDD	0.1	0.1	PCB-126	0.1	0.1
1,2,3,6,7,8-HxCDD	0.1	0.1	PCB-169	0.01	<b>0.03</b>
1,2,3,7,8,9-HxCDD	0.1	0.1			
1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	0.01	0.01			
OCDD	0.0001	<b>0.0003</b>			
<b>PCDFs</b>			<b>Mono-ortho PCBs</b>		
2,3,7,8-TCDF	0.1	0.1	PCB-105	0.0001	<b>0.00003</b>
1,2,3,7,8-PeCDF	0.05	<b>0.03</b>	PCB-114	0.0005	<b>0.00003</b>
2,3,4,7,8-PeCDF	0.5	<b>0.3</b>	PCB-118	0.0001	<b>0.00003</b>
1,2,3,4,7,8-HxCDF	0.1	0.1	PCB-123	0.0001	<b>0.00003</b>
1,2,3,6,7,8-HxCDF	0.1	0.1	PCB-156	0.0005	<b>0.00003</b>
1,2,3,7,8,9-HxCDF	0.1	0.1	PCB-157	0.0005	<b>0.00003</b>
2,3,4,6,7,8-HxCDF	0.1	0.1	PCB-167	0.00001	<b>0.00003</b>
1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	0.01	0.01	PCB-189	0.0001	<b>0.00003</b>
1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	0.01	0.01			
OCDF	0.0001	<b>0.0003</b>			

**Tabella 6** fonte European Food Safety Authority (EFSA,2012)



## 6 Le diossine nel suolo

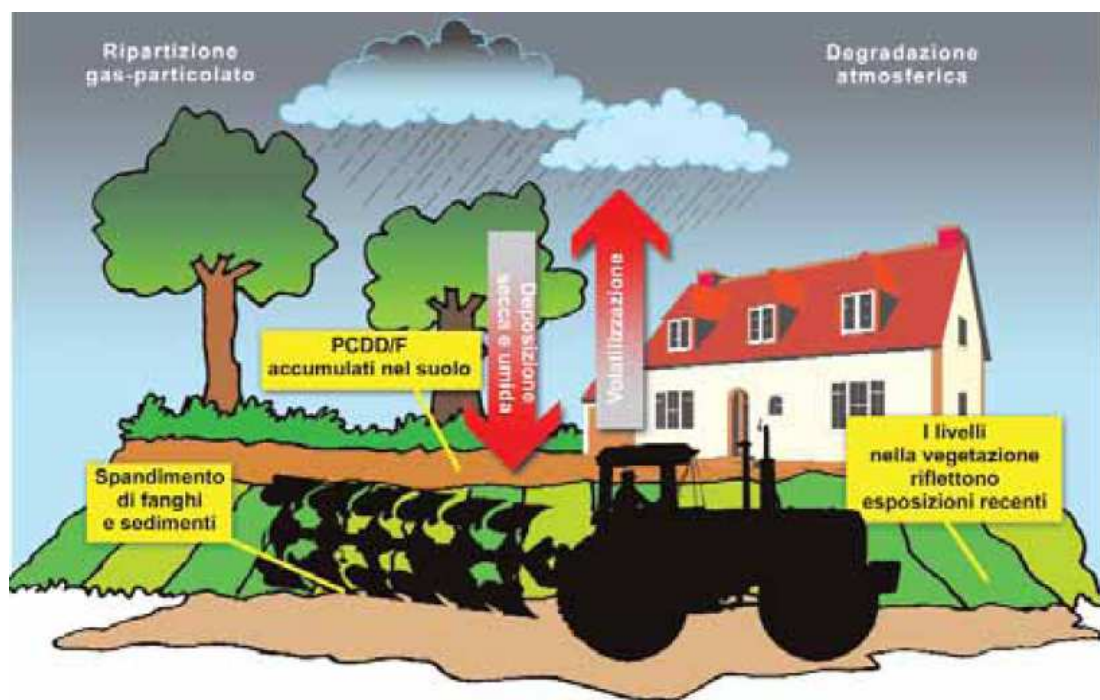
Il suolo può ricevere gli inquinanti ambientali quali le diossine attraverso differenti vie; le più importanti sono la deposizione atmosferica, (anche a seguito di incendi e pratiche agronomiche) lo spandimento di fanghi e compost, lo spandimento di sedimenti provenienti da esondazioni e l'erosione e trasporto da aree contaminate ubicate nelle vicinanze.

Nel suolo le diossine si legano alla frazione organica presente e, una volta adsorbite, rimangono relativamente immobili: a causa della loro insolubilità in acqua non tendono a migrare in profondità. Pur essendo scarsamente idrosolubili, possono però trovare nell'acqua un'ottima via di diffusione una volta adsorbite sulle particelle minerali ed organiche, particelle che rimangono in sospensione e vengono trasportate dalle acque.

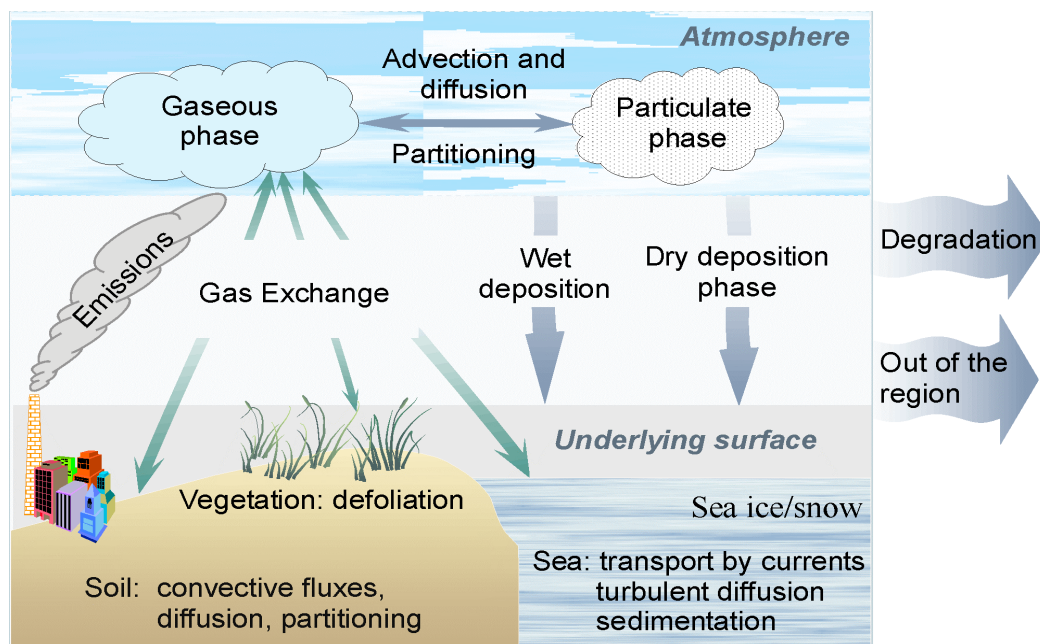
Le diossine possono quindi essere trasportate, oltre che dall'aria, dalle acque dei fiumi e dalle correnti marine, rendendo così possibile la contaminazione di luoghi lontani dalle sorgenti di emissione.

Prendendo come esempio la 2,3,7,8-TCDD, questa nel suolo non presenta mobilità significativa, una volta adsorbita dal carbonio organico del suolo, infatti, rimane relativamente immobile. La via di fuga più probabile della TCDD presente sulla superficie del suolo umido è la volatilizzazione.

La persistenza di TCDD negli strati superficiali del suolo è stimata con un'emivita pari a 9-15 anni, mentre l'emivita stimata per gli strati più profondi è di 25-100 anni (fonte Apat, 2006). I suoli costituiscono, quindi, dei recettori naturali per le *diossine*, a causa della limitata rimozione e del lungo periodo di emivita, rappresentano una tipica matrice accumulatrice. Le diossine depositate nel suolo e nei sedimenti entrano nella catena alimentare terrestre e acquatica. Il consumo di alimenti inquinati, pesci o prodotti agricoli, è un'importante sorgente di esposizione per l'uomo.



**Figura 3 - Destino e trasporto in ambiente terrestre (fonte APAT, 2006)**



**Figura 4 - fonte [http://www.msceast.org/documents/pop\\_user\\_guide.doc](http://www.msceast.org/documents/pop_user_guide.doc)**

Matrice ambientale	PCDD/PCDF (TEQ-WHO <sub>98</sub> )
Suolo urbano (ppt*)	9,3 ± 10,2 range = 2-21
Suolo rurale (ppt)	2,7 range = 0,1-6
Sedimenti (ppt)	5,3 ± 5,8 range = < 1 - 20
Aria urbana (pg*/m <sup>3</sup> )	0,12 ± 0,094 range = 0,03 – 0,2
Aria rurale (pg*/m <sup>3</sup> )	0,013 range = 0,004 – 0,02
Acqua (ppq) <sup>34</sup>	0,00056 ± 0,00079

<sup>33</sup> McCrady, 1994

<sup>34</sup> ppq\*: parti per quadrilione (pg/kg)

Matrice ambientale	PCB <sub>dl</sub> (TEQ-WHO <sub>98</sub> )
Suolo urbano (ppt)	2,3
Suolo rurale (ppt)	0,59
Sedimenti (ppt)	0,53 ± 0,69
Aria urbana (pg/m <sup>3</sup> )	0,0009
Aria rurale (pg/m <sup>3</sup> )	0,00071
Acqua (ppq)	-

**Tabella 15** - Valori guida nel suolo canadese (Canadian Environmental Quality Guidelines, 2002)

Sostanza	Siti ad uso agricolo (ng TEQ/kg)	Siti ad uso residenziale (ng TEQ/kg)	Siti ad uso commerciale (ng TEQ/kg)	Siti ad uso industriale (ng TEQ/kg)
PCDD/PCDF	4	4	4	4

**Tabella 7** - Livelli di fondo di PCDD/F nelle matrici ambientali (APAT, 2006)

## 7 Preparazione ed analisi dei campioni

Il materiale della prova è dato da campioni di suolo ed i parametri di prova sono diossine e furani (PCDD/Fs) rappresentate dai 17 congeneri della lista EPA ; il calcolo dei I-TEQ è dato dalla sommatoria delle concentrazioni dei 17 congeneri, ciascuna delle quali moltiplicata per il rispettivo fattore di tossicità equivalente (TEF).

La prova di laboratorio comprende le fasi di estrazione, purificazione dell'estratto e analisi strumentale. La determinazione è unica, i risultati sono espressi in µg/kg.

Per l'esecuzione delle prove è stato applicato il protocollo Unichim riportato in allegato 1.

## 8 Valori di fondo naturale e antropico

La scelta dei campioni per la determinazione dei valori di fondo è relativa al livello superficiale di suolo (topsoil)<sup>(1)</sup> che si fa coincidere con i primi 30 cm di profondità dal piano campagna.

In applicazione della *ISO 19258 (2005) "Soil Quality – Guidance on the determination of background values"* il valore numerico del contenuto pedo-geochimico si fa coincidere con il 90°/ 95° percentile . In particolare, da tale norma vengono distinte:

Contenuto di fondo di natura pedogeochimica o naturale del suolo: concentrazione di elementi generata dai fattori caratteristici della pedogenesi, quali ad esempio la composizione e l'alterazione della roccia madre.

Contenuto di background o fondo naturale-antropico: concentrazione di un elemento riferito ad un tipo di suolo, localizzato in un'area o regione definita, che scaturisce dalla sommatoria delle concentrazioni apportate da sorgenti naturali e diffuse non naturali, quali ad esempio la deposizione atmosferica e le pratiche agronomiche.

---

<sup>(1)</sup> in ambito agronomico si distingue tra "soprassuolo" (topsoil) e "sottosuolo" (subsoil). Il soprassuolo è definito come il primo spessore di profondità di 30 cm e il sottosuolo come lo spessore di suolo compreso tra 30 e 60 cm.

Valori di fondo: parametro statistico (es. 95° percentile) del contenuto derivante da processi geologici e pedologici e dall'apporto di sorgenti diffuse di una sostanza nei suoli.

Valori di fondo naturale: parametro statistico (es. 95° percentile) del contenuto naturale pedo-geochimico di una sostanza nei suoli.

Le analisi statistiche e geospaziali potranno permettere interpretazioni più precise in relazione ai processi che hanno generato le singole popolazioni di dati, non esclusa l'individuazione di possibili situazioni di fondo naturale.

## **9 Informazioni estratte e criteri di selezione dei dati**

Per l'accertamento delle concentrazioni di fondo delle diossine nel suolo, date le finalità del lavoro e le potenzialità del data base di archiviazione dei dati di laboratorio di Arpat, è stata operata la scelta di una serie di campi di *ArpaLAB* necessari alla selezione dei dati che sono stati successivamente esportati in formato *x/s*. I campi scelti, corrispondenti alle colonne del foglio di calcolo di lavoro, vengono di seguito elencati e descritti in funzione dei criteri di selezione.

- Dipartimento di Arpat di prelievo del campione.
- Tipologia e anno del prelievo.
- Comune e luogo di prelievo del campione.
- Codici del campione di prelievo e codice di laboratorio.
- Descrizione e note di ArpaLAB.

Oltre a queste colonne ne sono state create altre cinque destinate alla selezione ed al completamento dei dati necessari sempre a cura dei dipartimenti provinciali (coordinate geografiche, sigla del campione, "*idoneità prelievo*").

	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J	K	L	M	N
	Dip di Prelievo	Tipologia Prelievo	ANN O	Comune	Luogo di Prelievo	Codice Prelievo (Campione accettazione)	Codice Campione (Laboratorio Analisi)	Descrizione Arpalab	Note Arpalab	Idoneità Prelievo S = idoneo N = non idoneo ? = dubb	Note	Coordinata Gauss Boaga Est	Coordinata Gauss Boaga Nord	Sigla Univoca Punto di Prelievo (Dipartimentale)
1														
2	Arezzo	Qualità del Suolo	2006	AREZZO	FRASSINETO	FI02006(4439)O	FI02006(4439)O	TERRENO - BIANCO 2		S		1729624	4803680	BIANCO 2
3	Arezzo	Qualità del Suolo	2006	AREZZO	LE POGGIOLA	FI02006(4434)O	FI02006(4434)O	TERRENO - BIANCO 3		S		1726667	4816640	BIANCO 3
4	Arezzo	Qualità del Suolo	2006	AREZZO	LA CHIASSA	FI02006(4435)O	FI02006(4435)O	TERRENO - BIANCO 4		S		1733447	4823582	BIANCO 4
5	Arezzo	Qualità del Suolo	2006	AREZZO	PONTE BURIANO	FI02006(4436)O	FI02006(4436)O	TERRENO - BIANCO 5		S		1724858	4821670	BIANCO 5
6	Arezzo	Qualità del Suolo	2006	MARCIANO DELLA CHIANA	BADICONTE	FI02006(4432)O	FI02006(4432)O	TERRENO - BIANCO 1		S		1724935	4800610	BIANCO 1
7	Arezzo	Qualità del Suolo	2010	AREZZO	AISA S.P.A.	ARI02010(3611)	FI02010(4354)I	TERRENO H1		S		1728535,1	4812370,5	AISA-H1
8	Arezzo	Qualità del Suolo	2010	AREZZO	AISA S.P.A.	ARI02010(3607)	FI02010(4350)I	TERRENO E1		S		1730399,2	4812593,5	AISA-E1
9	Arezzo	Qualità del Suolo	2010	AREZZO	AISA S.P.A.	ARI02010(3613)	FI02010(4356)I	TERRENO L2		S		1730246,1	4814749,6	AISA-L2
10	Arezzo	Qualità del Suolo	2010	AREZZO	AISA S.P.A.	ARI02010(3606)	FI02010(4343)I	TERRENO B1		S		1728689,1	4812324,5	AISA-B1
11	Arezzo	Qualità del Suolo	2010	AREZZO	AISA S.P.A.	ARI02010(3610)	FI02010(4353)I	TERRENO G1		S		1727409,2	4811350,5	AISA-G1
12	Arezzo	Qualità del Suolo	2010	AREZZO	AISA S.P.A.	ARI02010(3609)	FI02010(4352)I	TERRENO F2		S		1729076,2	4811172,5	AISA-F2
13	Arezzo	Qualità del Suolo	2010	AREZZO	AISA S.P.A.	ARI02010(3615)	FI02010(4358)I	TERRENO N1		S		1726900,1	4814412,6	AISA-N1
14	Arezzo	Qualità del Suolo	2010	AREZZO	AISA S.P.A.	ARI02010(3605)	FI02010(4348)I	TERRENO A1		S		1728789,1	4813092,5	AISA-A1
15	Arezzo	Qualità del Suolo	2010	AREZZO	AISA S.P.A.	ARI02010(3614)	FI02010(4357)I	TERRENO M2		S		1725941,2	4810196,5	AISA-M2
16	Arezzo	Qualità del Suolo	2010	AREZZO	AISA S.P.A.	ARI02010(3612)	FI02010(4355)I	TERRENO I1		S		1727354,1	4813288,5	AISA-I1
17	Arezzo	Qualità del Suolo	2010	AREZZO	AISA S.P.A.	ARI02010(3608)	FI02010(4351)I	TERRENO E2		S		1730001,2	481879,5	AISA-E2

**Figura 5 - Esempio del foglio elettronico che riassume i dati estratti da ArpalAB**

Dal GdL sono state fornite alle strutture territoriali le informazioni per operare la scelta dei dati. La non idoneità di prelievo è stata indicata per i casi di campioni classificati come suolo e riguardanti invece sedimenti fluviali, campioni su pareti e fondo di scavi o conseguenti ad operazioni di bonifica ed altro, la colonna “note” è stata creata per servire a dare riferimenti di dettaglio in tal senso.

L’informazione relativa alla idoneità del prelievo, dunque, oltre alla corretta identificazione della matrice in esame, riguarda l’esclusione dal set di dati analizzati di quei casi, come in alcuni siti contaminati, dove la presenza di diossine è riconducibile all’esistenza di fonti puntuali di contaminazione. Non in tutti i casi è stato possibile reperire informazioni sul campione in termini di modalità di campionamento della matrice suolo.

La definizione di un valore di fondo anche nel caso del *background content*, che include fonti non naturali, è infatti da ricondurre esclusivamente a fonti di tipo diffuso. Secondo la definizione offerta ancora dalla Guida UNI EN ISO 19258 dovrebbero corrispondere a fonti mobili, fonti distribuite su grandi aree, fonti molto numerose.

## 10 Selezione dei dati su base territoriale

Facendo uso della banca dati di laboratorio dell'Agenzia, prodotta dall'applicazione gestionale *ArpaLAB*, è stata effettuata una selezione dei dati di disponibili. La banca dati oltre a fornire il supporto alle procedure gestionali di funzionamento del laboratorio, consente di estrapolare dal contenuto informativo proprio del sistema alcuni sottoinsiemi di dati. In questo caso sono stati estratti dal sistema tutti i dati archiviati relativi alle singole sostanze (7 diossine e 10 furani) e al parametro sommatoria di diossine policlorodibenzo-p-diossine e dibenzofurani (PCDD/PCDF) 17 congeneri espressi in  $\mu\text{g/kg}$ . Come visto in precedenza i dati sono riferiti a campioni di terreno e quindi alla "componente suolo" intesa come *topsoil*.

La prima selezione dei dati da ArpaLAB ha scelto sia quelli riguardanti i siti di bonifica che quelli relativi alla qualità del suolo e in via preliminare si è ritenuto di estrarre i dati relativi agli ultimi dieci anni (periodo 2002-2011). Dalla prima estrazione di dati in totale sono risultati 758 campioni totali di cui 342 successivi al 2007. Il set di dati è stato messo a disposizione dei dipartimenti provinciali con la collaborazione dei quali è stata effettuata una seconda selezione.

Sono stati dunque esclusi, sulla base delle conoscenze di dettaglio delle strutture territoriali, alcuni campioni provenienti da territori extra regionali e dati sempre riferibili a scavi profondi o provenienti da zone puntualmente contaminate, non idonei a rappresentare i valori di fondo.

I dipartimenti di Pisa, Piombino, Empoli e Firenze non risultano avere campioni idonei per le finalità dello studio; gli altri dipartimenti hanno fornito complessivamente 448 campioni idonei relativi al periodo 2007-2012.

Per il confronto statistico dei dati è stata scelta l'unità di misura in *mg/kg s.s.* con trasformazione di tutti i dati con diversa unità di misura. Parallelamente i dati sono stati trasformati anche in TEQ e trattati statisticamente in modo separato, l'utilizzo dei valori di

tossicità equivalente ha consentito per la sommatoria (*PCDD+PCDF*), possibile solo per 233 campioni, il confronto con i limiti normativi (D.Lgs. 152/2006 smi).

Infine l'elaborazione statistica è stata possibile per 213 campioni risultati positivi maggiori del limite di rilevabilità.

## 11 Analisi statistica

Su tale base di dati è stata condotta una prima analisi dei dati secondo il metodo della partizione delle frequenze introdotto da Sinclair<sup>3</sup> (1976) finalizzata all'estrazione di gruppi omogenei dal complesso dei dati in analisi.

L'analisi è stata condotta sulla sommatoria dei valori numerici utilizzando un lower bound, pari a 0, e trascurando quindi il contributo dei valori inferiori o uguali al limite di rilevabilità.

Le unità di misura scelte sono dunque µg/kg di sostanza secca, tal quali o espressi come TEQ. Il periodo è 2007-2012.

L'integrazione delle informazioni mancanti, relative alle coordinate geografiche di alcuni campioni relativi a bonifiche, è stata ottenuta incrociando il set di dati, ove necessario, con le informazioni dell'applicativo *S/SBON* in formato Gauss-Boaga est.

L'analisi statistica è stata condotta con foglio elettronico e un software dedicato (*EPA – ProUCL*).

La prima elaborazione del set di dati è consistita nel calcolo della frequenza cumulata assoluta e percentuale e rappresentazione della curva con in ordinate la frequenza cumulata ed in ascisse la scala di probabilità normale in termini della variabile

---

<sup>3</sup> SINCLAIR A. J. (1976). Application of probability graphs in mineral exploration. The association of Exploration Geochemist. Special Volume N° 4, 95 pp.

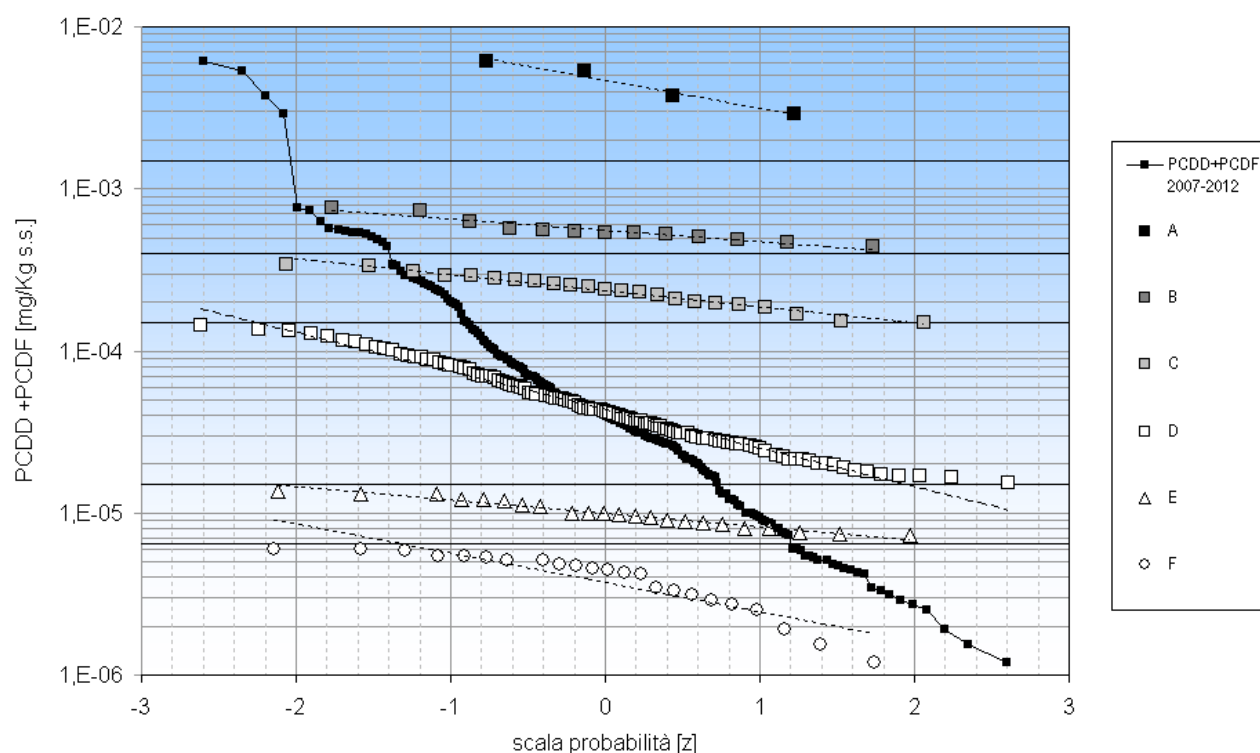


standardizzata ( $z = -3 \div 3$ ). Il calcolo è stato ripetuto per i singoli dati riferiti ai diversi cogeneri sia per la sommatoria ( $PCDD+PCDF$ ) e sia con i valori in  $\mu\text{g/kg s.s.}$  che in TEQ.

Il calcolo dei valori in TEQ è stato condotto utilizzando i valori I-TEF (NATO, 1988) indicati nella tabella di pagina 15.

L'analisi della curva di frequenza ha permesso delle prime valutazioni sulla distribuzione generale dei dati.

L'applicazione di test statistici sulla popolazione complessiva di dati ha indicato che non si tratta di una popolazione omogenea ed è quindi necessaria una suddivisione in popolazioni omogenee.



**Figura 6**

Il totale dei dati è stato quindi successivamente suddiviso in popolazioni secondarie che sono state isolate applicando il metodo di Sinclair (1976) che permette, identificando i punti di flesso della curva delle frequenze cumulate, di distinguere differenti insiemi

omogenei di dati. Le diverse popolazioni estratte possono essere rappresentate sullo stesso diagramma di probabilità e analizzate singolarmente, calcolando per ciascuna i descrittori statistici (numero dati, percentuale, media, mediana, deviazione standard, percentile) ed anche verificando, con test statistico, il tipo di distribuzione e la sua significatività.

Da una prima analisi del diagramma si rilevano tre gruppi principali di dati diversi, i primi due rappresentano i dati con valori più elevati e si discostano dall'andamento generale della maggioranza della popolazione.

La successiva analisi che ha portato a definire le singole popolazioni ha permesso di operare nel terzo gruppo 4 ulteriori suddivisioni ottenendo così 6 diversi gruppi omogenei indicati come A, B, C, D, E, F (fig. 6).

La tabella seguente riporta le statistiche generali per i gruppi individuati ed i corrispondenti VF, ove elaborabili.

#### **Analisi statistica PCDD+PCDF mg/kg s.s**

<b>Gruppo</b>	<b>NumDati</b>	<b>Min</b>	<b>Max</b>	<b>Media</b>	<b>Mediana</b>	<b>CV</b>	<b>Distrib</b>	<b>VF 95°pc</b>
<b>A</b>	4	3,E-03	6,E-03	5,E-03	5,E-03	0,33	N/A	
<b>B</b>	13	4,E-04	8,E-04	6,E-04	5,E-04	0,18	normale	7,E-04
<b>C</b>	23	2,E-04	3,E-04	2,E-04	2,E-04	0,22	normale	3,E-04
<b>D</b>	124	2,E-05	1,E-04	5,E-05	4,E-05	0,58	lognormale	1,E-04
<b>E</b>	25	7,E-06	1,E-05	1,E-05	1,E-05	0,19	normale	1,E-05
<b>F</b>	24	1,E-06	6,E-06	4,E-06	4,E-06	0,35	normale	6,E-06

**Tabella 8**

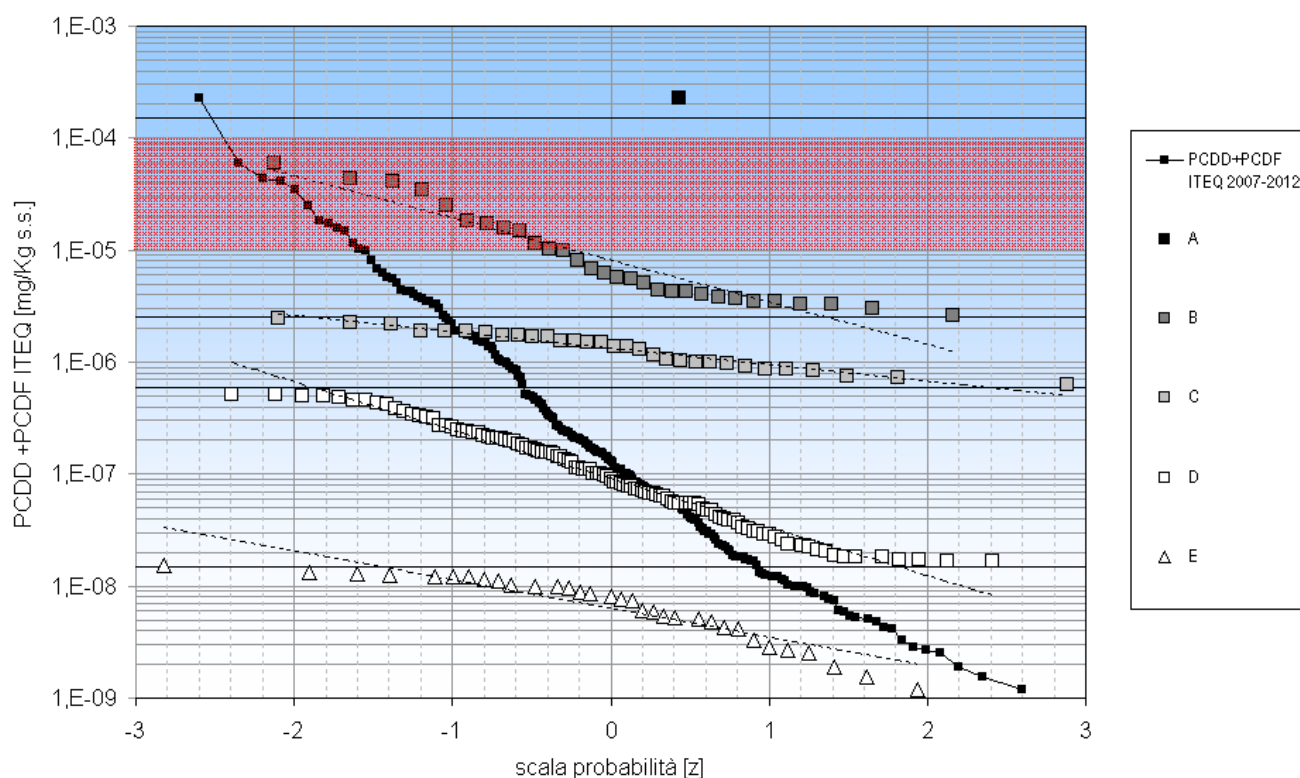
Una prima lettura interpretativa dei risultati indica quanto segue.

Le due distribuzioni con valori più bassi E ed F sembrano poter essere rappresentative di contenuti di diossine non direttamente in relazione con eventi di contaminazione antropica. Viceversa le distribuzioni A, B, C, con valori più elevati rispetto agli altri gruppi, indicano con probabilità valori riferibili a processi di contaminazione diffusa di diversa natura.

Per il gruppo D, che presenta il maggior numero di dati, nel seguito verranno avanzate delle ipotesi interpretative.

Per condurre un confronto tra i dati e le soglie rappresentate dai limiti normativi D. Lgs. 152/2006 smi, Allegato 5, Titolo V tabella 1, colonna A (siti ad uso verde pubblico, privato, residenziale) e B (siti ad uso commerciale e industriale), (tabella 2), che disciplina i limiti di accettabilità della contaminazione dei suoli e dei sottosuoli in relazione alle specifiche destinazioni d'uso dei siti, è necessario riferirsi ai valori in tossicità equivalente (TEQ) in mg/kg di sostanza secca.

Anche in questo caso i dati nel complesso si dimostrano non omogenei (fig.7).



**Figura 7**

Nel diagramma di fig. 7 si rappresenta la cumulata dei dati in TEQ e le singole popolazioni distinte con lo stesso metodo di Sinclair(1976) applicato e descritto in precedenza. La

fascia rossa indica il campo compreso tra i limiti normativi relativi alla destinazione urbana dei suoli.

In questo caso si isolano 5 gruppi di dati indicati come A,B,C,D,E. e per quali la tabella seguente riporta le statistiche generali per i gruppi individuati ed i corrispondenti VF, ove elaborabili.

#### Analisi statistica PCDD+PCDF (mg/kg s.s ITEQ)

Gruppo	NumDati	Min	Max	Media	Mediana	CV	Distrib	VF 95°pc
A	1	2,E-04	2,E-04	2,E-04	2,E-04	N/A		
B	30	3,E-06	6,E-05	1,E-05	6,E-06	1,13	non param	4,E-05
C	31	6,E-07	2,E-06	1,E-06	1,E-06	0,35	normale	2,E-06
D	114	2,E-08	5,E-07	1,E-07	9,E-08	0,94	lognormale	5,E-07
E	37	1,E-09	1,E-08	8,E-09	8,E-09	N/A	gamma	2,E-08

**Tabella 9**

Gran parte dei dati analizzati presentano valori inferiori alla soglia normativa di  $1 \times 10^{-5}$  mg/kg s.s. ITEQ, ovvero sono conformi della colonna per le destinazioni verde pubblico e residenziale (D. Lgs. 152/2009 smi, Allegato 5, Titolo V tabella 1), ed in particolare questo avviene per i gruppi B, C, D ed E.

L'interpretazione di questi gruppi può essere avanzata considerando distinti processi che hanno originato popolazioni diverse di dati.

La popolazione E ha i valori più bassi in assoluto e costituisce un fondo di base che in prima approssimazione può essere considerato come valore di fondo. La distinzione con il gruppo D è netta ed è segnata da un evidente flesso della curva di frequenza. Il gruppo D e il C assumono sempre valori inferiori alla soglia normativa ma sono tra loro distinti, indicano quindi processi diversi probabilmente forse riferibili a fondi antropici connessi a sorgenti di diversa natura e/o intensità. Il gruppo A è considerabile un outlier mentre il gruppo B assume valori più elevati degli altri gruppi, in gran parte conformi alla colonna A

ma in parte conformi alla colonna B, chiaramente indicativi di processi antropici che inducono una contaminazione.

## 12 Valutazioni di sintesi

L'analisi statistica condotta sul complesso dei dati ha permesso l'enucleazione di serie di dati omogenee e rappresentative dalla popolazione complessiva e supponendo che tali serie di dati possano risultare da processi diversificati per natura e/o intensità, sono state tratte delle prime indicazioni sulla loro origine e distribuzione.

In termini di sommatoria PCDD+PCDF totali espressi in mg/kg s.s. sono stati dunque isolati 6 gruppi (A,B,C,D,E,F) e in termini di sommatoria PCDD+PCDF ITEQ espressi in mg/kg s.s. i gruppi sono 5 (A,B,C,D,E). Nel paragrafo precedente sono state descritte le prime interpretazioni dei gruppi diversi di dati emersi dall'analisi statistica.

La tabella sotto riportata indica le corrispondenze tra i diversi gruppi, il gruppo D corrisponde in ambedue i raggruppamenti al gruppo più numeroso.

		Gruppi PCDD, PCDF TOTALI ITEQ					
		A	B	C	D	E	Totali
Gruppi PCDD, PCDF TOTALI	A	0,4%	1,3%	0,0%	0,0%	0,0%	1,7%
	B	0,0%	3,4%	2,1%	0,0%	0,0%	5,6%
	C	0,0%	4,7%	3,0%	2,1%	0,0%	9,9%
	D	0,0%	3,4%	7,7%	<b>42,1%</b>	0,0%	<b>53,2%</b>
	E	0,0%	0,0%	0,4%	3,4%	6,9%	10,7%
	F	0,0%	0,0%	0,0%	1,3%	17,6%	18,9%
	Totali	0,4%	12,9%	13,3%	<b>48,9%</b>	24,5%	100,0%

**Tabella 10**

Per acquisire ulteriori elementi che possano confermare le ipotesi avanzate sul significato di tali gruppi è stato necessario operare la distribuzione dei dati sul territorio e incrociare le evidenze dedotte dalla analisi statistica generale con quelle derivanti dalle elaborazioni geospaziali e territoriali.

I dati sono stati rappresentati su due mappe, riferiti alle due diverse sommatorie, con differente simbologia per ciascun gruppo definito dall'analisi statistica.

Si deve tener conto che le mappe non rappresentano di tutti i dati considerati, per una minoranza di essi non sono infatti disponibili le coordinate geografiche, quindi sulle mappe tali dati non sono riportati pur facendo parte del campione di dati sottoposto ad analisi statistica.

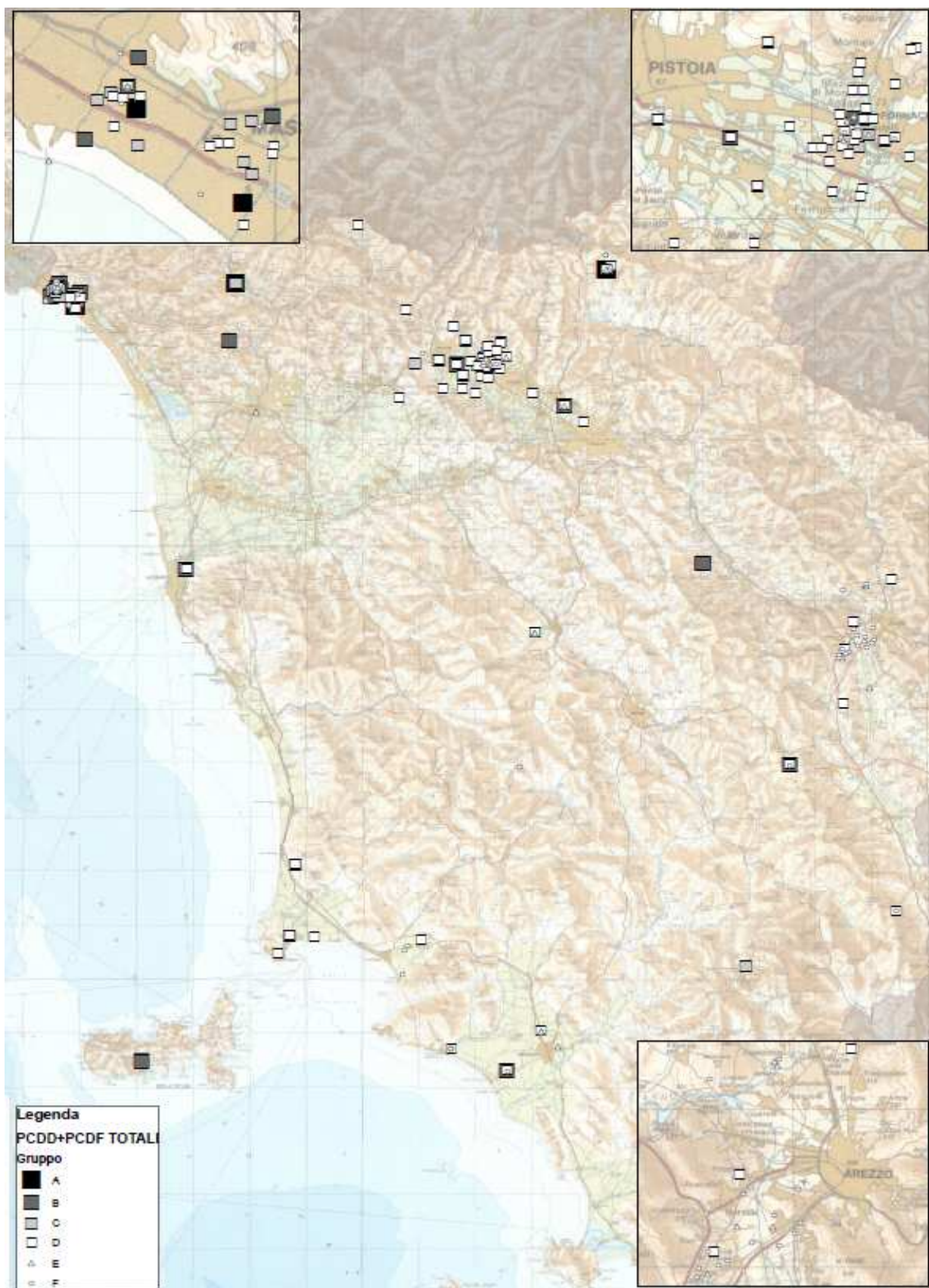
Oltre alla collocazione e rappresentazione territoriale dei campioni è stato effettuato anche un successivo confronto tra la distribuzione delle classi identificate con l'uso del suolo (Corine Land Cover).

I campioni si distribuiscono secondo alcuni addensamenti maggiori coincidenti con le zone di Massa, Arezzo e Pistoia. Addensamenti secondari sono ubicati presso le aree di Livorno, Grosseto, Piombino e Scarlino; esistono inoltre punti isolati sul territorio come ad esempio in Garfagnana o sull'Appennino.

Facendo riferimento alla mappa della sommatoria dei valori assoluti di concentrazione di diossine nel suolo (fig. 8), tenuto conto in ogni modo della tabella delle corrispondenze tra i due raggruppamenti prima riportata, si osserva quanto segue.

Il gruppo A, rappresenta l'1,7% dei dati e ad esclusione di due casi isolati uno in Garfagnana ed uno sull'Appennino, si riscontra solo a Massa. L'accorpamento A – B rappresenta il 7,3% dei dati, ovvero quello dei valori più alti. Ad esclusione di alcuni casi isolati, questi dati si riscontrano a Pistoia/Prato, Firenze, Livorno ed a Massa. Anche nella mappa (fig. 9) con valori in ITEQ il gruppo B che in parte supera la soglia normativa (colonna A), interessa aree riferibili ai SIN.

Il gruppo C che corrisponde al 9,9 % dei dati si riscontra a Massa e Pistoia oltre a casi isolati come in Garfagnana, a Piombino e Grosseto (Strillaie).



**Figura 8**

Il gruppo D corrispondente al 53,2 % dei dati è quello più diffuso a scala regionale e in quantità diverse si trova in tutti i siti campionati. Primariamente Pistoia e secondariamente Massa sono i territori maggiormente interessati; la distribuzione si presenta infatti in modo più concentrato a Massa e in modo più diffuso a Pistoia dove il numero di campioni è maggiore.

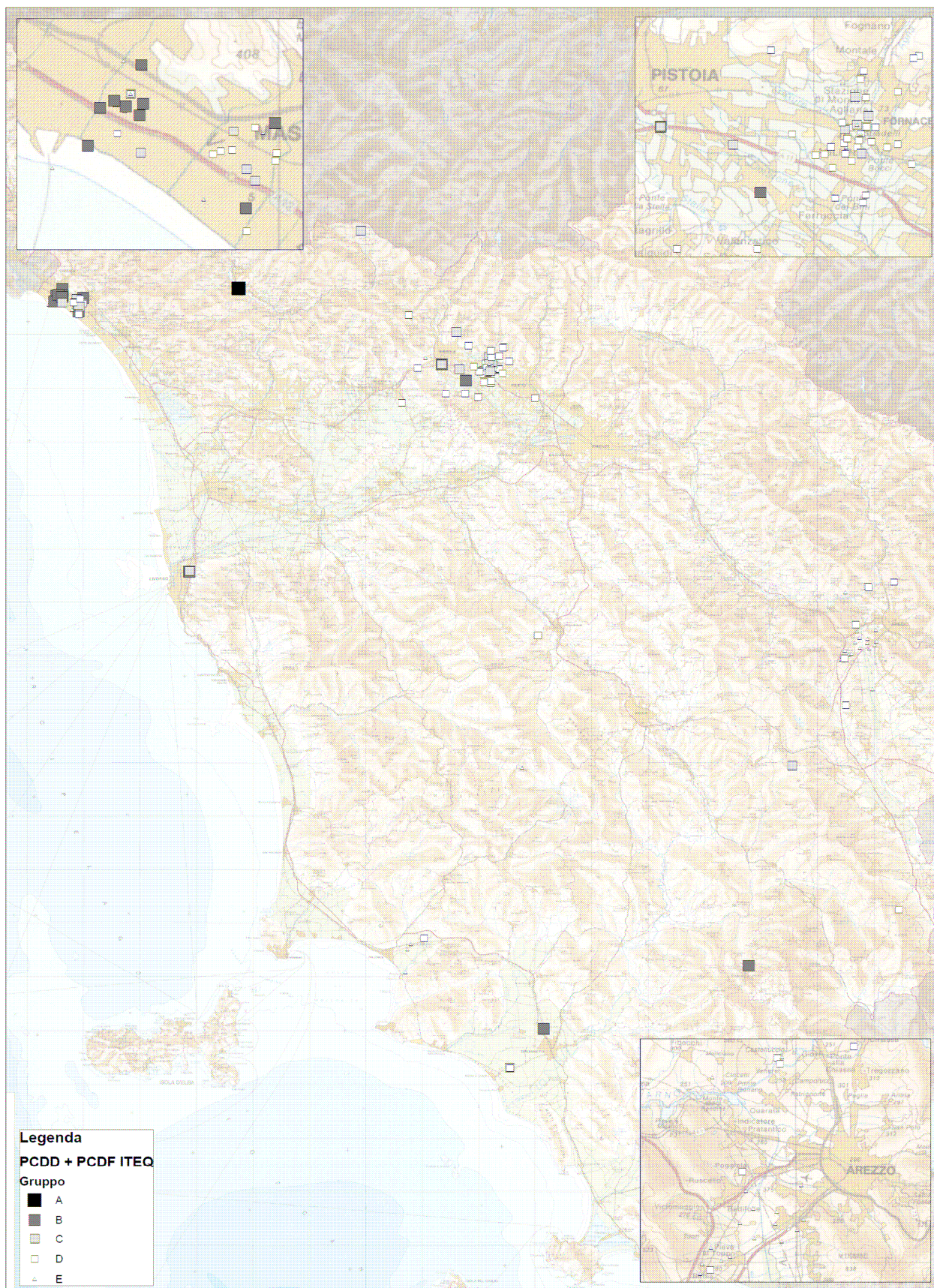
Altre zone dove il gruppo D è presente sono Arezzo, Piombino, Scarlino e Grosseto oltre ad alcuni punti isolati. Le caratteristiche di questa popolazione di dati, che assume valori bassi, ma non i più bassi, è quella di essere in apparenza distribuita sufficientemente sul territorio e di avere una certa ricaduta su aree ad uso industriale, prossime a grandi viabilità o comunque antropizzate.

Ciò fa avanzare l'ipotesi di interpretare questa popolazione di dati come facente parte di un *background antropico* diffuso.

Nel caso dei dati dei gruppi E ed F, pari al 10,7% e 18,9% dei dati, che presentano i valori più bassi in assoluto, la presenza maggiore è nei pressi di Arezzo ma in misura minore questi valori si riscontrano in campioni distribuiti nella maggior parte dei siti campionati. I valori di questo gruppo e la loro distribuzione territoriale, spesso è coincidente con zone ad uso agricolo, in tutti i casi non esenti da fonti antropiche diffuse come le pratiche di combustione dei residui delle potature .

Futuri approfondimenti di studio potranno confermare o meno tali ipotesi. I campionamenti potranno, almeno in parte, rivolgersi a verificare il contenuto di diossine in terreni naturali lontani da aree antropizzate e in altra parte confermare che aree prossime o coincidenti con zone industriali e grandi vie di comunicazione presentano un valore di fondo comune sul territorio regionale o differenziato per zone specifiche.





**Figura 9**

## 13 Conclusioni

Sono stati estratti dalla banca dati di ARPAT tutti i dati disponibili relativi a diossine e furani per il periodo 2007-2011.

Per il confronto statistico dei dati per la sommatoria (*PCDD+PCDF*) è stata scelta l'unità di misura in mg/kg s.s. e parallelamente i dati sono stati trasformati anche applicando i criteri di tossicità equivalente (TEQ) mg/kg s.s. per confronto con i limiti normativi (D.Lgs. 152/2006 smi).

I dati di diossine e furani presenti nei suoli campionati sul territorio regionale toscano mostrano in gran parte valori inferiori ai limiti normativi fino a oltre tre ordini di grandezza come visibile in figura 7.

L'analisi statistica condotta ha permesso di suddividerli in gruppi omogenei e di calcolare il valore di fondo di ciascun gruppo (figura 6, tabella 8).

Il gruppo D, corrispondente a circa il 50 % dei dati (tabella 10), è quello più diffuso a scala regionale e, in quantità diverse, si trova in tutti i siti campionati; ciò fa avanzare l'ipotesi di individuare questa popolazione come rappresentativa di aree ad uso industriale o prossime a vie di comunicazione.

Esiste un altro gruppo dato dai valori più bassi riscontrati (indicati con E e F di tabella 10), che rappresentano il 30% dei dati complessivi, sono presenti in tutte le zone campionate e interessano aree agricole soggette comunque a pressioni antropiche. Questi valori possono essere interpretati al momento come indicativi del fondo regionale.



## Bibliografia

1. APAT-ISS, Protocollo operativo per la determinazione dei valori di fondo di metalli/metalloidi nei suoli dei siti di interesse nazionale, giugno 2006.
2. APAT, Diossine Furani e PCB, febbraio 2006.
3. EFSA, Monitoring of Dioxins and PCBs in food and feed, EFSA Journal 2012; 10(7) 2832.
4. European Food Safety Authority. *Update of the monitoring of levels of dioxins and PCBs in food and feed*. 2012. <http://www.efsa.europa.eu/en/efsajournal/pub/2832.htm>
5. ForeGS, Geochemical mapping field manual, Geological survey of Finland, espoo 1998.
6. ForeGS, Geochemical Baseline Mapping Programme.
7. A.Gusev, S.Dutchak, O.Rozovskaya, V.Shatalov, V.Sokovykh, N.Vulykh, Persistent Organic Pollutants in the Environment, *METEOROLOGICAL SYNTHESIZING CENTRE – EAST, CHEMICAL COORDINATING CENTRE*
8. IARC, 100F-2012, 2,3,7,8-tetrachlorodibenzo-para-dioxin, 2,3,4,7,8-pentachlorodibenzofuran and 3,3',4,4',pentachlorobiphenyl.
9. ISO 19258 (2005) "Soil Quality – Guidance on the determination of background values".
10. Martin Van den Berg et alii, 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 (2006).
11. Martin Van den Berg et al; Toxic Equivalency Factors (TEFs) for PCBs, PCDDs, PCDFs for Humans and Wildlife; *Environmental Health Perspectives* . Volume 106. Number 12, December 1998.
12. Martin Van den Berg; 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 (2006).
13. Releases of Dioxins and Furans to Land and Water in Europe, Final Report Report produced for Landesumweltamt Nordrhein-Westfalen, Germany on behalf of European Commission DG Environment, sept. 1999.
14. SINCLAIR A. J. (1976). Application of probability graphs in mineral exploration. The association of Exploration Geochemist. Special Volume N°4, 95 pp.
15. US EPA, Estimating exposure to dioxin-like compounds, EPA/600/6-88/005B, 1992.
16. US EPA, Columbus waste to energy municipal incinerator, Dioxin Soil sampling project, USEpa, region 5, aprile 1996.
17. US EPA, Soil screening survey at four midwestern sites, USEpa 1985.
18. US EPA, Recommended Toxicity Equivalence, Factors (TEFs) for Human Health Risk, Assessments of 2,3,7,8-Tetrachlorodibenzo-p-dioxin and Dioxin-Like Compounds, EPA/100/R -10/005 | December 2010.
19. US EPA, Recommended Toxicity Equivalency Factors (TEFs) for Human Health Risk Assessments of Dioxin and Dioxin-Like Compounds: EXTERNAL REVIEW DRAFT, September 1, 2009.
20. WHO. *Air Quality Guidelines for Europe second edition*. WHO Regional Publications, European Series, No. 91 ,Copenhagen 2000.
21. WHO International Agency for Research on Cancer. Monographs on the Evaluation of the Carcinogenic Risk of Chemicals to Man. Vol. 100F, 2012. <http://monographs.iarc.fr/ENG/Monographs/vol100F/mono100F.pdf>
22. <http://www.msceast.org/countries/index.html>.

## Allegato 1

---

### Protocollo UNICHIM per la determinazione di PCDD/Fs

#### Estrazione

Dopo agitazione manuale della bottiglia contenente il materiale di prova:

- prelevare una quantità opportuna di campione, esattamente pesata, scelta in base ai range di concentrazione indicati sopra;
- aggiungere gli standard interni marcati, se disponibili;
- estrarre in Soxhlet con Toluene per un minimo di 300 cicli, senza eseguire alcun trattamento preventivo del campione;
- concentrare l'estratto a 50 °C e 70 mBar (possibilmente in evaporatore rotante) sino a 1-2 ml.

#### Purificazione

Trasferire tutto l'estratto concentrato (utilizzando non più di 2 ml di n-esano) in testa ad una colonna multistrato (\*), eluire con 20 ml di n-esano e concentrare l'eluato, a temperatura ambiente e in flusso di azoto, sino a 1-2 ml. Trasferire tutto l'estratto esanico concentrato (utilizzando non più di 1 ml di n-esano) in testa ad una colonna di Allumina (\*\*) ed eluire con:

- 10 ml di n-esano al 2% v/v di cloruro di metilene (eluato 1);
- 10 ml di n-esano/cloruro di metilene 1/1 v/v (eluato 2). Questo contiene tutti i PCDD/F e va utilizzato per tali determinazioni.

Scartare l'eluato 1 e concentrare l'eluato 2 a temperatura ambiente, in flusso di azoto, fino ad incipiente secchezza, riprendere e portare a volume da 0,1 a 1 ml con Toluene e/o con gli eventuali standard marcati di siringa.

*(\*) Colonna multistrato: in vetro, diametro 1 cm, altezza 25 cm, riempita nell'ordine con lana di vetro, 2 cm di solfato di sodio anidro, 2 cm di gel di silice 60-230 mesh (previamente lavato con metanolo e poi con cloruro di metilene), 2 cm di solfato di sodio/sodio bicarbonato 8/2 in peso ed infine 1 cm di celite impregnata con acido solforico*

96% 2/1 in peso. Tutti i componenti, tranne la celite, vanno previamente essiccati a 200°C per 2 h.

(\*\*) *Colonna di Allumina: in vetro, diametro 0,5 cm, altezza 15 cm riempita con lana di vetro e 10 cm di Allumina basica (tipo Super I della ICN) 70- 400 mesh (preattivata a 300°C per 2 h e conservata a 105°C).*

### **Analisi strumentale**

Iniettare 1-2 microl di soluzione nel sistema GC-Massa (\*\*\*) e quantificare ciascun congenere per confronto con le corrispondenti aree cromatografiche degli standard interni (marcati) o esterni utilizzati, tenendo conto, in entrambi i casi, dei relativi fattori di risposta o di recupero ricavati in precedenza.

(\*\*\*) *Sistema GC: costituito da una o più colonne di diametro interno 0,2-0,3 mm, lunghezza minima 30 m, con fase stazionaria dello spessore di 0,2-0,3 micron, a base di:*

- (5%-Phenyl)-methylpolysiloxane tipo DB5 o equivalente;
- (35%-Phenyl)-methylpolysiloxane tipo DB35 o equivalente
- VFX- MS o equivalente
- (44% Metil, 28% fenil, 20% cianopropil, 8% poliossietilene – polisilossano) tipo DB-DIOXIN o equivalente)
- (100% cianopropil – polisilossano) tipo SP 2331 o Sil 88 o equivalenti

*delle quali sono consigliate:*

- DB5-MS o equivalente da 60 m per tutti i congeneri e SP2331 o equivalente per i congeneri 2,3,4,7,8 -PeCDF e 1,2,3,7,8,9-HexCDF.

## Allegato 2

---

### Dati di letteratura

1. Le mappe seguenti provengono dal [Meteorological Sinthesizing Centre- East \(MCS-E\)](http://www.msceast.org/countries/index.html) di Mosca.

*The main task of the centre is to model transboundary fluxes and source-receptor relationships of heavy metals and persistent organic pollutants.* Co-operative Programme for Monitoring and Evaluation of Long-Range Transmission of Air Pollutants in Europe (EMEP). The Centre was established in 1979 to evaluate long-range transport of air pollution.

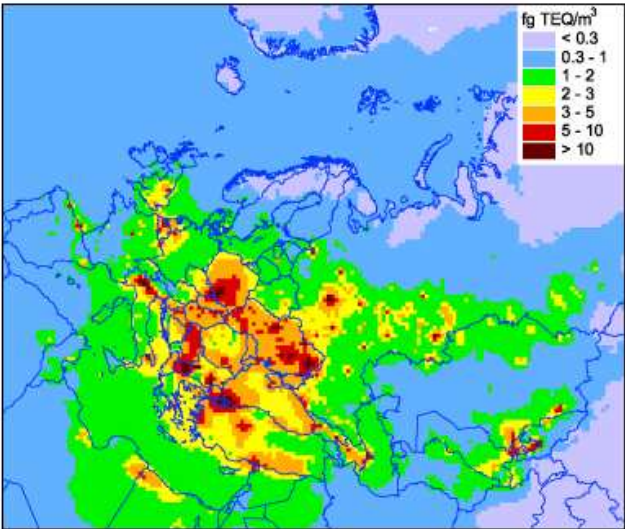
Fonte: <http://www.msceast.org/countries/index.html>.

2. La fonte delle tabelle è : US EPA, EPA/600/6-88/005B, 1992.

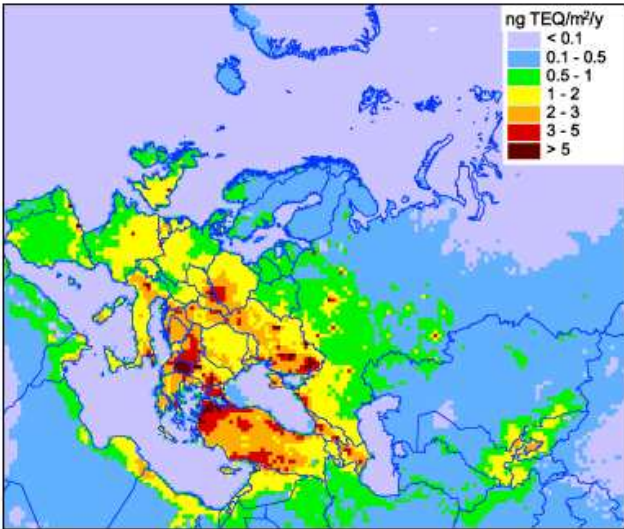
### Conversione unità di misura

pg/g=ng/kg= ppt
ng/g=µg/kg=ppb
µg/g=mg/kg=ppm
1 ppm = 1,000 ppb = 1,000,000 ppt

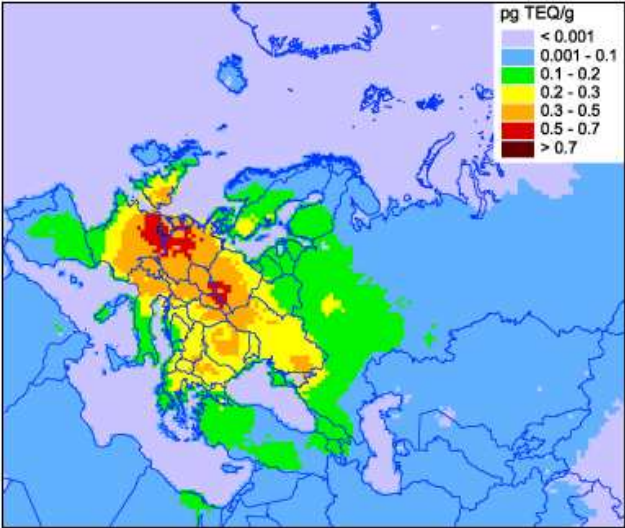
PCDD/Fs



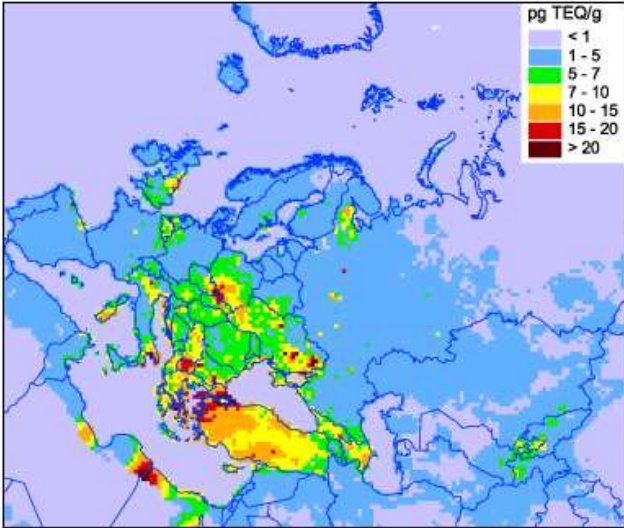
Mean annual **PCDD/F** air concentrations in 2009,  
fg TEQ/m<sup>3</sup>



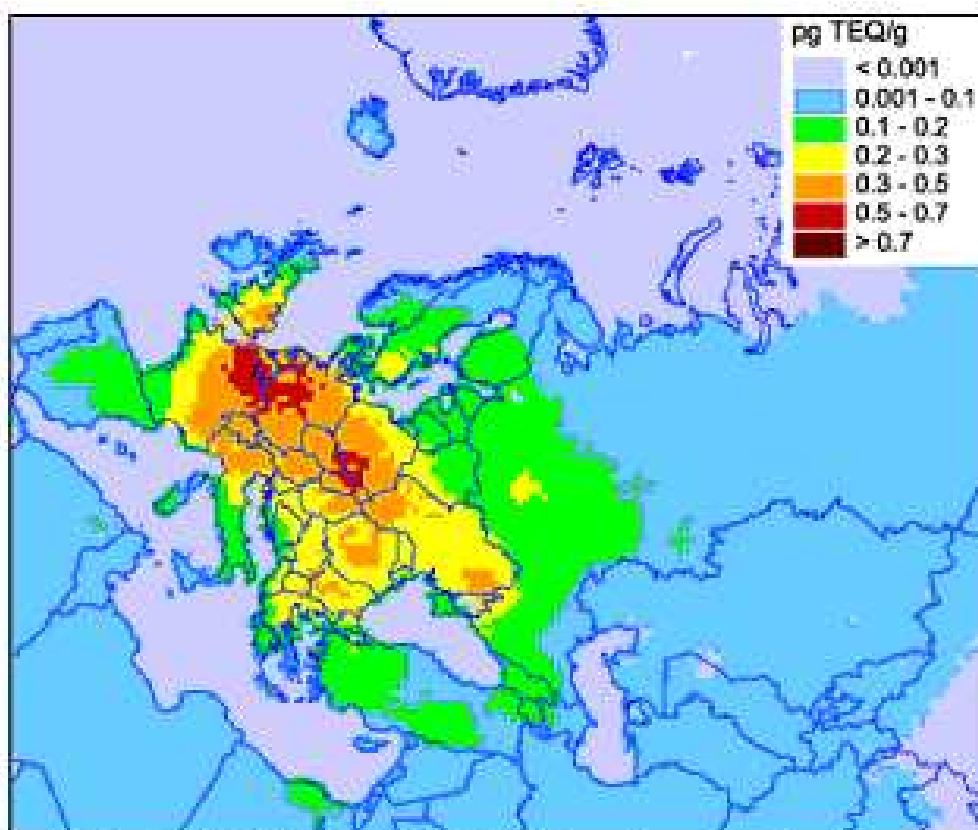
Spatial distribution of **PCDD/Fs** deposition in 2009,  
ng TEQ/m<sup>2</sup>/y



Spatial distribution of **PCDD/F** soil concentrations  
in 2009, pg TEQ/g



Spatial distribution of **PCDD/F** concentrations in vegetation  
in 2009, pg TEQ/g



**Spatial distribution of PCDD/F soil concentrations  
in 2009, pg TEQ/g**

Concentrations in soil ng/g MSCE-POP is a geo-referenced multicompartiment chemistry transport model operating within the geographical scope of EMEP region with a spatial resolution 50x50 km.



*Valori su scala mondiale delle diossine nel suolo (ppt).*

*Fonte: Estimating exposure to dioxin-like compounds, US EPA, EPA/600/6-88/005B, 1992.*

Table B-1. Environmental Levels of Dioxins in Soil (ppt)

Chemical	Number samples	Number positive samples	Concentration range (ppt)	Conc. mean	Location	Location description	Sample year	Ref. no.	Comments
Tetrachlorodibenzo-p-dioxins (MW=321.98)									
2,3,7,8-TCDD	77	NR	<0.5-2.1	<0.5	British Isles	Background	NR	11	
	3	0	<0.2- <2.0	<1.43	Various parts of Europe	Rural	NR	10	
	2	2	2.4-0.84	1.62	Various parts of Europe	Industrial	NR	10	
	23	23	10-36000	2133	Midland, MI	Industrial		1	
	62	59	ND-270	55	Midland, MI	Residential		1	
	13	1	ND-2	<1	Henry, IL	Residential		1	
	22	6	ND-5	1	Middletown, OH	Residential		1	
	4	0	ND	NA	MN	Pristine		1	
	NR	NR	NR	2	Finland	Industrial		2	
	33	33	41-52000	4300	Midland, MI	Industrial		3	
	11	9	ND-590	145	Midland, MI	Industrial		3	
	20	13	ND-9.4	2	US	Industrial		3	Urban area
	8	8	0.6-3.1	2	Sweden	Urban		5	Near Stockholm
	4	0	ND	NA	Elk River, MN	Rural		6	Agriculture
	12	12	1-7	3	England	Residential		7	Rural
	19	6	ND-4.2	1	England	Urban		8	
TCDDs	1	1	3.2	NA	Various parts of Europe	Rural		10	
	77	NR	<0.5-69	9.4	British Isles	Background	NR	11	
	NR	NR	200	NR	Muggenburger st. Hamburg, Germany	Industrial	1985	12	Maximum contents reported
	NR	NR	2.8	NR	Kirchsteinbek, Hamburg, Germany	Industrial	1985	12	Maximum contents reported
	NR	NR	0.9	NR	Ochsenwerder Landscheideweg, Hamburg, Germany	Contaminated site	1985	12	Maximum contents reported
	NR	NR	874	NR	Moorefleeter Brack Hamburg, Germany	Contaminated site	1985	12	Maximum contents reported
	47	11	ND-430	40.3	Ontario and U.S. Midwestern States.	Urban		13	

Table B-1. Environmental Levels of Dioxins in Soils (ppt) (continued)

Chemical	Number samples	Number positive samples	Concentration range (ppt)	Conc. mean	Location	Location description	Sample year	Ref. no.	Comments
TCDDs (continued)	2	2	11.2-55.5	33.35	Various parts of Europe	Industrial		10	
	1	1	320	NA	Midland, MI	Industrial		1	
	7	5	ND-290	109	Midland, MI	Residential		1	
	5	0	ND	NA	Middletown, OH	Residential		1	
	3	0	ND	NA	MN	Pristine		1	
	NR	NR	NR	89	Finland	Industrial		2	
	11	NR	ND-7	<1	Canada			4	Near Incinerator
	12	NR	ND-430	69	Canada			4	Near Incinerator
	53	0	ND	NA	Canada	Rural		4	
	29	NR	ND-1200	69	Canada	Urban		4	
	8	8	37-217	98	Sweden	Urban		5	Near Stockholm
	4	0	ND	NA	Elk River, MN	Agriculture		6	
	12	12	17-120	42	England	Residential		7	Rural
	19	19	9-160	65	England	Urban		8	
Pentachlorodibenzo-p-dioxins (MW=356.42)									
1,2,3,7,8-PeCDD	NR	NR	NR	15	Finland	Industrial		2	
	8	8	2.6-18.3	10	Sweden	Urban		5	Near Stockholm
	4	0	ND	NA	Elk River, MN	Rural		6	Agriculture
	19	7	ND-11	2	England	Urban		8	
	77	NR	<0.5-2.4	<0.5	British Isles	Background	NR	11	
PeCDDs	1	1	4.6	NA	various parts of Europe	Rural		10	
	2	2	220-270	245	various parts of Europe	Industrial		10	
	77	NR	<0.5-46	6.6	British Isles	Background	NR	11	
	47	7	ND-580	38.45	Ontario and U.S. Midwestern States.	Urban		13	
	1	1	240	NA	Midland, MI	Industrial		1	
	6	2	ND-120	37	Midland, MI	Residential		1	
	5	0	ND	NA	Middletown, OH	Residential		1	

Table B-1. Environmental Levels of Dioxins in Soils (ppt) (continued)

Chemical	Number samples	Number positive samples	Concentration range (ppt)	Conc. mean	Location	Location description	Sample year	Ref. no.	Comments
PeCDDs (continued)	3	0	ND	NA	MN	Pristine		1	
	NR	NR	NR	900	Finland	Industrial		2	
	11	NR	ND-580	53	Canada			4	Near Incinerator
	12	NR	ND-540	81	Canada			4	Near Incinerator
	53	0	ND	ND	Canada	Rural		4	
	29	NR	ND-130	23	Canada	Urban		4	
	8	8	46-476	159	Sweden	Urban		5	Near Stockholm
	4	1	ND-38	10	Elk River, MN	Rural		6	Agriculture
	12	12	4-50	20	England	Residential		7	Rural
	19	19	6-190	69	England	Urban		8	
Hexachlorodibenzo-p-dioxins (MW=390.87)									
1,2,3,4,7,8-HxCDD	NR	NR	NR	<2	Finland	Industrial		2	
	8	8	4.3-8.0	6	Sweden	Urban		5	Near Stockholm
	4	0	ND	NA	Elk River, MN	Rural		6	Agriculture
1,2,3,6,7,8-HxCDD	NR	NR	NR	2100	Finland	Industrial		2	
	8	8	3.3-32.2	12	Sweden	Urban		5	Near Stockholm
	4	1	ND-14	4	Elk River, MN	Rural		6	Agriculture
1,2,3,7,8,9-HxCDD	NR	NR	NR	700	Finland	Industrial		2	
	8	8	1.6-16.6	8	Sweden	Urban		5	Near Stockholm
	4	2	ND-9.9	9	Elk River, MN	Rural		6	Agriculture
HxCDDs	1	1	4.7	NA	Various parts of Europe	Rural		10	
	2	2	200-330	265	Various parts of Europe	Industrial		10	
	77	NR	2.8-165	38	British Isles	Background	NR	11	
	47	13	ND-410	38.12	Ontario and U.S. Midwestern States.	Urban		13	
	20	8	ND-240	44.1	Canada and U.S.A.	Industrial		13	
	1	1	4000	NA	Midland, MI	Industrial		1	
	7	5	ND-410	172	Midland, MI	Residential		1	

Table B-1. Environmental Levels of Dioxins in Soils (ppt) (continued)

Chemical	Number samples	Number positive samples	Concentration range (ppt)	Conc. mean	Location	Location description	Sample year	Ref. no.	Comments
HxCDDs (continued)	5	1	ND-72	14	Middletown, OH	Residential		1	
	3	0	ND	NA	MN	Pristine		1	
	NR	NR	NR	7200	Finland	Industrial		2	
	11	NA	ND-170	15	Canada			4	Near Incinerator
	12	NA	ND-70	9	Canada			4	Near Incinerator
	53	0	ND	NA	Canada	Rural		4	
	29	0	ND	NA	Canada	Urban		4	
	8	8	43-349	156	Sweden	Urban		5	Near Stockholm
	4	4	12-99	48	Elk River, MN	Rural		6	Agriculture
	12	12	8-43	23	England	Residential		7	Rural
	19	19	23-340	154	England	Urban		8	
Heptachlorodibenzo-p-dioxins (MW = 425.31)									
1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	NR	NR	NR	4700	Finland	Industrial		2	
	8	8	43-492	144	Sweden	Urban		5	Near Stockholm
	4	4	37-360	194	Elk River, MN	Rural		6	Agriculture
1,2,3,4,6,7,9-HpCDD	NR	NR	NR	7100	Finland	Industrial		2	
HpCDDs	3	1	<10-17	NA	Various parts of Europe	Rural		10	
	2	2	370-1600	985	Various parts of Europe	Industrial		10	
	77	NR	7.5-234	66	British Isles	Background	NR	11	
	30	3	ND-91	5.4	Ontario and U.S. Midwestern States.	Rural		13	
	47	25	ND-2400	211.8	Ontario and U.S. Midwestern States.	Urban		13	
	20	19	ND-5000	1196.9	Canada and U.S.A.	Industrial		13	
	1	1	75000	NA	Midland, MI	Industrial		1	
	7	7	150-2400	930	Midland, MI	Residential		1	
	5	5	23-200	113	Middletown, OH	Residential		1	
	3	3	25-91	54	MN	Pristine		1	
	11	NR	ND-390	90	Canada			4	Near Incinerator
	12	NR	ND-300	43	Canada			4	Near Incinerator
	53	0	ND	NA	Canada	Rural		4	
	29	NR	ND-1100	93	Canada	Urban		4	
	8	8	83-904	277	Sweden	Urban		5	Near Stockholm

Table B-1. Environmental Levels of Dioxins in Soils (ppt) (continued)

Chemical	Number samples	Number positive samples	Concentration range (ppt)	Conc. mean	Location	Location description	Sample year	Ref. no.	Comments
HpCDDs (continued)	4	4	62-640	346	Elk River, MN	Rural		6	Agriculture
	12	12	20-130	64	England	Residential		7	Rural
	19	19	77-5500	817	England	Urban		8	
Octachlorodibenzo-p-dioxin (MW = 460.76)									
OCDD	1	1	14	NA	Various parts of Europe	Rural		10	
	2	2	140-160	160	Various parts of Europe	Industrial		10	
	77	NR	29-832	191	British Isles	Background	NR	11	
	30	17	44-810	67.33	Ontario and U.S. Midwestern States.	Rural		13	
	47	38	ND-12000	1599.1	Ontario and U.S. Midwestern States.	Urban		13	
	20	20	15-26000	3442.25	Canada and U.S.A.	Industrial		13	
	1	1	375000	NA	Midland, MI	Industrial		1	
	7	7	330-12000	4473	Midland, MI	Residential		1	
	5	5	170-10600	2418	Middletown, OH	Residential		1	
	3	3	25-91	54	MN	Pristine		1	
	NR	NR	NR	6200	Finland	Industrial		2	
	11	NR	ND-3500	663	Canada			4	Near Incinerator
	12	NR	ND-1500	570	Canada			4	Near Incinerator
	53	NR	ND-100	31	Canada	Rural		4	
	29	NR	ND-16000	2464	Canada	Urban		4	
	8	8	113-2659	687	Sweden	Urban		5	Near Stockholm
	4	4	340-3300	1655	Elk River, MN	Rural		6	Agriculture
	12	12	20-150	58	England	Residential		7	Rural
	19	19	176-99000	9980	England	Urban		8	

## Footnote References

NOTES: Summary statistics provided in or derived from references; means from references included non-detects counted as 0.0; when reference did not compute mean, it was computed with same strategy;

NA = Not applicable;

ND = Non-detect;

NR = Not reported.

Detection limits varied by study and as was different for different compounds, but generally were 1 to 5 ng/kg (ppt). Descriptions provided were those given by reference or surmised from study description when not given.