



Sezione Provinciale di Ferrara
Servizio Sistemi Ambientali
Via Bologna, 534
44124 Ferrara
tel 0532-234811

“Bando – Indagine 2012” RELAZIONE

Studio delle potenziali ricadute al suolo nelle
aree circostanti l’impianto di produzione di
energia elettrica da biomassa della Centrale
S.M.B. di Bando di Argenta (FE)

A cura di: Manuela Mengoni
Simona Coppi
Enrica Canossa
Alessandro Travagli

Ha collaborato: Danilo Vallieri

Ferrara, dicembre 2012

INDICE

Relazione

1. Ambito dell'indagine

1.1 Piano di campionamento

1.2 Obiettivi dello studio e metodologia di elaborazione

2. Risultati dell'indagine: caratteristiche del suolo

3. Metalli

3.1 Analisi di correlazione

3.2 Analisi spaziale

3.3 Analisi multivariata

3.4 Analisi temporale

4. PCDD (diossine) e PCDF (furani)

5. PCB (policlorobifenili)

6. IPA (idrocarburi policiclici aromatici)

7. Conclusioni

Bibliografia

Studio delle potenziali ricadute al suolo nelle aree circostanti l'impianto di produzione di energia elettrica da biomassa della Centrale S.M.B. di Bando di Argenta (FE)

1. Ambito dell'indagine

Lo studio è stato realizzato dall'ARPA, sezione provinciale di Ferrara, su richiesta della ditta San Marco Bioenergie in adempimento a quanto disposto dall'Autorizzazione Integrata Ambientale e in continuità con un'analogo indagine realizzata da ARPA nel 2008.

Al pari del precedente, il presente studio intende monitorare la presenza di microinquinanti organici e inorganici nel suolo, approfondendo il quadro conoscitivo delineato nel 2008, attraverso l'osservazione delle variazioni spaziali e temporali degli analiti indagati (metalli, diossine e furani, policlorobifenili, idrocarburi policiclici aromatici), ricercando eventuali relazioni con la sorgente emissiva convogliata della Centrale e tenendo conto dei fattori confondenti presenti nella zona.

L'indagine è stata curata dal Servizio Sistemi Ambientali della sezione ARPA di Ferrara che si è avvalsa dei laboratori delle sezioni ARPA di Ferrara e Ravenna per l'analisi dei campioni di suolo.

Il campionamento, effettuato nel mese di luglio 2012, segue una distribuzione a raggiera dei punti e interessa un'area di 1 Km di raggio nell'intorno del camino dell'impianto. La scelta dell'area deriva da precedenti simulazioni modellistiche relative alla ricaduta delle emissioni della Centrale, con specifico riferimento al particolato, rappresentando questo un substrato al quale aderiscono inquinanti organici e inorganici.

In **tabella 1.1** e **figura 1.1** sono riportati il codice identificativo dei vari siti di campionamento, la relativa georeferenziazione e l'immagine dell'area interessata. Rispetto allo studio precedente si è operata una riduzione del numero dei punti di campionamento, che sono passati da 26 a 13, avendo selezionato le postazioni di maggior contenuto informativo. Per tali postazioni il codice identificativo (riportato in **tabella 1.1**) è rimasto lo stesso.

Va notato come, nei pressi della Centrale, non siano presenti altre emissioni puntiformi significative, mentre l'insediamento abitativo più prossimo ad essa è costituito dalla località di Bando d'Argenta, posta a circa 1 Km a sud-ovest.

CODICE	DISTANZA	UTMX	UTMY
SMB1	250 m N	729502	948639
SMB5	250 m E	729722	948485
SMB7	250 m S	729575	948186
SMB9	300 m W	729153	948445
SMB10	250 m N max ricad.	729263	948619
SMB11	500 m N	729512	948976
SMB13	500 m E	730020	948531
SMB15	500 m S	729575	947999
SMB18	1000 m N	729531	949445
SMB20	1000 m E	730495	948487
SMB22	1100 m S	729428	947299
SMB23	1000 m SW Bando	728861	947663
SMB25	1000 m W	728439	948604

Tab. 1.1: identificazione e localizzazione (coordinate UTM32* - ED50) dei siti di campionamento di suolo superficiale.

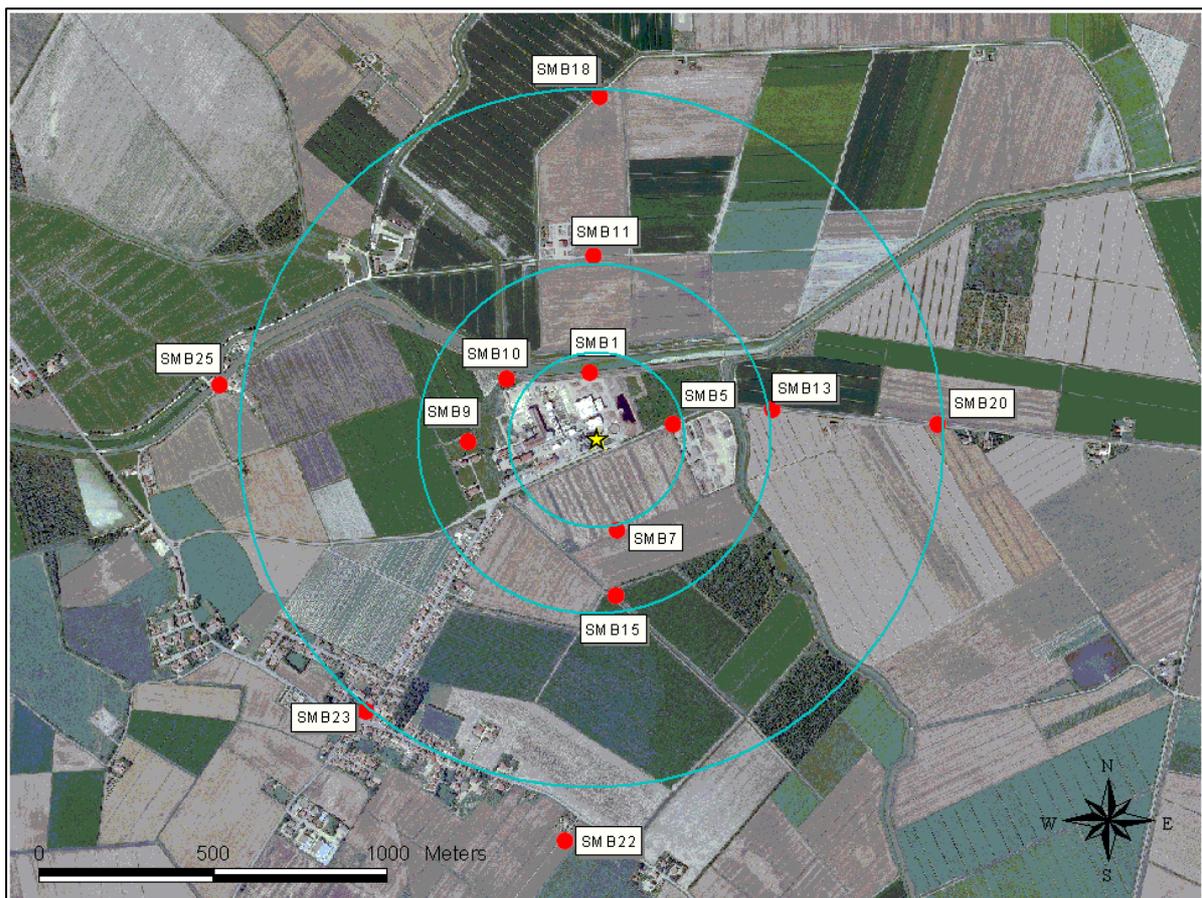


Fig. 1.1: ● Siti di campionamento suolo intorno alla Centrale S.M.B. di Bando d'Argenta
 ★ Camino impianto

I campionamenti sono stati eseguiti raccogliendo una colonna indisturbata di suolo fino alla profondità di 10 cm e le aliquote prelevate sono del tipo *medio-composito*, ottenuto mescolando quattro campioni puntuali prelevati all'interno di un'area (sito di campionamento) di circa 10 m², figura 1.3.

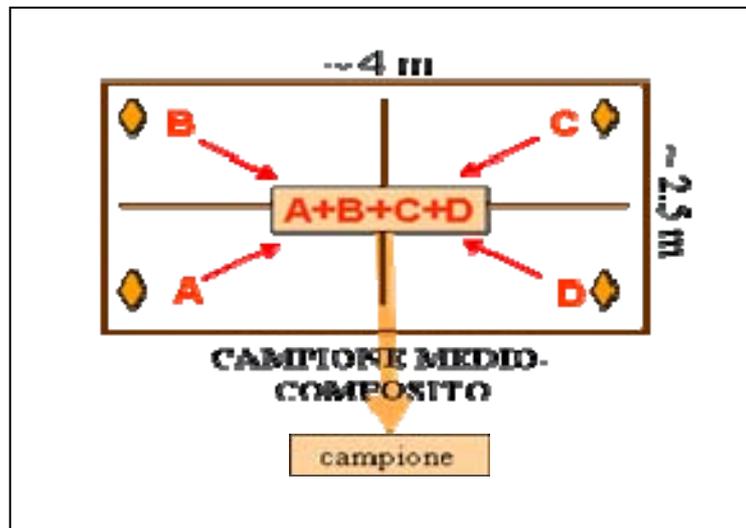


Fig. 1.3: Metodologia di campionamento campione medio-composito.

1.1 Piano di campionamento

L'attività di campionamento è stata eseguita nel periodo estivo (mese di luglio) similmente a quanto fatto nel 2008 (mese di agosto).

I parametri ricercati sono:

- Scheletro (% s.s.);
- Umidità (%);
- Granulometria (% di sabbia - limo - argilla);
- 14 metalli (mg/Kg s.s.): *Antimonio (Sb), Arsenico (As), Berillio (Be), Cadmio (Cd), Cobalto (Co), Cromo totale (Cr), Mercurio (Hg), Nichel (Ni), Piombo(Pb), Rame (Cu), Stagno (Sn), Tallio (Tl), Vanadio (V), Zinco (Zn)*;
- 7 Diossine (pg/g s.s.): *2,3,7,8-T4CDD; 1,2,3,7,8-P5CDD; 1,2,3,4,7,8-H6CDD; 1,2,3,6,7,8-H6CDD; 1,2,3,7,8,9-H6CDD; 1,2,3,4,6,7,8- H7CDD; O8CDD*;
- 10 Furani (pg/g s.s.): *2,3,7,8-T4CDF; 1,2,3,7,8-P5CDF; 2,3,4,7,8-P5CDF; 1,2,3,4,7,8-H6CDF; 1,2,3,6,7,8-H6CDF; 2,3,4,6,7,8-H6CDF; 1,2,3,7,8,9-H6CD; 1,2,3,4,6,7,8-H7CDF; 1,2,3,4,7,8,9-H7CDF; O8CDF*;
- 16 Policlorobifenili (PCB) (ng/g s.s.): *H7CB-(180+193); H7CB-170; T3CB-28; T4CB-52; P5CB-95; P5CB-101; P5CB-99; P5CB-110; H6CB-151; H6CB-149; H6CB-146; H6CB-(153+168); H6CB-138; H7CB-187; H7CB-183; H7CB-17;*

- 12 Policlorobifenili dioxin-like (PCBdl) (ng/g s.s.): *3,3,4,4-TCB (77); 3,4,4,5-TCB (81); 3,3,4,4,5-PeCB (126); 3,3,4,4,5,5-HxCB (169); 2,3,3,4,4-PeCB (105); 2,3,4,4,5-PeCB (114); 2,3,4,4,5-PeCB (118); 2,3,4,4,5-PeCB (123); 2,3,3,4,4,5-HxCB (156); 2,3,3,4,4,5-HxCB (157); 2,3,4,4,5,5-HxCB (167); 2,3,3,4,4,5,5-HpCB (189);*
- 21 Idrocarburi Policiclici Aromatici (IPA) (ng/g s.s.): *Naftalene, Acenaftene, Acenaftilene, Fluorene, Fenantrene, Fluorantene, Antracene, Pirene, Benzo(a)antracene, Crisene, Benzo(b+j)fluorantene, Benzo(k)fluorantene, Benzo(a)pirene, Benzo(e)pirene, Dibenzo(a,h)antracene, Indeno(1,2,3,c,d)pirene, Benzo(g,h,i)perilene, Dibenzo(a,e)pirene, Dibenzo(a,i)pirene, Dibenzo(a,h)pirene, Dibenzo(a,l)pirene.*

1.2 Obiettivi dello studio e metodologia di elaborazione

I risultati forniti dal laboratorio sono stati organizzati in matrice e sono stati processati con l'obiettivo di individuare:

- l'esistenza di 'fattori confondenti' che sono responsabili della presenza di: sostanze di origine antropica derivanti dal 'fondo' d'inquinamento atmosferico e dagli insediamenti urbani; fonti di pressioni prossime all'area indagata (pratiche agricole, traffico veicolare, ecc.); micro-contaminazioni dei suoli; componenti naturali dei suoli (ad esempio alcuni metalli);
- le relazioni di alcuni elementi con il 'fondo naturale' del suolo;
- le relazioni tra la sorgente emissiva ed alcune sostanze (variazioni spaziali di concentrazione di microinquinanti e variazioni in funzione della distanza dal camino della Centrale);
- le variazioni temporali tra la campagna di monitoraggio del 2008 e quella del 2012.

Lo schema di elaborazione seguito nasce dall'esperienza maturata nella precedente indagine e negli studi sui suoli circostanti gli inceneritori situati nel territorio provinciale e si sviluppa in:

- analisi della distribuzione dei dati e misura della dispersione e della variabilità (deviazione standard, percentile, varianza, coefficiente di variazione, curtosi, ecc. ...);
- analisi delle relazioni tra le variabili (matrice dei coefficienti di correlazione, rette di regressione);
- rappresentazione grafica *Box-and-Wisker plot* per escludere siti con valori 'anomali';
- elaborazione spaziale (attraverso *software Surfer*) che consente di apprezzare le variazioni delle variabili nell'area intorno al camino;
- elaborazione esplorativa per stabilire la similarità tra n variabili (*Cluster Analysis*);
- elaborazioni finalizzate a ridurre la dimensionalità di una matrice di dati, composta da n variabili tra loro correlate e trovare eventuali relazioni 'nascoste' tra le stesse (*Factor Analysis*).

Altre rappresentazioni grafiche sono state utilizzate per illustrare confronti temporali dei valori determinati durante le due campagne d'indagine 2008 e 2012.

Per il trattamento e la rappresentazione dei dati che sono risultati inferiori ai limiti di quantificazione si è preso come riferimento quanto espresso dal *Rapporto ISTISAN 04/15 – 2004* che prevede di valorizzare i valori inferiori a detti limiti pari alla metà degli stessi.

2. Risultati dell'indagine: caratteristiche del suolo

Ai fini della definizione delle caratteristiche fisiche dei suoli e dell'elaborazione con gli altri parametri indagati, come per l'indagine del 2008, è stata ricercata la composizione granulometrica delle particelle minerali (frazione inorganica) inferiori ai 2 mm, rappresentata da:

- *sabbia*: le particelle sabbiose hanno un diametro compreso tra 2000 μ e 50 μ ;
- *limo*: le particelle limose hanno un diametro compreso tra 50 μ e 2 μ ;
- *argilla*: le particelle argillose hanno un diametro < 2 μ .

In **tabella 2.1** è riportato un quadro riassuntivo delle porzioni di sabbia, limo e argilla rilevate nei 13 siti indagati.

	Sabbia	Limo	Argilla
SITO	%	%	%
SMB1	20,4	52,2	27,4
SMB5	2,6	41,9	55,5
SMB7	6,9	40,9	52,2
SMB9	29,0	38,9	32,1
SMB10	14,7	48,9	36,4
SMB11	10,2	49,4	40,4
SMB13	6,6	47,7	45,7
SMB15	24,2	24,6	51,2
SMB18	8,9	45,9	45,2
SMB20	17,4	41,9	40,7
SMB22	22,2	50,2	27,6
SMB23	38,7	52,5	8,8
SMB25	40,5	51,5	8,0

Tab. 2.1: percentuale di sabbia, limo e argilla rilevata nei campioni di suolo.

La percentuale di sabbia, limo, argilla definisce la *tessitura* del suolo. Tale proprietà influenza notevolmente le caratteristiche fisiche del terreno come ad esempio la porosità, la capacità di scambio cationico, la mobilità dei metalli (molti di questi sono adsorbiti dalle micelle argillose o sono inseriti nella struttura mineralogica dei sedimenti che conservano la composizione chimica della roccia d'origine).

I risultati mostrano che i suoli indagati sono classificabili in base alla tessitura, in cinque classi:

- *franco limoso* (siti SMB23, SMB25);
- *franco argilloso* (siti SMB1, SMB9, SMB22);
- *franco limoso argilloso* (sito SMB10);
- *argilloso limoso* (siti SMB5, SMB7, SMB11, SMB13, SMB18, SMB20);
- *argilloso* (siti SMB15).

La **figura 2.1** mostra la distribuzione dei siti di campionamento indagati in relazione alla classificazione tessiturale USDA-NRCS [1], mentre la **figura 2.2** rappresenta un'elaborazione con *software Surfer* in cui si evidenzia la distribuzione spaziale della componente argillosa contenuta nei campioni di suolo prelevati nell'area di studio.

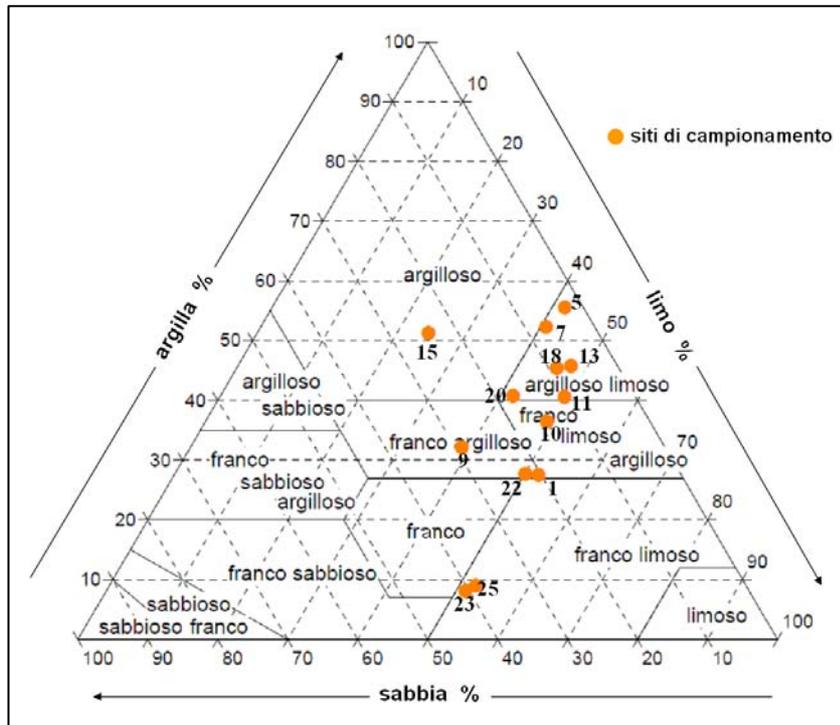


Fig. 2.1: classi tessiturali dei siti di campionamento di suolo superficiale (Triangolo USDA-NRCS).

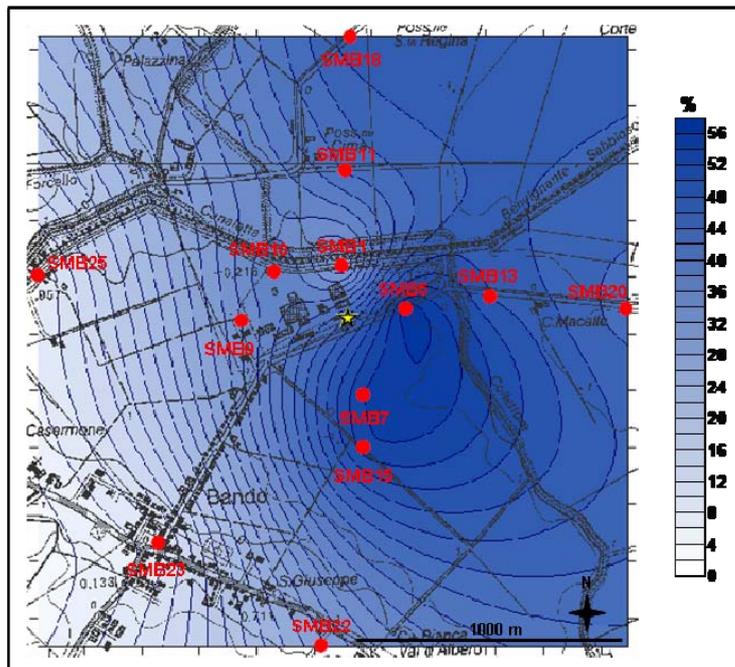


Fig. 2.2: distribuzione spaziale del contenuto in argilla (%).

- Siti di campionamento suolo intorno alla Centrale S.M.B.
- ★ Camino Centrale S.M.B.

3. Metalli

Nella **tabella 3.1** sono riportati i valori dei metalli ricercati nei campioni di suolo superficiale dei 13 siti indagati, espressi come mg/Kg di sostanza secca non comprensiva dello scheletro, intendendo con questo termine la frazione superiore a 2 mm. Tale scelta è determinata dal fatto che l'obiettivo dell'indagine non tende ad accertare una potenziale contaminazione dei suoli ai sensi del D.Lgs 152/2006 (che si basa su dati di concentrazione riferiti a campioni contenenti lo scheletro), ma ha lo scopo di rendere più evidenti eventuali impatti della Centrale.

METALLO	Antimonio	Arsenico	Berillio	Cadmio	Cobalto	Cromo tot	Mercurio	Nichel	Piombo	Rame	Stagno	Tallio	Vanadio	Zinco
SITO	mg/kg s.s.													
SMB1	<5	13	<2	<2	17	175	<1	118	23	43	2	<1	123	91
SMB5	<5	16	2	<2	20	213	<1	142	37	52	5	<1	152	113
SMB7	<5	16	2	<2	23	215	<1	159	35	55	3	<1	154	116
SMB9	<5	11	<2	<2	19	178	<1	119	35	47	2	<1	123	257
SMB10	<5	11	<2	<2	20	196	<1	140	28	45	2	<1	123	105
SMB11	<5	13	<2	<2	18	189	<1	122	33	42	4	<1	135	95
SMB13	<5	15	2	<2	19	197	<1	130	35	47	4	<1	143	102
SMB15	<5	16	2	<2	21	214	<1	151	40	59	5	<1	166	128
SMB18	<5	13	2	<2	21	202	<1	135	29	43	4	<1	128	94
SMB20	<5	16	2	<2	18	188	<1	122	37	52	4	<1	152	131
SMB22	<5	12	<2	<2	20	234	<1	123	24	37	4	<1	99	88
SMB23	<5	9	<2	<2	15	139	<1	92	25	32	3	<1	87	79
SMB25	<5	9	<2	<2	14	148	<1	95	27	39	5	<1	94	100

Tab. 3.1: metalli rilevati nei campioni di suolo.

Nella **tabella 3.2** è riportata l'analisi preliminare del set di dati finalizzata a stabilire l'applicabilità di criteri statistici sui valori di concentrazione determinati. Poichè *antimonio*, *cadmio*, *mercurio* e *tallio* sono risultati tutti inferiori al limite di quantificazione (celle a fondo giallo in **tabella 3.1**), non è stato possibile considerarli nelle elaborazioni grafiche e statistiche successive; analogamente per il *berillio* i cui valori sono risultati o al di sotto o pari al limite di rilevabilità strumentale.

Per tutti gli altri metalli l'analisi *statistica descrittiva* indica una distribuzione assimilabile a quella normale.

METALLO	Antimonio	Arsenico	Berillio	Cadmio	Cobalto	Cromo tot	Mercurio	Nichel	Piombo	Rame	Stagno	Tallio	Vanadio	Zinco
	-	mg/kg s.s.	-	-	mg/kg s.s.	mg/kg s.s.	-	mg/kg s.s.	mg/kg s.s.	mg/kg s.s.	mg/kg s.s.	-	mg/kg s.s.	mg/kg s.s.
min	-	9	-	-	14	139	-	92	23	32	2	-	87	79
max	-	16	-	-	23	234	-	159	40	59	5	-	166	257
media	-	13	-	-	19	191	-	127	31	46	4	-	129	115
mediana	-	13	-	-	19	196	-	123	33	45	4	-	128	102
dev.std	-	2,6	-	-	2,5	26,8	-	19,4	5,6	7,5	1,1	-	24,6	45,2
percentile 10°	-	9,4	-	-	15,4	153,4	-	99,6	24,2	37,4	2,0	-	95,0	88,6
percentile 90°	-	16,0	-	-	21,0	214,8	-	149,2	37,0	54,4	5,0	-	153,6	130,4
varianza	-	6,7	-	-	6,1	717,4	-	377,2	31,8	56,9	1,3	-	606,8	2044,1
cv%	-	19,9%	-	-	13,1%	14,0%	-	15,3%	18,0%	16,5%	31,0%	-	19,1%	39,2%
errore std	-	0,7	-	-	0,7	7,4	-	5,4	1,6	2,1	0,3	-	6,8	12,5
asimmetria	-	-0,3	-	-	-0,5	-0,6	-	-0,3	-0,1	0,0	-0,3	-	-0,4	2,9
curtosi	-	-1,2	-	-	0,2	0,2	-	0,0	-1,4	-0,3	-1,1	-	-0,8	9,5
n° dati	-	13	-	-	13	13	-	13	13	13	13	-	13	13

Tab. 3.2: statistica descrittiva dei dati riferiti ai metalli.

Avvalendosi dei test statistici di *Dixon* e *Grubbs* atti a verificare la presenza di potenziali *outliers* in un set di dati e dell'analisi statistica *Box-and-Whisker* (**figura 3.3**) con la quale è possibile verificare graficamente la presenza di valori 'estremi', emerge che per il valore di *zinco* riscontrato nel sito SMB9, pari a 257 mg/Kg s.s., è stato misurato un elevato grado di dispersione rispetto alla mediana e non risulta rappresentativo dell'intero insieme di dati. Tale valore 'anomalo', che si ritiene sia dovuto ad una micro-contaminazione puntuale, piuttosto che alle ricadute della sorgente emissiva della Centrale, viene escluso dalle elaborazioni statistiche successive.

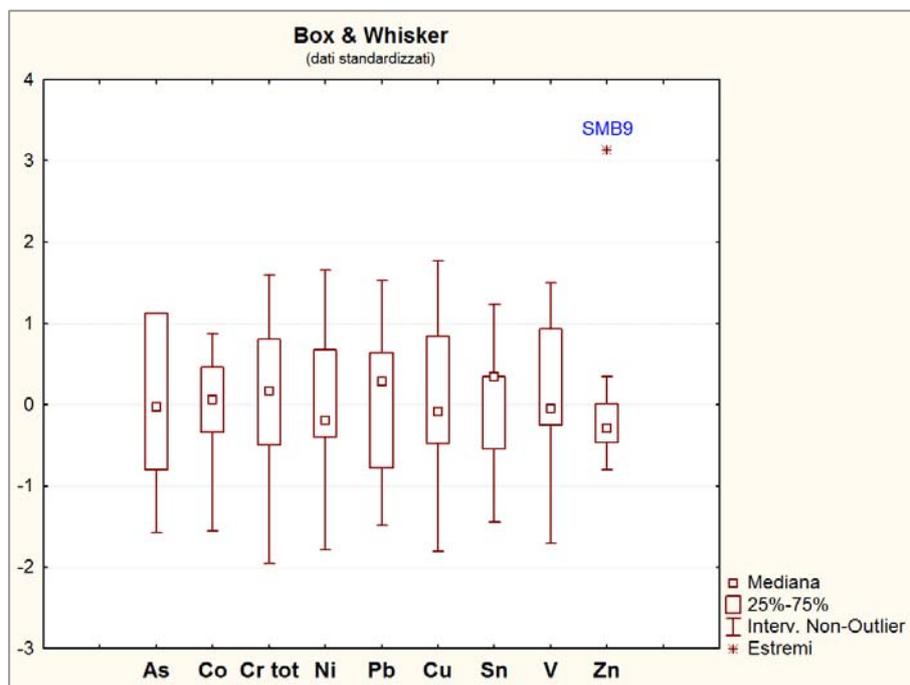


Fig. 3.3: rappresentazione grafica 'Box-and-Whisker plot' dei metalli indagati.

3.1 Analisi di correlazione

Al fine di valutare il grado di interdipendenza esistente tra i vari metalli (**tabella 3.1.1**) e tra questi con la tessitura dei suoli, le sommatorie dei microinquinanti organici e la distanza dei siti rispetto al camino della Centrale (**tabella 3.1.2**), sono state elaborate le matrici dei coefficienti di correlazione. Per le stesse variabili si riporta in **figura 3.1.1** la matrice di *scatterplot* (grafico di dispersione). Non sono riportate elaborazioni relative alla sommatoria dei PCB, essendo questi risultati inferiori al limite di quantificazione per quasi tutti i siti (vedi capitolo specifico).

Variabile	As	Co	Cr tot	Ni	Pb	Cu	Sn	V	Zn
As	1,00	0,66	0,67	0,77	0,73	0,84	0,33	0,93	0,75
Co	0,66	1,00	0,87	0,94	0,47	0,65	-0,02	0,66	0,44
Cr tot	0,67	0,87	1,00	0,82	0,36	0,53	0,22	0,57	0,38
Ni	0,77	0,94	0,82	1,00	0,58	0,80	0,06	0,81	0,60
Pb	0,73	0,47	0,36	0,58	1,00	0,85	0,38	0,85	0,85
Cu	0,84	0,65	0,53	0,80	0,85	1,00	0,21	0,94	0,91
Sn	0,33	-0,02	0,22	0,06	0,38	0,21	1,00	0,24	0,35
V	0,93	0,66	0,57	0,81	0,85	0,94	0,24	1,00	0,82
Zn	0,75	0,44	0,38	0,60	0,85	0,91	0,35	0,82	1,00

Tab. 3.1.1: coefficienti di correlazione 'r' tra i metalli ricercati (in rosso sono evidenziate le correlazioni significative a livello $p < 0,01$).

Variabile	Distanza	Sabbia	Limo	Argilla	Somma PCDD-PCDF	Somma IPA
As	-0,35	-0,74	-0,60	0,89	0,27	-0,39
Co	-0,40	-0,71	-0,56	0,85	0,27	-0,06
Cr tot	-0,21	-0,69	-0,43	0,77	0,35	-0,25
Ni	-0,55	-0,75	-0,62	0,91	0,27	-0,10
Pb	-0,35	-0,42	-0,81	0,74	0,30	0,13
Cu	-0,53	-0,50	-0,84	0,82	0,33	0,10
Sn	0,41	-0,08	-0,29	0,21	0,39	-0,55
V	-0,51	-0,69	-0,73	0,92	0,24	-0,11
Zn	-0,27	-0,31	-0,80	0,63	0,39	0,29

Tab. 3.1.2: coefficienti di correlazione 'r' tra i metalli e la distanza dal camino, la tessitura e le somme dei composti organici (in rosso sono evidenziate le correlazioni significative a livello $p < 0,01$).

Dall'esame dei coefficienti di correlazione appare evidente l'esistenza della relazione tra alcuni metalli. In particolare risultano forti le correlazioni tra *cobalto*, *cromo totale* e *nicel*, in analogia con quanto emerso nell'indagine precedente e diffusamente riscontrato in altre indagini svolte da questa Sezione su suoli ubicati in aree urbane e agricole del territorio comunale di Ferrara.

Una forte relazione si riscontra anche tra *piombo*, *rame*, *vanadio* e *zinco*; segue quella tra *arsenico*, *rame* e *vanadio*.

Correlazioni significative per *arsenico*, *cobalto*, *cromo totale*, *nicel*, *piombo*, *rame* e *vanadio* sono state registrate con la tessitura del suolo, in particolare con l'*argilla* e, in negativo, con la *sabbia* e il *limo*; non si rilevano correlazioni tra i metalli e la sommatoria di *diossine* e *furani* e la sommatoria degli *IPA*. Non è inoltre possibile stabilire una relazione significativa tra il camino dell'inceneritore e le concentrazioni rilevate per ogni metallo, perché i valori delle concentrazioni non correlano con la distanza dalla sorgente emissiva.

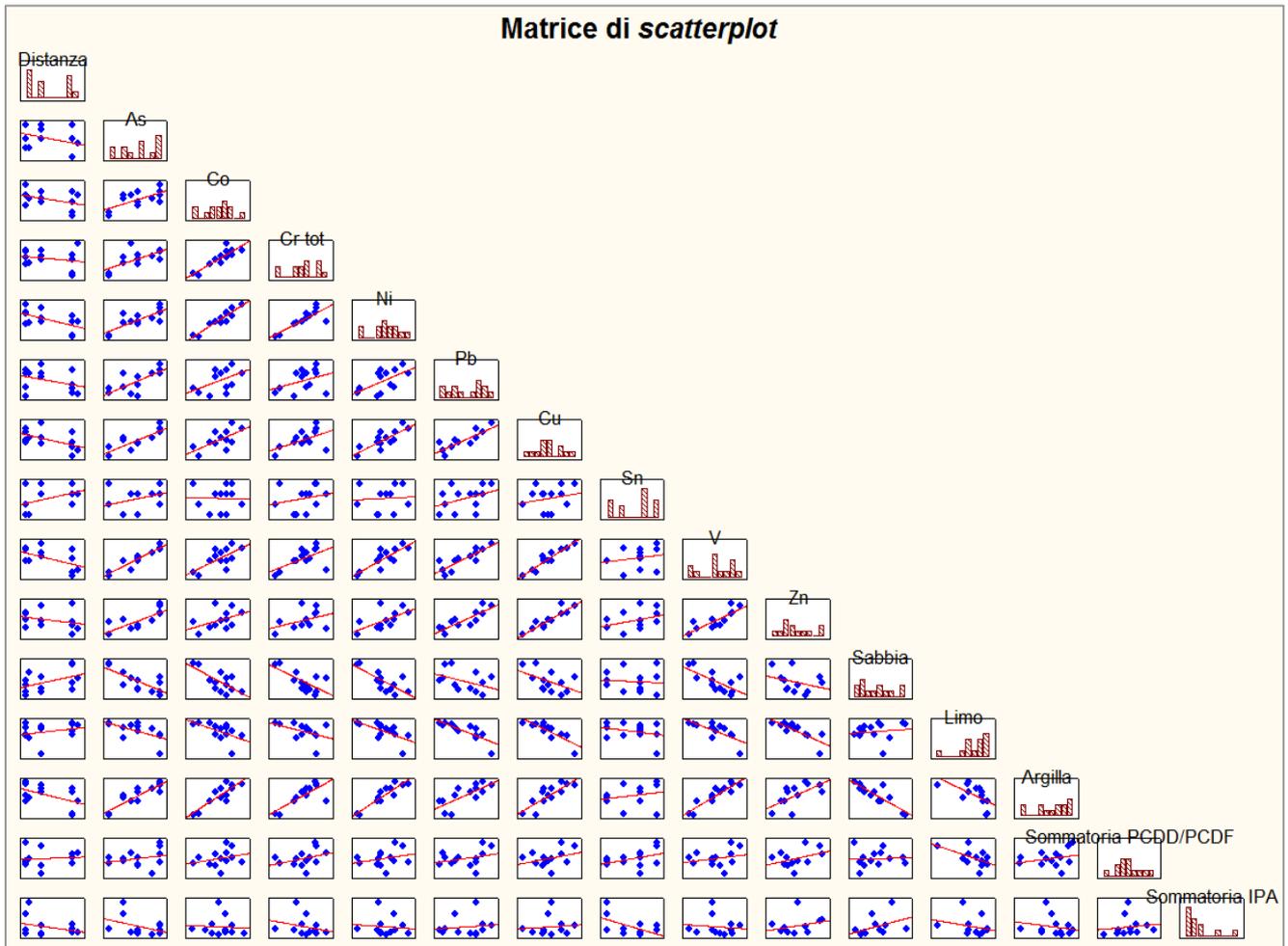


Fig. 3.1.1: grafici di dispersione relativi ai metalli, alla distanza dal camino, alla tessitura ed alle somme dei composti organici (in rosso sono evidenziate le rette di regressione).

Recenti studi svolti dalla Regione Emilia-Romagna sui depositi superficiali della pianura romagnola hanno messo in luce una chiara relazione tra la distribuzione naturale di alcuni metalli e i caratteri superficiali del suolo, e l'esistenza di fattori che controllano il fondo naturale di diversi tipi di suolo, come il grado evolutivo, la provenienza e la differente tessitura. In particolare è emerso che gli elevati valori di *romo* e *nichel* all'interno dei sedimenti di provenienza 'padana' sono attribuibili alla presenza dei metalli stessi in complessi ultramafici delle Alpi Occidentali e dell'Appennino Settentrionale, drenati dal Po e da altri suoi affluenti. Altre anomalie geochemiche sono state stimate anche per *piombo*, *rame* e *zinco*, la cui presenza nei suoli della pianura romagnola e le cui correlazioni significative sono attribuibili al grado evolutivo, all'ambiente deposizionale ed alla granulometria dei sedimenti [2, 3, 4].

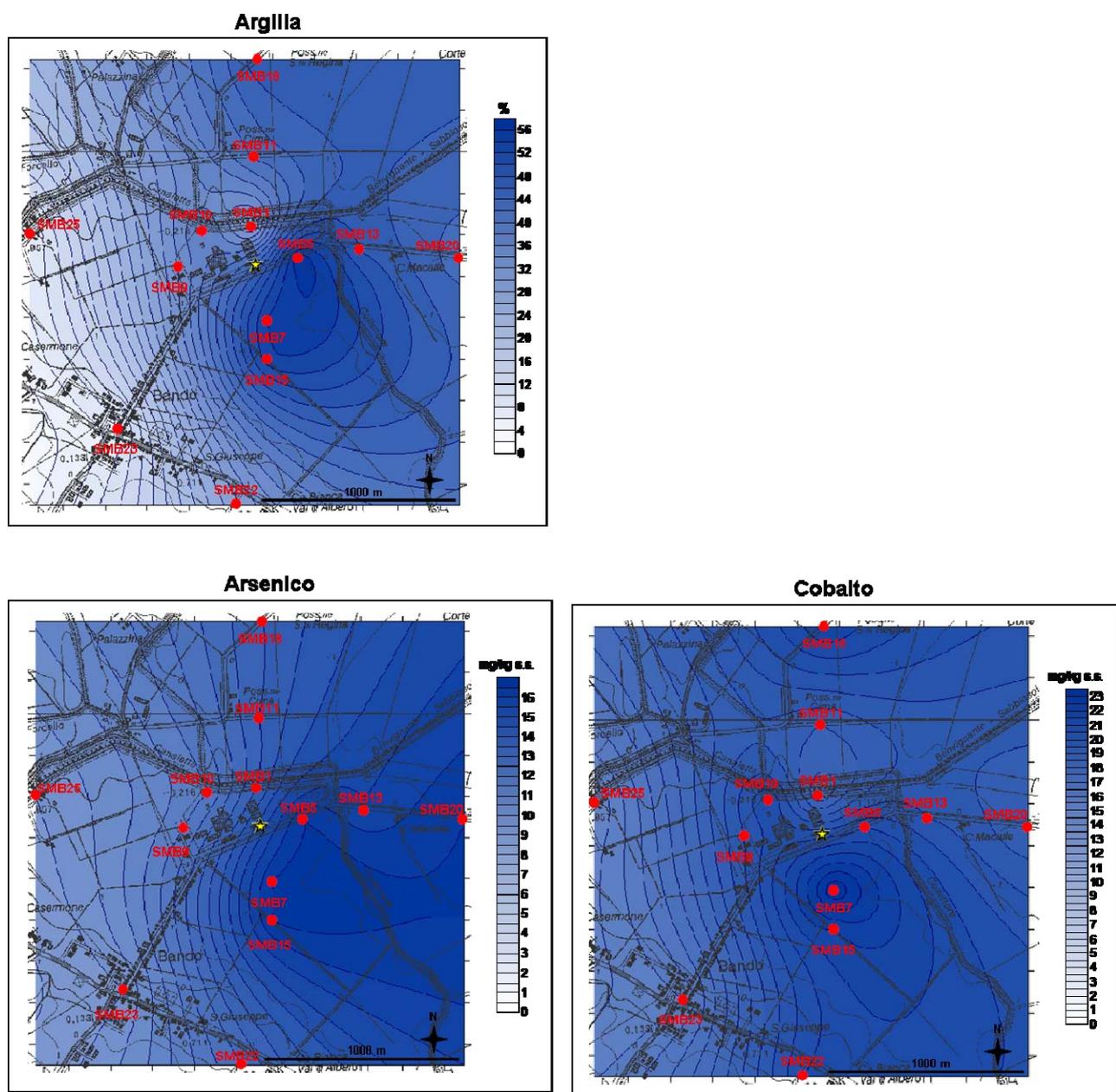
I risultati ottenuti nella presente indagine mediante l'analisi di correlazione sono sostanzialmente in linea con quanto riportato in letteratura e non consentono di rilevare la presenza di impatti specifici, dovuti né alle emissioni della centrale né a specifici fattori antropici.

3.2 Analisi spaziale

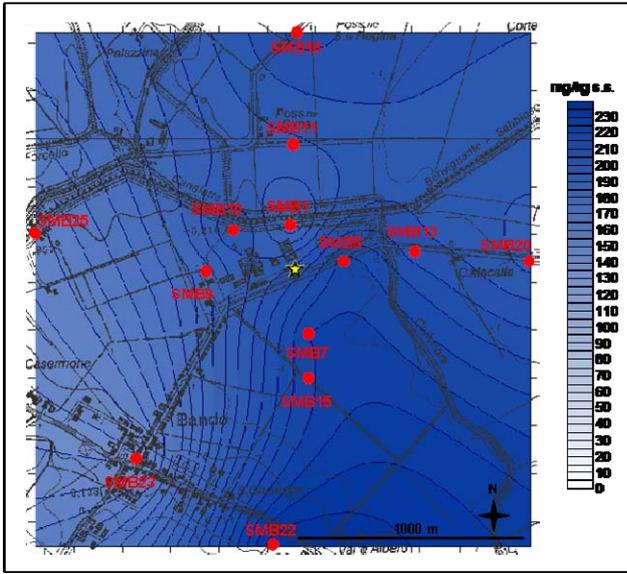
Per ricercare l'eventuale esistenza di relazioni spaziali fra le concentrazioni dei metalli, la distanza dal camino e la tessitura (in particolare il contenuto di argilla) dei suoli indagati nell'area intorno alla Centrale, si è effettuato un esame comparato delle immagini contenute in **figura 3.2.1**, ottenute mediante interpolazione statistico dei valori misurati con metodo *Kriging*.

Figura 3.2.1: mappe della distribuzione di argilla (%) e della concentrazione dei metalli (mg/Kg s.s.).

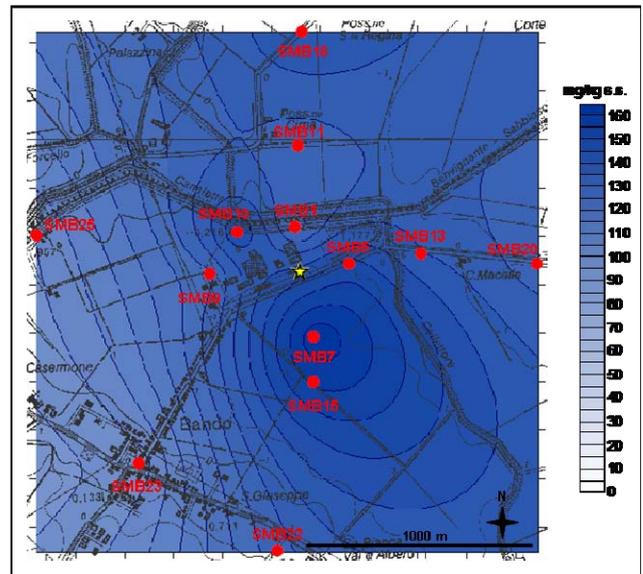
- Siti di campionamento suolo intorno alla Centrale S.M.B.
- ★ Camino della Centrale S.M.B.



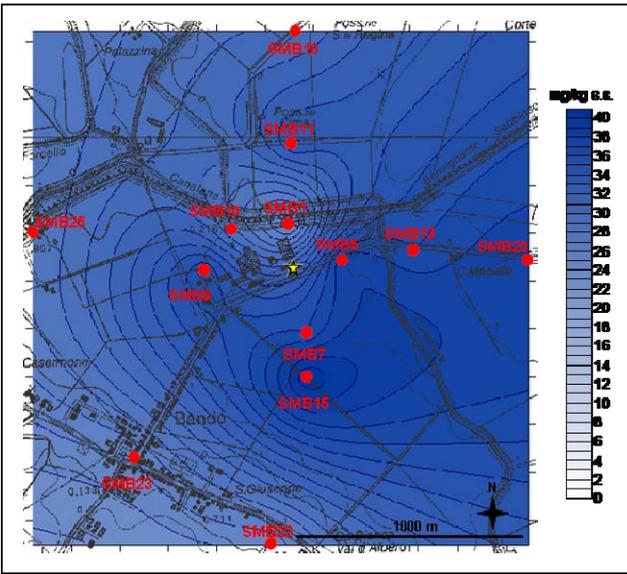
Cromo totale



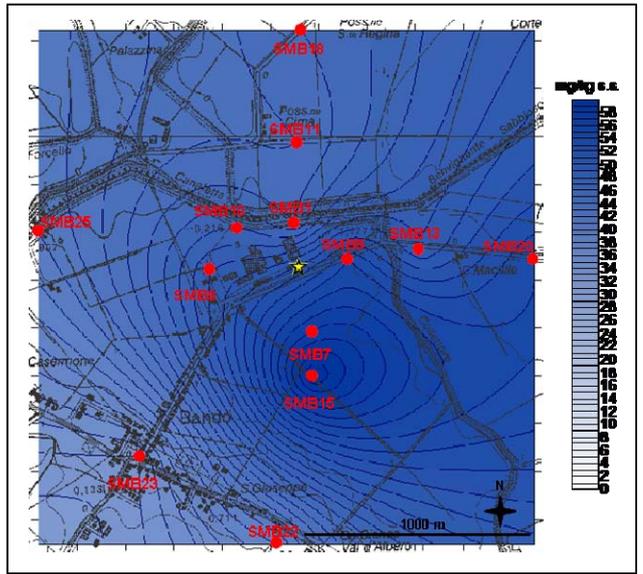
Nichel



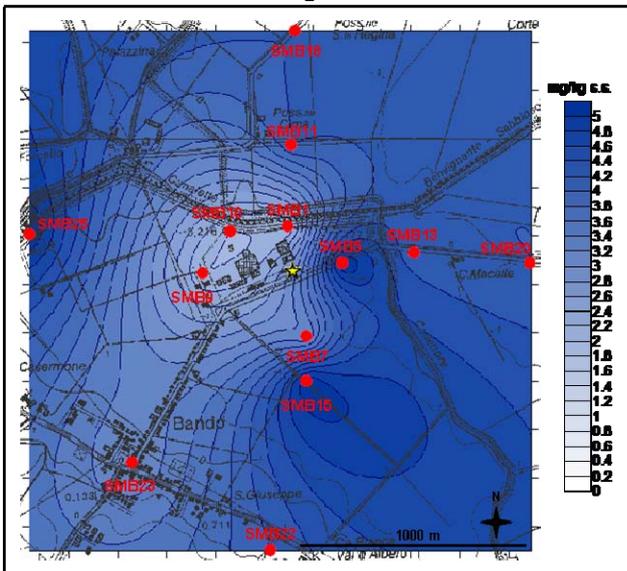
Piombo



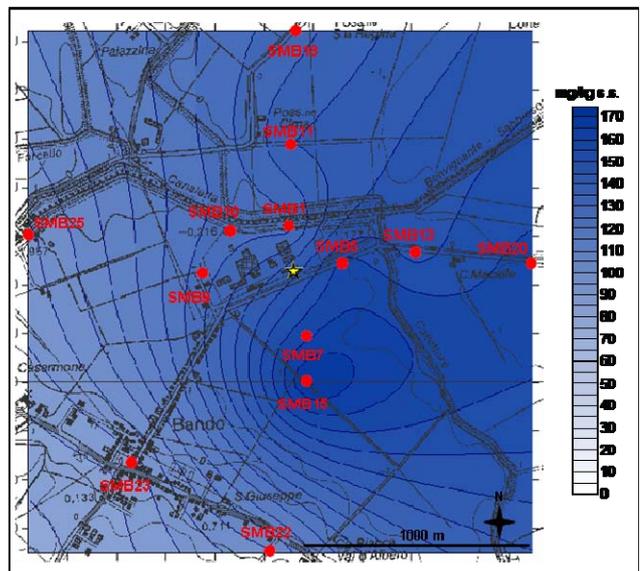
Rame



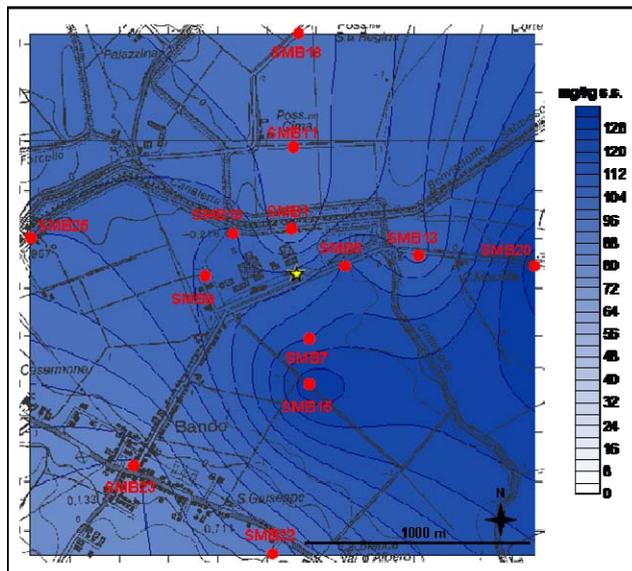
Stagno



Vanadio



Zinco



Dalle mappe di isocentratura dei metalli risulta evidente la presenza di una sostanziale omogeneità di distribuzione fra l'*argilla* e quasi tutti i metalli, particolarmente evidente per *arsenico*, *cobalto*, *cromo totale*, *nichel* e *vanadio*. Questo conferma ulteriormente quanto già emerso nell'indagine del 2008 e ritrovato anche nell'analisi di correlazione e rafforza l'ipotesi che vede la concentrazione di questi elementi fondamentalmente riconducibile al contenuto geochimico naturale dei suoli del territorio indagato.

3.3 Analisi multivariata

Nel presente capitolo sono riportati i risultati dell'applicazione di ulteriori tecniche di elaborazione (analisi multivariata) che sono state applicate alla matrice dei dati per scopi esplorativi, interpretativi e per ottenere eventuali conferme degli esiti delle altre procedure applicate.

La *Cluster Analysis*, che utilizza algoritmi per accoppiare osservazioni o variabili in gruppi (*clusters*) di elementi positivamente correlati secondo livelli di somiglianze (qui indicati sull'asse delle ordinate, attraverso la valutazione della distanza di legame), suggerisce possibili relazioni genetiche sulla base dei raggruppamenti così individuati.

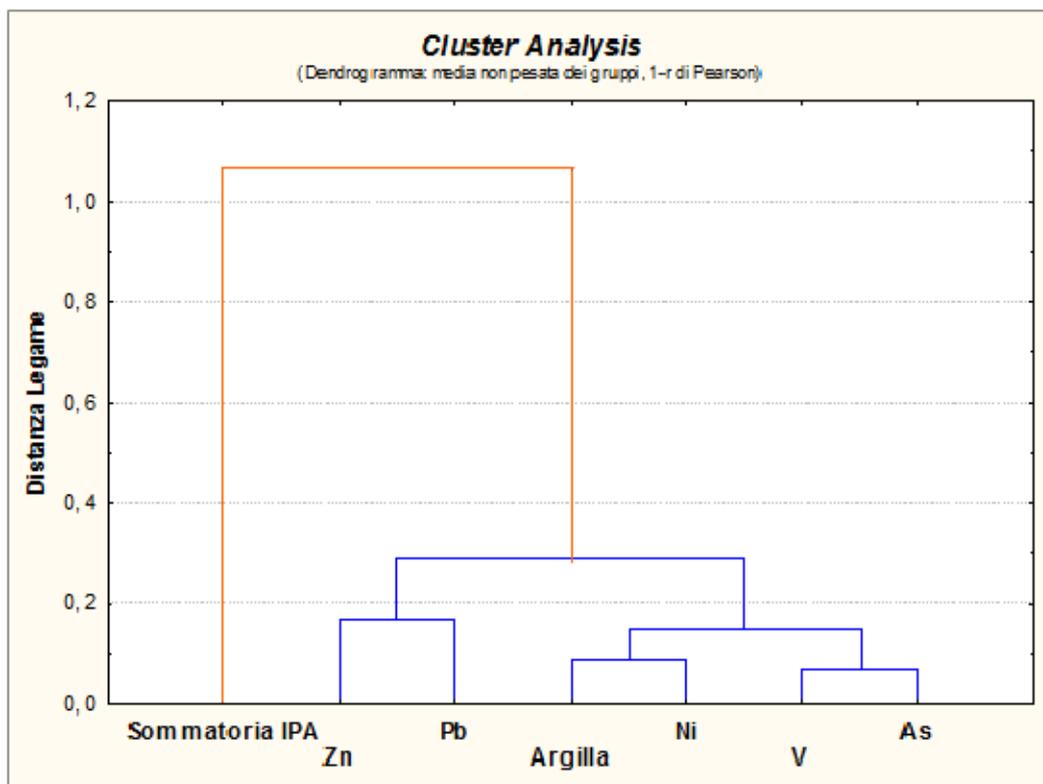


Fig. 3.3.1: *Cluster Analysis* di alcune variabili indagate.

L'esame della **figura 3.3.1**, che contiene il dendrogramma di alcuni metalli, la percentuale di *argilla* e la sommatoria di tutti gli IPA indagati, individua:

- un unico gruppo costituito dai metalli e dall'*argilla*: in particolare, come già evidenziato nello studio delle correlazioni tra i metalli, si osserva il forte legame di similarità tra la componente granulometrica più fine e il *nicel* e tra questi e il *cluster* costituito da *vanadio* e *arsenico*; lo stesso livello di somiglianza è riscontrato anche per lo *zinco* e il *piombo*;
- la sommatoria degli IPA, utilizzata come indicatrice dei composti di origine antropogenica, non correla con il resto delle variabili.

Questo risultato è confrontabile con quello ottenuto nell'indagine del 2008, dove si sono visti raggruppare gli stessi profili di composizione dei metalli, disgiunti dai componenti organici.

Tutto ciò risulta ulteriormente in accordo con l'applicazione della *Factor Analysis*, finalizzata a ridurre il numero di variabili riconducibili a fattori comuni di correlazione reciproca, ordinati in funzione della loro capacità di spiegare la varianza mostrata.

In sintesi, dalla *matrice dei pesi fattoriali* (peso del contributo sulla componente principale) **figura 3.3.2**, e dallo *scatterplot* dei pesi fattoriali (corrispettiva proiezione planare) **figura 3.3.3**, è possibile individuare delle variabili che mostrano una forte correlazione con uno stesso fattore; tali fattori contribuiscono a fornire indicazioni aggiuntive circa la natura delle cause esogene responsabili del comportamento osservato.

Variabile	Fattore 1	Fattore 2
As	0,92	0,31
Ni	0,85	0,15
Pb	0,88	-0,25
V	0,98	0,05
Zn	0,86	-0,30
Argilla	0,93	0,19
Sommatoria IPA	-0,05	-0,96

Fig. 3.3.2: *matrice dei pesi fattoriali* (strategia di rotazione: varimax normalizzato). In rosso sono evidenziati i pesi fattoriali > 0,70.

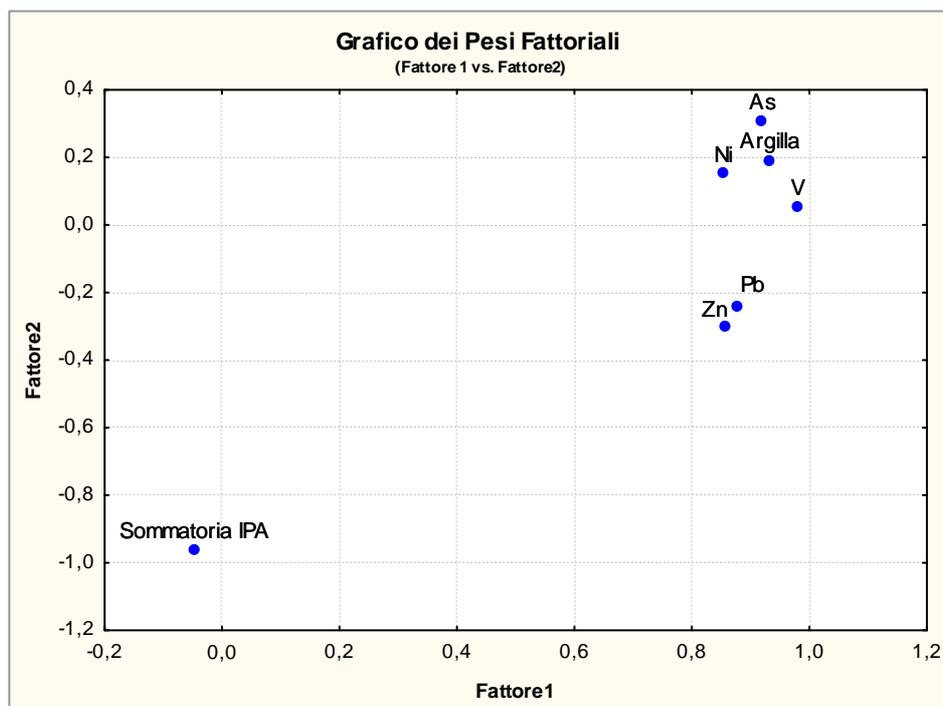


Fig. 3.3.3: *scatterplot* dei pesi fattoriali.

3.4 Analisi temporale

Con lo scopo di ottenere una valutazione temporale delle variazioni di concentrazione dei metalli nel periodo intercorrente fra l'indagine precedente e quella attuale, sono stati elaborati degli istogrammi che, oltre a dettagliare la concentrazione dei metalli per ogni sito di campionamento, mettono in rilievo il confronto tra i valori determinati nel 2008 (barre celesti) e quelli del 2012 (barre blu), **figure da 3.4.1 a 3.4.9**. Si ricorda che i valori riportati nei grafici non sono immediatamente confrontabili con i limiti previsti dal D.Lgs 152/2006 (Tab.1 dell'All.5 al Titolo V della Parte IV), essendo le concentrazioni riferite al suolo privo dello scheletro.

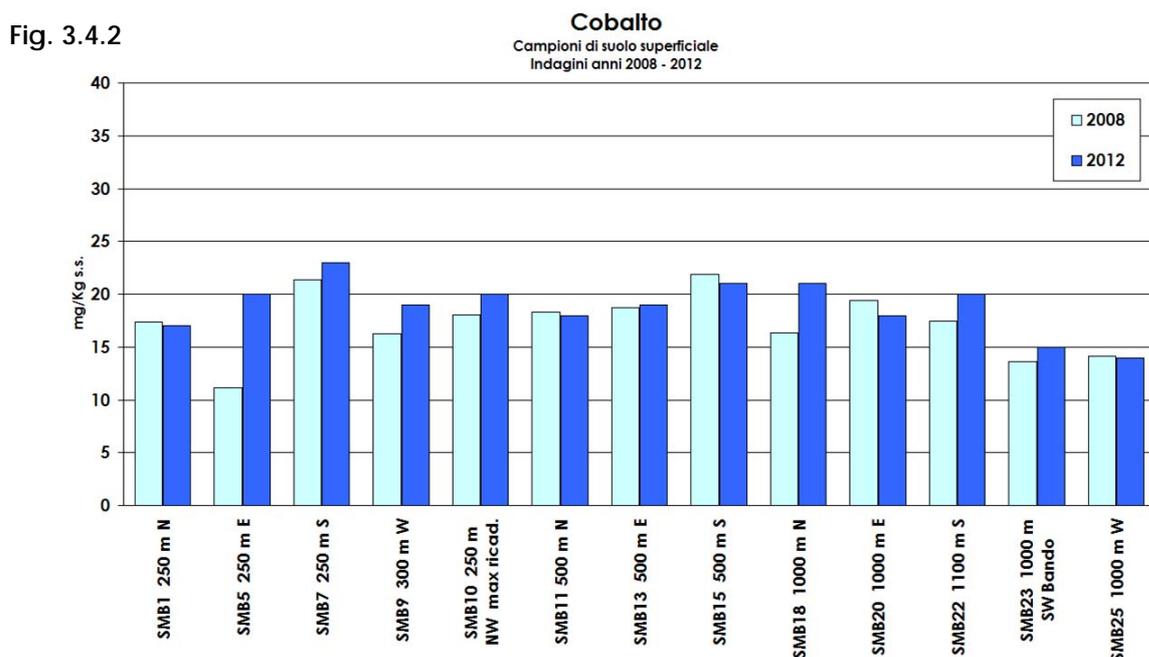
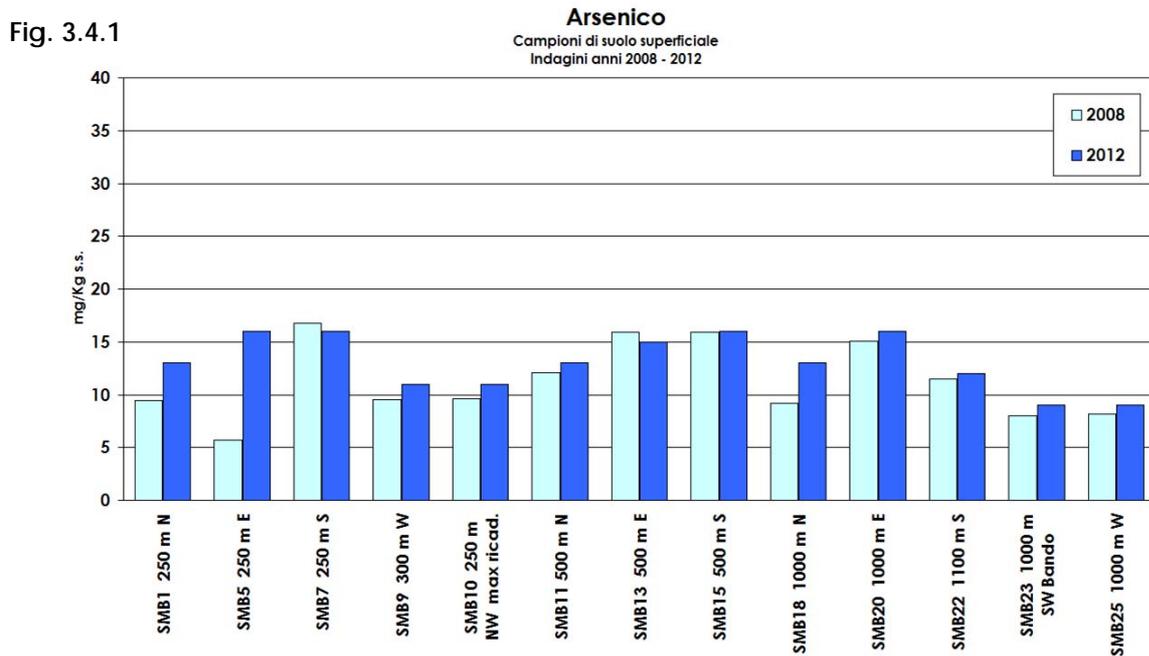


Fig. 3.4.3

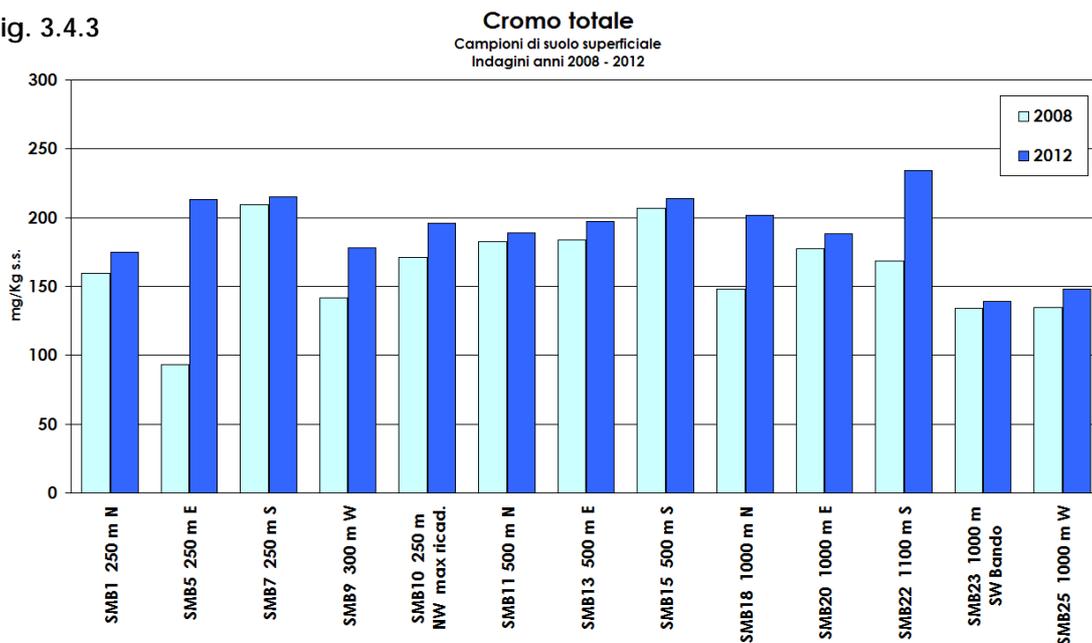


Fig. 3.4.4

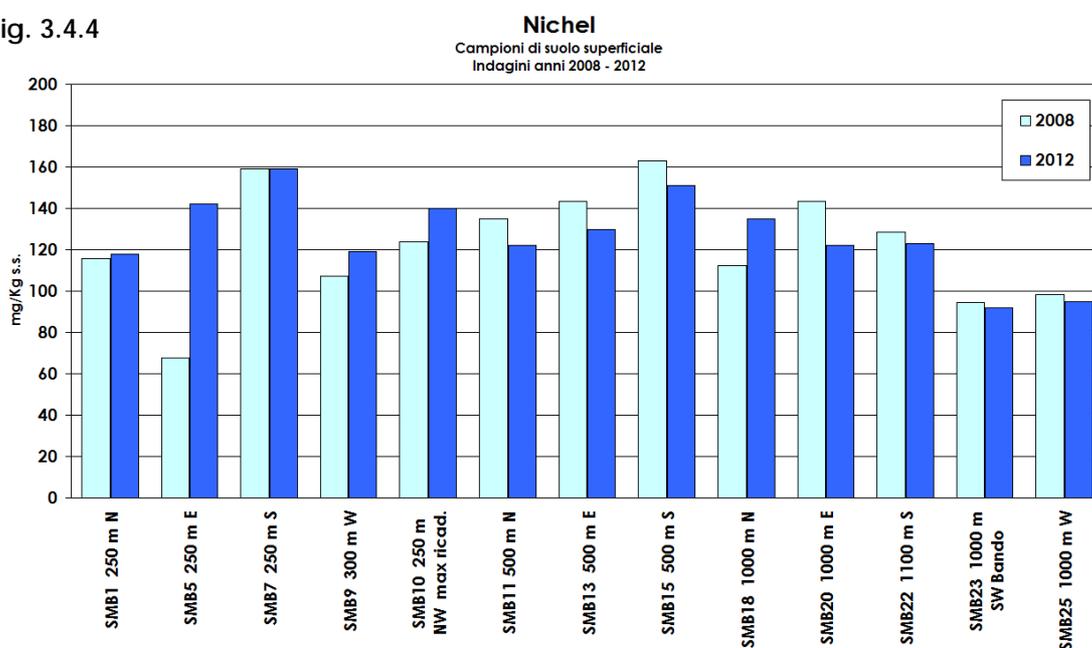


Fig. 3.4.5

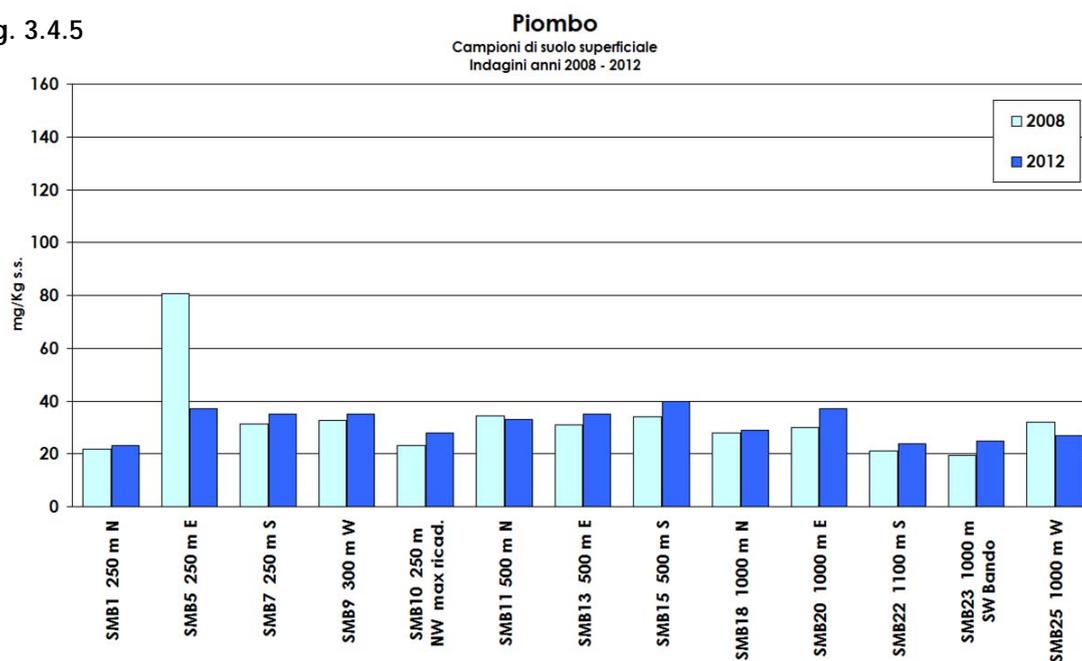


Fig. 3.4.6

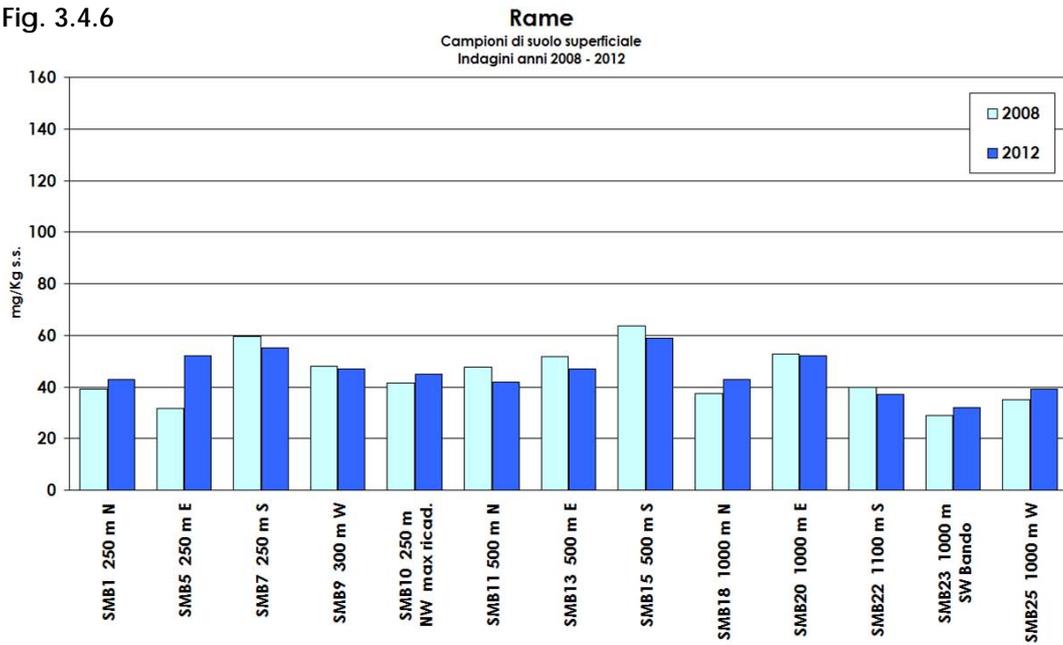


Fig. 3.4.7

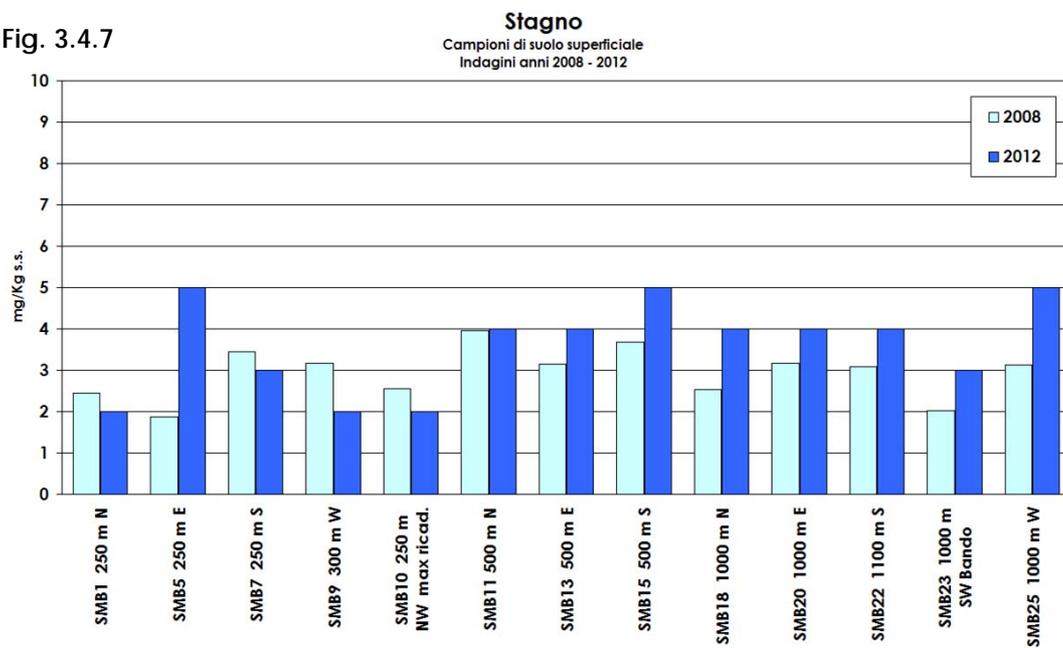


Fig. 3.4.8

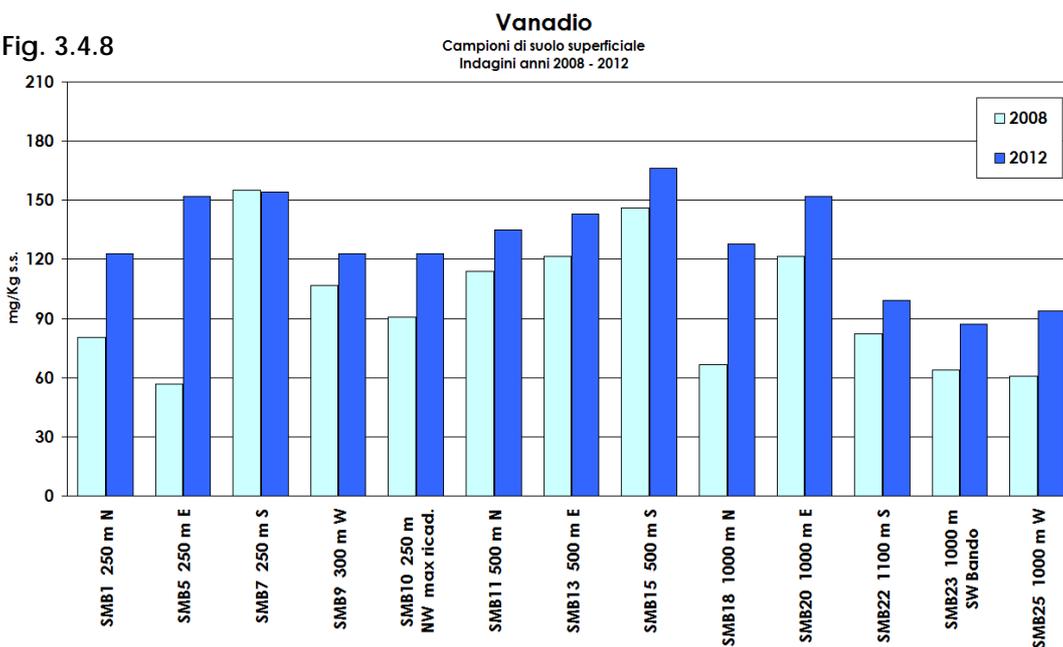
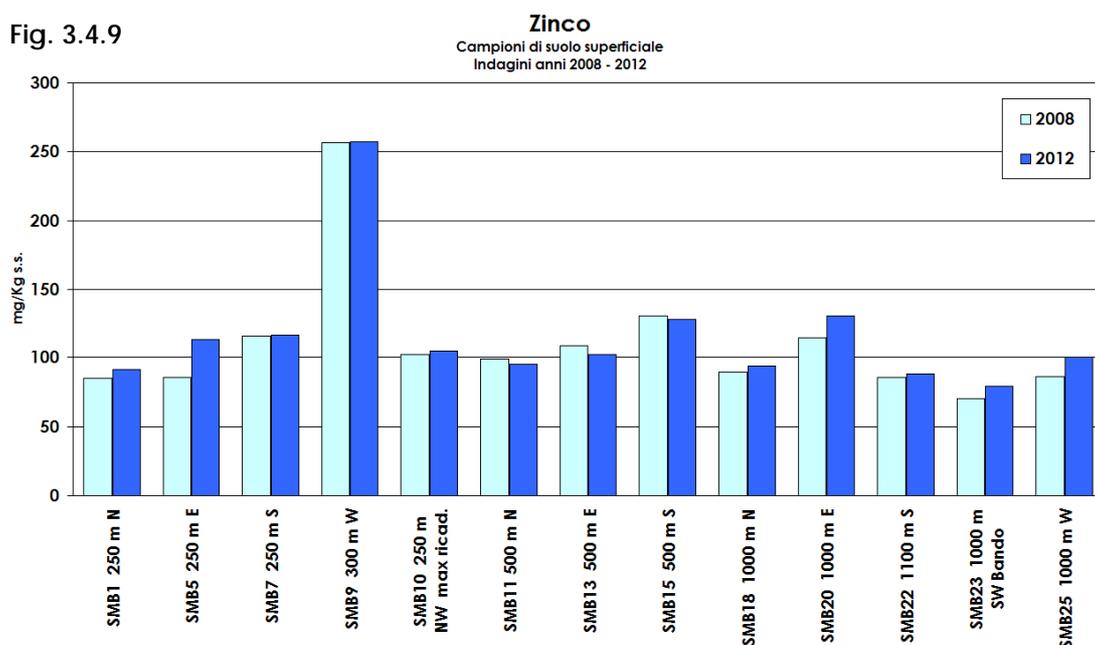


Fig. 3.4.9



Osservando singolarmente i grafici emerge che:

- *arsenico* e *cobalto*: situazione pressoché invariata per tutti i siti, eccetto per il sito SMB5 (posto a distanza di 250 m dal camino) e meno per il sito SMB18 (posto a 1000 m dal camino), dove si osserva un aumento dei valori nel 2012. Volendo confrontare i valori rilevati per questi due metalli con il limite previsto dal D.Lgs 152/2006 (considerando quindi anche lo scheletro rilevato nei campioni) e includendo l'incertezza di misura, si rileva per tutti i campioni e per entrambi i metalli la conformità.
- *cromo totale*: i valori del 2008 sono confermati nel 2012 per quasi tutti i siti, ad eccezione dei siti SMB5 (250 m), SMB18 (1000 m) e SMB22 (1100 m) in cui si osservano degli aumenti. Il confronto con il D.Lgs 152/2006 indica il superamento del limite per i siti SMB7, SMB10, SMB15, SMB18, SMB20 e SMB22, tutti di tipo 'A' (ad uso verde pubblico, privato e residenziale), attribuibile con tutta probabilità al fondo naturale, come già rilevato nei paragrafi precedenti.
- *nicel*: situazione pressoché invariata per tutti i siti, eccetto per il sito SMB5 (250 m) in cui nel 2012 si osserva un aumento della concentrazione. Il confronto con il D.Lgs 152/2006 indica il superamento del limite per il sito SMB7 di tipo 'A' (ad uso verde pubblico, privato e residenziale), attribuibile con tutta probabilità al fondo naturale, come già rilevato nei paragrafi precedenti.
- *piombo*: situazione pressoché invariata per tutti i siti, eccetto per il sito SMB5 (250 m) in cui nel 2012 si osserva una diminuzione significativa della concentrazione. Il confronto con il D.Lgs 152/2006 indica conformità per tutti i siti.
- *stagno*: nel 2012 i valori sono leggermente calati nei siti più prossimi al camino, mentre sono leggermente aumentati nei siti più lontani. Il confronto con il D.Lgs 152/2006, in analogia con l'indagine precedente, indica il superamento del limite per tutti i siti, attribuibile al fondo

naturale, come già rilevato durante la precedente indagine e secondo quanto riportato in letteratura.

- *vanadio*: nel 2012 i valori sono leggermente aumentati per quasi tutti i siti. Il confronto con il D.Lgs 152/2006 indica il superamento del limite i siti SMB7, SMB10, SMB11, SMB13, SMB15, SMB18 e SMB20, tutti di tipo 'A' (ad uso verde pubblico, privato e residenziale), attribuibile con tutta probabilità al fondo naturale, come già rilevato nei paragrafi precedenti e durante la precedente indagine.
- *rame e zinco*: situazione pressoché invariata per tutti i siti. Il confronto con il D.Lgs 152/2006 indica conformità per tutti i siti.

Complessivamente non si apprezzano variazioni significative tra i diversi siti investigati, in particolare fra l'area più prossima all'impianto e quelle più distanti. Le concentrazioni dei metalli osservate nel 2012 risultano, in generale, contenute e, considerando l'incidenza dei valori di fondo e l'incertezza analitica, sono risultate tutte conformi al D.Lgs 152/2006.

Rispetto all'indagine del 2008, i valori recenti risultano complessivamente confrontabili, ad eccezione del sito SMB5 (posto a 250 m a est del camino), per il quale si sono registrati valori più elevati nel 2012 per quasi tutti i metalli. Va però sottolineato che la confrontabilità dei valori rilevati in questa postazione è limitata dal fatto che il punto di campionamento non coincide esattamente con quello dell'indagine precedente, reso indisponibile a causa di lavori in corso.

4. PCDD (diossine) e PCDF (furani)

Nella **tabella 4.1** (pagina seguente) sono riportati i valori delle *diossine* e dei *furani* ricercati inclusi quelli trovati inferiori ai limiti di quantificazione analitica (celle a fondo giallo), espressi come pg/g di sostanza secca, non comprensiva dello scheletro (diversamente da quanto previsto dal D.Lgs 152/2006).

In ogni sito indagato, per il calcolo delle somme di tutti i congeneri si sono sostituite le concentrazioni degli analiti inferiori al limite di quantificazione con valori pari alla metà del loro limite. Le metodiche analitiche utilizzate dal laboratorio sono le stesse già utilizzate per la precedente indagine di Bando; si osservi che i limiti di quantificazione dei singoli congeneri variano a seconda del campione come previsto dalle specifiche del metodo.

Gli stessi dati sono stati espressi anche in Equivalenti di Tossicità (WHO-TEQ), ottenuti moltiplicando la concentrazione di ogni composto rilevato nei campioni di suolo per i Fattori di Tossicità Equivalente (TEF), fissati dall'Organizzazione Mondiale della Sanità, **tabella 4.2**.

PCDD/PCDF	WHO-TEF 2005
2,3,7,8-T4CDD	1
1,2,3,7,8-P5CDD	1
1,2,3,4,7,8-H6CDD	0,1
1,2,3,6,7,8-H6CDD	0,1
1,2,3,7,8,9-H6CDD	0,1
1,2,3,4,6,7,8-H7CDD	0,01
O8CDD	0,0003
2,3,7,8-T4CDF	0,1
1,2,3,7,8-P5CDF	0,03
2,3,4,7,8-P5CDF	0,3
1,2,3,4,7,8-H6CDF	0,1
1,2,3,6,7,8-H6CDF	0,1
1,2,3,7,8,9-H6CDF	0,1
2,3,4,6,7,8-H6CDF	0,1
1,2,3,4,6,7,8-H7CDF	0,01
1,2,3,4,7,8,9-H7CDF	0,01
O8CDF	0,0003

Tab. 4.2: Fattori di Tossicità Equivalente per i congeneri PCDD/PCDF, secondo WHO (2005) [5].

PCDD/ PCDF	2,3,7,8- T4CDD	1,2,3,7,8- P5CDD	1,2,3,4,7,8- H6CDD	1,2,3,6,7,8- H6CDD	1,2,3,7,8,9- H6CDD	1,2,3,4,6,7,8- H7CDD	O8CDD	2,3,7,8- T4CDF	1,2,3,7,8- P5CDF	2,3,4,7,8- P5CDF	1,2,3,4,7,8- H6CDF	1,2,3,6,7,8- H6CDF	2,3,4,6,7,8- H6CDF	1,2,3,7,8,9- H6CDF	1,2,3,4,6,7,8- H7CDF	1,2,3,4,7,8,9- H7CDF	O8CDF	Sommatoria PCDD/PCDF	Sommatoria PCDD/PCDF WHO-TEQ	
SITO	pg/g s.s.	pg/g s.s.	pg/g s.s.	pg/g s.s.	pg/g s.s.	pg/g s.s.	pg/g s.s.	pg/g s.s.	pg/g s.s.	pg/g s.s.	pg/g s.s.	pg/g s.s.	pg/g s.s.	pg/g s.s.	pg/g s.s.	pg/g s.s.	pg/g s.s.	pg/g s.s.	pg/g s.s.	pgWHO-TEQ/g s.s.
SMB1	< 0,8	< 0,8	1,0	1,4	< 0,8	3,4	26,0	< 0,8	< 0,8	< 0,8	< 0,8	< 0,8	< 0,8	2,4	1,4	< 0,8	5,7	45,3	1,7	
SMB5	< 0,7	< 0,7	1,8	< 0,7	< 0,7	8,5	73,5	< 0,8	< 0,8	1,3	< 0,7	< 0,7	< 0,7	< 0,7	5,3	1,8	36,3	132,1	1,7	
SMB7	< 0,8	< 0,8	< 0,9	< 0,9	< 0,9	5,2	32,1	1,6	< 0,8	< 0,8	< 0,9	< 0,9	< 0,9	< 0,9	3,5	1,1	9,5	57,8	1,5	
SMB9	< 0,9	< 0,9	< 1,1	< 1,1	< 1,1	4,9	38,6	1,3	< 0,9	< 0,9	< 1,1	< 1,1	< 1,1	< 1,1	4,6	< 1,1	14,6	70,2	1,7	
SMB10	< 0,8	< 0,8	< 0,9	< 0,9	< 0,9	5,9	31,7	2,0	< 0,8	1,1	< 0,9	< 0,9	< 0,9	< 0,9	4,4	< 0,9	12,1	62,0	1,8	
SMB11	< 0,8	< 0,8	< 0,7	< 0,7	< 0,7	2,6	25,6	2,4	< 0,8	< 0,8	< 0,7	< 0,7	< 0,7	< 0,7	2,7	< 0,7	5,6	43,3	1,5	
SMB13	< 0,8	< 0,8	1,0	1,5	< 0,8	< 0,8	1,3	< 0,8	< 0,8	< 0,8	< 0,8	< 0,8	< 0,8	< 0,8	< 0,8	< 0,8	< 0,8	9,4	1,4	
SMB15	< 0,8	< 0,8	< 0,9	< 0,9	< 0,9	11,5	71,0	1,2	< 0,8	< 0,8	< 0,9	< 0,9	< 0,9	< 0,9	7,3	< 0,9	21,0	117,2	1,6	
SMB18	< 0,8	< 0,8	< 0,9	< 0,9	1,2	7,5	46,1	2,4	< 0,9	< 0,9	< 0,8	< 0,8	< 0,8	< 0,8	3,0	< 0,8	10,6	75,4	1,7	
SMB20	< 1,0	< 1,0	< 1,2	< 1,2	< 1,2	6,3	44,4	1,9	< 1,0	< 1,0	< 1,3	< 1,3	< 1,3	< 1,3	5,0	< 1,3	23,8	88,5	1,9	
SMB22	< 1,0	< 1,0	< 1,0	< 1,0	< 1,0	4,6	49,8	< 1,1	< 1,1	< 1,1	< 1,0	< 1,0	< 1,0	< 1,0	9,5	< 1,0	21,1	91,7	1,8	
SMB23	< 0,8	< 0,8	2,1	1,8	< 0,8	5,7	39,5	1,7	< 0,8	< 0,8	< 0,8	< 0,8	< 0,8	< 0,8	4,9	< 0,8	14,9	74,6	1,8	
SMB25	< 0,7	< 0,7	< 0,8	< 0,8	1,2	5,0	25,8	3,7	< 0,7	< 0,7	< 0,8	< 0,8	< 0,8	< 0,8	4,7	< 0,8	7,7	52,3	1,7	

Tab. 4.1: PCDD e PCDF rilevati nei campioni di suolo, calcolo delle sommatoria di tutti i congeneri e della sommatoria degli stessi espressa in Tossicità Equivalente (WHO-TEQ).

Allo scopo di ottenere una valutazione temporale delle variazioni di concentrazione delle *diossine* e dei *furani* nel periodo intercorrente fra l'indagine precedente e quella attuale, sono stati elaborati degli istogrammi che, per ognuna delle due modalità di espressione dei dati, dettagliano la concentrazione della sommatoria di PCDD e PCDF per ogni sito di campionamento, mettendo in rilievo il confronto fra i valori misurati nel 2008 (barre celesti) e quelli del 2012 (barre blu), **figure 4.1 e 4.2.**

Fig. 4.1

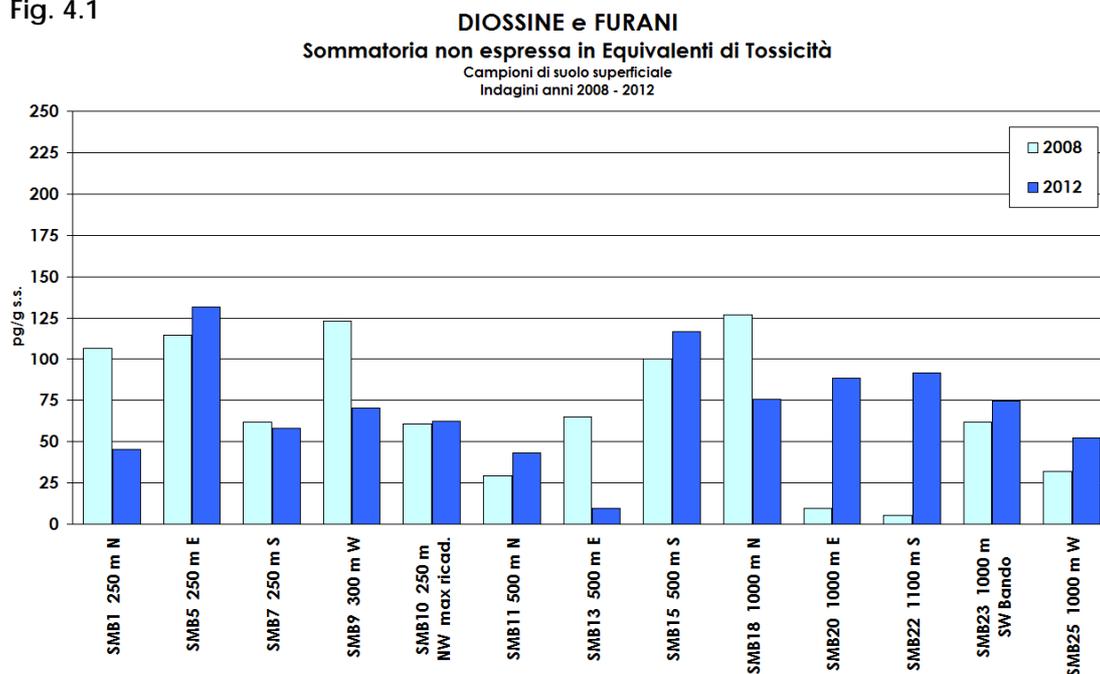
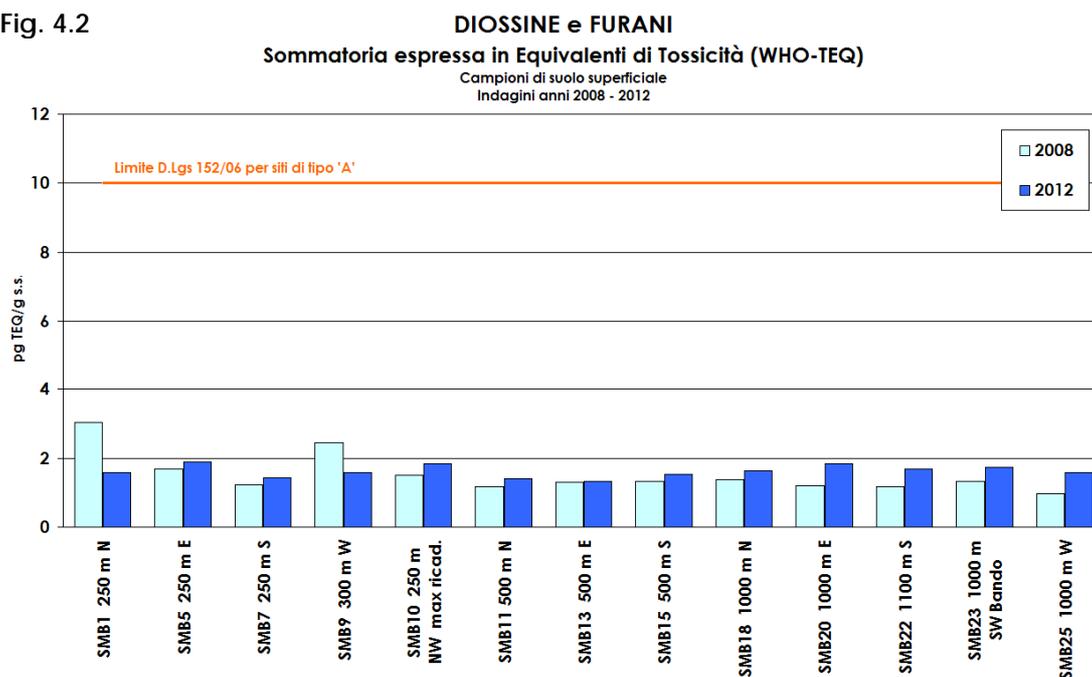


Fig. 4.2



A titolo di confronto sommario in **figura 4.2** è riportato anche il limite previsto dal D.Lgs 152/2006 per i siti tipo 'A' (uso verde pubblico, privato e residenziale) benché, come già detto in precedenza a proposito dei metalli, il raffronto con la normativa non è rigoroso, essendo tali concentrazioni riferite al suolo privo dello scheletro.

Osservando le due figure si rileva che:

- la sommatoria di PCDD e PCDF, anche espressa in termini di Tossicità Equivalenti (WHO-TEQ, ha dato valori alquanto contenuti e omogenei in ogni sito indagato con, rispettivamente, un massimo di 1,9 pg WHO-TEQ/g s.s. e un minimo di 1,4 pg WHO-TEQ/g s.s.;
- rispetto al confronto sommario con i limiti previsti dal D.Lgs 152/2006 si osserva che tutti i siti risultano ampiamente inferiori ai 10 pg TEQ/g s.s.;
- il confronto con i valori rilevati nel 2008 (complessivamente confrontabili con quelli attuali) indica tendenze diverse a seconda dei siti; sommariamente i siti più vicini al camino hanno dato valori leggermente inferiori a quelli della precedente indagine, mentre quelli più lontani leggermente superiori;
- la *2,3,7,8-tetraclorodibenzodiossina*, congenere di maggiore importanza tossicologica, non è stata rilevata in nessun campione;
- le concentrazioni dei congeneri *epta-* e *octacloro* sostituiti (H7CDD, H7CDF, O8CDD, O8CDF), risultano tendenzialmente maggiori in tutti i campioni; si tratta di composti meno tossici, le cui distribuzioni e abbondanza relativa nelle emissioni sono caratteristiche dello specifico processo che le ha originate.

A questo proposito è necessario ricordare che le *diossine* e i *furani* sono sottoprodotti indesiderati di reazioni chimiche, termiche (incompleta combustione di materiale organico in presenza di cloro), fotochimiche ed enzimatiche; pertanto le principali fonti di emissione sono riconducibili, oltre a sorgenti di combustione industriali che operano ad alta temperatura (incenerimento di rifiuti, oli combustibili, legno trattato, ecc.), anche a combustioni incontrollate e in difetto di ossigeno (incendi), ad attività domestiche di combustione, ad emissioni di veicoli a motore. Dopo l'emissione in atmosfera, questi microinquinanti possono inoltre essere trasportati per grandi distanze e, dopo successiva deposizione, possono trovarsi nell'acqua, nei suoli e nei sedimenti (ad esempio i congeneri *epta-* e *octacloro* sostituiti PCDD/PCDF sono presenti principalmente nel particolato attraverso meccanismi di deposizione secca e umida) [6].

E' interessante sottolineare come la conoscenza dei profili emissivi dei congeneri può fornire utili informazioni circa il contributo di una specifica fonte di combustione e quindi si può tentare di risalire al tipo di processo che ha portato alla loro formazione.

È probabile che i profili immissivi riscontrabili nel monitoraggio di qualità dell'aria non coincidano con quelli riscontrati in altre matrici, ad esempio suoli, a causa del comportamento e del trasporto dei congeneri rispetto alle fonti di origine; tuttavia, se la sorgente è prossima alla matrice d'indagine e i congeneri rilevati sono quelli più pesanti, quindi meno volatili, e più stabili nell'ambiente, è ragionevole confrontare le fonti di emissione sulla base dei differenti congeneri

emessi con i profili dei congeneri determinati nel suolo superficiale, tipica matrice di accumulo di queste sostanze (le diossine hanno un'emivita di 9-15 anni [7]), per individuare possibili relazioni tra la sorgente e la matrice suolo.

In **figura 4.3** vengono illustrati, in successione, i profili dei congeneri di *diossine* e *furani* riferiti a diverse fonti di emissione [8]. Si evidenzia che i profili emissivi riguardanti il traffico, sia esso a combustibile diesel o a benzina, sono costituiti principalmente dalla *octaclorodibenzodiossina* (O8CDD), il cui fattore di tossicità è basso ed è un congenere persistente nell'ambiente; tra i *furani* sono invece significativi l'*octaclorodibenzofurano* (O8CDF) e l'*eptaclorodibenzofurano* (1,2,3,4,6,7,8-H7CDF). I profili riguardanti l'incenerimento di rifiuti solidi urbani (RSU) e di legno industriale si distinguono dal traffico perché mostrano un profilo con un numero maggiore di *furani* e l'*eptaclorodibenzofurano* (1,2,3,4,6,7,8-H7CDF) è il congenere fra loro prevalente.

Per gli stessi composti si riportano in **figura 4.4** i profili rilevati al suolo nei siti posti nell'area a 250 m dal camino della Centrale e nel centro abitato di Bando.

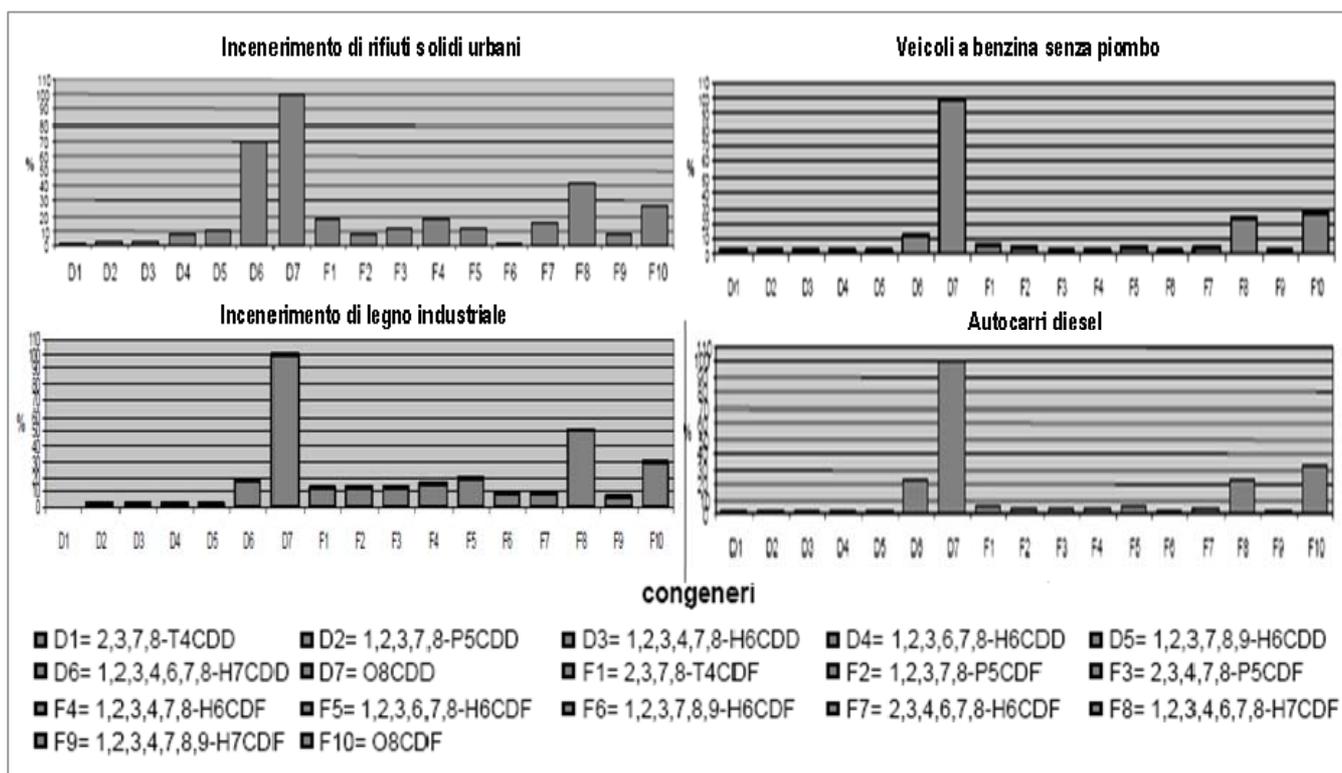


Fig. 4.3: profili dei congeneri di PCDD/PCDF, normalizzati rispetto al congenere predominante (100 %), rilevati in diverse tipologie di emissioni.

In analogia a quanto fatto con i metalli, è stata effettuata un' *analisi di correlazione* fra la somma dei valori analitici dei PCDD/PCDF (non espressa in TEQ) e i congeneri maggiormente rilevati con le caratteristiche dei suoli e la distanza dal camino della Centrale, **tabella 4.4**.

Variabile	Distanza	Sabbia	Limo	Argilla
Sommatoria PCDD/PCDF	0,10	0,01	-0,54	0,26
1,2,3,4,6,7,8-H7CDD	0,05	0,08	-0,69	0,28
O8CDD	0,06	-0,01	-0,59	0,31
1,2,3,4,6,7,8-H7CDF	0,38	0,35	-0,32	-0,11
O8CDF	0,06	-0,08	-0,42	0,27

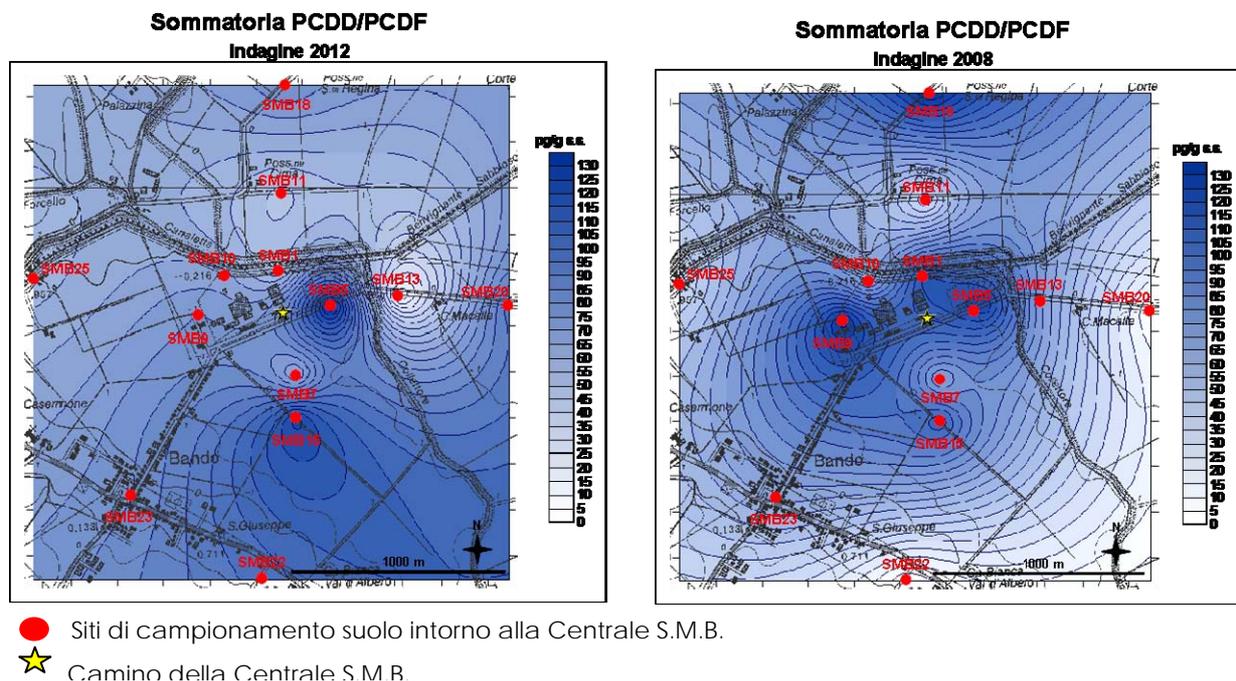
Tab. 4.4: coefficienti di correlazione 'r' tra la sommatoria dei congeneri PCDD/PCDF (non espressa in TEQ), alcuni congeneri e la tessitura dei suoli e la distanza dal camino (in rosso sono evidenziate le correlazioni significative a livello $p < 0,01$).

Non si riscontra nessuna correlazione statisticamente significativa fra la sommatoria di *diossine* e *furani* e la distanza dal camino della Centrale, nè fra i congeneri principali e la distanza. Tale risultato si differenzia da quanto emerso dall'indagine del 2008 dove si evidenziava una correlazione inversa della sommatoria dei congeneri con la distanza dal camino (cioè allontanandosi dalla sorgente erano minori le probabilità di ritrovare tali composti).

Altresì non esistono correlazioni significative tra i microinquinanti organici e le caratteristiche tessiturali del suolo, eccetto per il congener 1,2,3,4,6,7,8-H7CDD in cui si rileva una lieve correlazione inversa con la percentuale di limo.

Tale situazione emerge con evidenza anche dal confronto delle mappe ottenute mediante interpolazione statistica (con metodo *Kriging*) delle sommatorie di diossine e furani misurate nei vari siti in entrambe le indagini, **figura 4.5**.

Fig. 4.5



5. PCB (policlorobifenili)

Nella **tabella 5.1** (pagina seguente) sono riportati i valori dei *policlorobifenili* (PCB) e dei dodici PCB *dioxin-like* (celle a fondo rosa) ricercati. Le metodiche analitiche utilizzate dal laboratorio sono le stesse già utilizzate per la precedente indagine di Bando; le concentrazioni sono espresse in ng/g e si riferiscono alla sostanza secca, non comprensiva dello scheletro. Sono indicati tutti i valori analitici, inclusi quelli trovati inferiori ai limiti di quantificazione analitica (celle a fondo giallo).

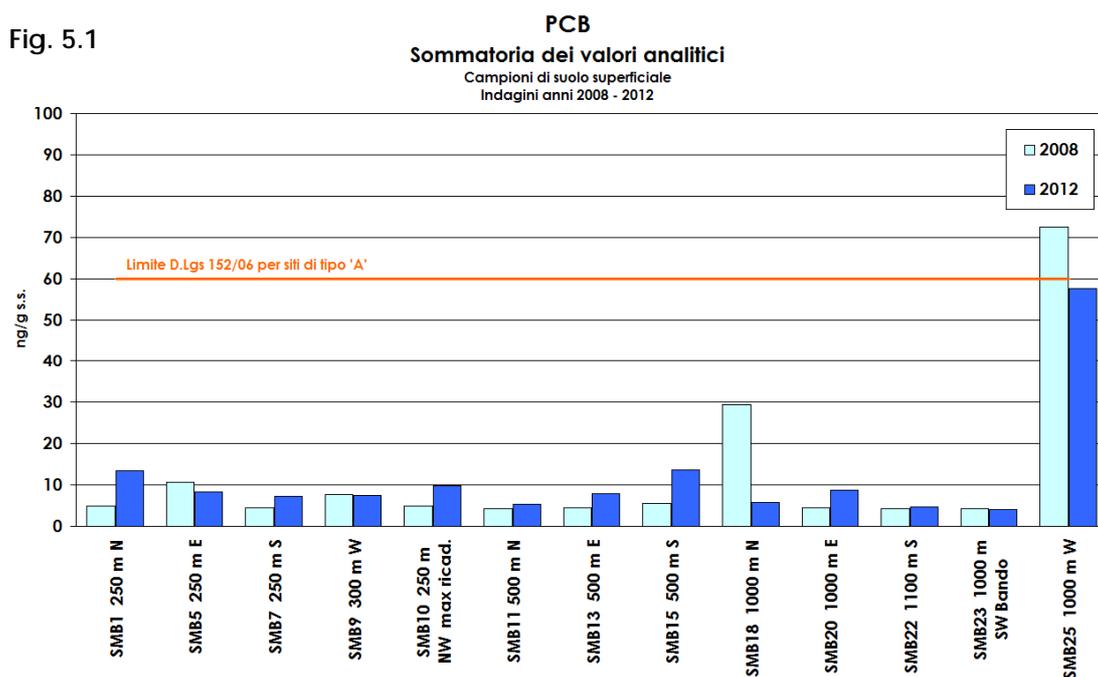
In ogni sito indagato, per il calcolo delle somme di tutti i congeneri si sono valorizzate le concentrazioni degli analiti inferiori al limite di quantificazione con valori pari alla metà del loro limite.

PCB	T4CB-81	T4CB-77	P5CB-123	P5CB-118	P5CB-114	P5CB-105	P5CB-126	H6CB-(167+128)	H6CB-156	H6CB-157	H6CB-169	H7CB-189	T3CB-(31+28)	T4CB-52	P5CB-95	P5CB-101	P5CB-99	P5CB-110	H6CB-151	H6CB-149	H6CB-146	H6CB-(153+168)	H6CB-138	H7CB-187	H7CB-183	H7CB-177	H7CB-(180+193)	H7CB-170	Sommatoria PCB
SITO	ng/g s.s.	ng/g s.s.	ng/g s.s.	ng/g s.s.	ng/g s.s.	ng/g s.s.	ng/g s.s.	ng/g s.s.	ng/g s.s.	ng/g s.s.	ng/g s.s.	ng/g s.s.	ng/g s.s.	ng/g s.s.	ng/g s.s.	ng/g s.s.	ng/g s.s.	ng/g s.s.	ng/g s.s.	ng/g s.s.	ng/g s.s.	ng/g s.s.							
SMB1	<0,01	0,04	<0,3	1,3	<0,3	0,6	<0,01	0,4	<0,3	<0,3	<0,01	<0,3	<0,3	<0,3	0,6	1,4	0,4	1,4	0,3	1,0	<0,3	1,5	1,1	0,3	<0,3	<0,3	0,7	0,4	13,4
SMB5	<0,01	0,04	<0,3	0,4	<0,3	<0,3	<0,01	<0,3	<0,3	<0,3	0,01	<0,3	0,4	<0,3	0,3	0,6	<0,3	0,6	<0,3	0,7	<0,3	1,0	0,3	0,4	<0,3	<0,3	0,8	0,4	8,2
SMB7	<0,01	0,02	<0,3	0,3	<0,3	<0,3	<0,01	<0,3	<0,3	<0,3	<0,01	<0,3	0,3	<0,3	<0,3	0,5	<0,3	0,5	<0,3	0,5	<0,3	0,8	0,5	0,3	<0,3	<0,3	0,7	0,3	7,3
SMB9	<0,01	0,05	<0,3	0,4	<0,3	<0,3	<0,01	<0,3	<0,3	<0,3	<0,01	<0,3	0,3	<0,3	<0,3	0,4	<0,3	0,4	<0,3	0,4	<0,3	0,9	0,8	0,3	<0,3	<0,3	0,6	0,3	7,4
SMB10	<0,01	0,03	<0,3	0,3	<0,3	<0,3	<0,01	<0,3	<0,3	<0,3	<0,01	<0,3	<0,3	<0,3	<0,3	0,6	<0,3	0,5	0,4	0,9	<0,3	1,5	0,7	0,6	<0,3	<0,3	1,2	0,5	9,8
SMB11	<0,01	0,02	<0,3	<0,3	<0,3	<0,3	<0,01	<0,3	<0,3	<0,3	<0,01	<0,3	<0,3	<0,3	<0,3	0,3	<0,3	0,3	<0,3	0,4	<0,3	0,5	0,3	<0,3	<0,3	<0,3	0,4	<0,3	5,4
SMB13	<0,01	<0,01	<0,3	0,3	<0,3	<0,3	<0,01	<0,3	<0,3	<0,3	0,01	<0,3	1,0	0,4	0,4	0,6	<0,3	0,4	<0,3	0,5	<0,3	0,6	0,4	0,3	<0,3	<0,3	0,5	<0,3	7,8
SMB15	<0,01	0,05	<0,3	0,5	<0,3	0,3	<0,01	0,4	<0,3	<0,3	<0,01	<0,3	0,3	<0,3	0,5	0,7	<0,3	1,0	0,3	1,1	0,3	1,4	1,4	0,7	0,3	0,3	1,7	0,9	13,7
SMB18	0,01	0,03	<0,3	<0,3	<0,3	<0,3	<0,01	<0,3	<0,3	<0,3	<0,01	<0,3	0,4	<0,3	0,3	0,5	<0,3	0,3	<0,3	0,4	<0,3	0,6	0,3	<0,3	<0,3	<0,3	0,3	<0,3	5,8
SMB20	<0,01	0,04	<0,3	<0,3	<0,3	<0,3	<0,01	<0,3	<0,3	<0,3	<0,01	<0,3	<0,3	<0,3	0,3	0,4	<0,3	0,5	0,3	0,7	<0,3	0,9	0,9	0,5	<0,3	<0,3	1,1	0,6	8,8
SMB22	<0,01	0,02	<0,3	<0,3	<0,3	<0,3	<0,01	<0,3	<0,3	<0,3	0,01	<0,3	0,3	<0,3	<0,3	<0,3	<0,3	<0,3	<0,3	<0,3	<0,3	0,4	0,3	<0,3	<0,3	<0,3	0,3	<0,3	4,6
SMB23	<0,01	0,04	<0,3	<0,3	<0,3	<0,3	<0,01	<0,3	<0,3	<0,3	0,01	<0,3	<0,3	<0,3	<0,3	<0,3	<0,3	<0,3	<0,3	<0,3	<0,3	0,3	<0,3	<0,3	<0,3	<0,3	<0,3	<0,3	4,1
SMB25	<0,01	0,08	<0,3	1,0	<0,3	0,4	<0,01	1,1	0,8	<0,3	<0,01	<0,3	0,3	<0,3	1,0	1,9	<0,3	1,3	2,0	6,0	1,4	9,0	4,2	4,6	2,1	2,6	10,6	6,0	57,7

Tab. 5.1: PCB rilevati nei campioni di suolo e calcolo della sommatoria di tutti i congeneri.

Allo scopo di ottenere una valutazione temporale delle variazioni di concentrazione dei policlorobifenili nel periodo intercorrente fra l'indagine precedente e quella attuale è stato elaborato l'istogramma che dettaglia la concentrazione della sommatoria di PCB per ogni sito di campionamento, mettendo in rilievo il confronto fra i valori misurati nel 2008 (barre celesti) e quelli del 2012 (barre blu), **figura 5.1**.

Poichè i limiti di rilevabilità strumentale di ciascun congenere sono risultati diversi nei due periodi d'indagine, per poter confrontare i due *set* di dati si sono riferiti tutti i valori al limite di quantificazione più elevato (0,3 ng/g s.s.).



Osservando la figura si rileva che la sommatoria di PCB ha dato valori alquanto contenuti e abbastanza omogenei in tutti i siti, ad eccezione del sito SMB25 posto 1000 m a ovest del camino della Centrale. Per tutti i siti indagati le concentrazioni complessive risultano molto inferiori al valore soglia normato per siti di tipo 'A', pari a 60 ng/g s.s., ad eccezione del sito SMB25, che nel 2012 ha fatto rilevare valori prossimi al limite del D.Lgs 152/2006, mentre nel 2008 il valore era un po' superiore (si ricorda che, come già detto in precedenza a proposito degli altri parametri, il raffronto con la normativa non è rigoroso, poichè le concentrazioni qui riportate sono riferite al suolo privo dello scheletro).

Per il sito SMB25 si ipotizza, analogamente al 2008, una micro-contaminazione puntuale, piuttosto che un legame con la Centrale, vista l'assenza di relazione fra le concentrazioni e la distanza dal camino.

Per quanto concerne le concentrazioni dei composti denominati PCB *dioxin-like*, che possiedono proprietà tossicologiche simili alle *diossine* e ai *furani*, non si è ritenuto necessario calcolare in termini quantitativi la loro tossicità espressa come Tossicità Equivalente, in quanto la

quasi totalità dei congeneri è risulta inferiore al limite di rilevabilità strumentale e le concentrazioni complessive sono state molto modeste.

Altre elaborazioni con tecniche multivariate non sono state prese in considerazione poichè la presenza di numerosi valori inferiori al limite di quantificazione produrrebbe un risultato statisticamente poco significativo.

Per i composti con concentrazioni inferiori al limite di quantificazione è stato considerato, ai fini della sommatoria, il valore pari alla metà del limite.

Nella **figura 6.2** è riportato per confronto il valore soglia normato per siti di tipo 'A' (uso verde pubblico, privato e residenziale) che per il *benzo(a)pirene* è pari a 100 ng/g s.s.. In **figura 6.1** non è stato evidenziato il limite normato per la sommatoria degli IPA essendo molto superiore al fondo scala (10×10^3 ng/g s.s. per siti di tipo 'A').

Fig. 6.1 **Sommatoria IPA ai sensi del D.Lgs 152/06**
Campioni di suolo superficiale
Indagini anni 2008 - 2012

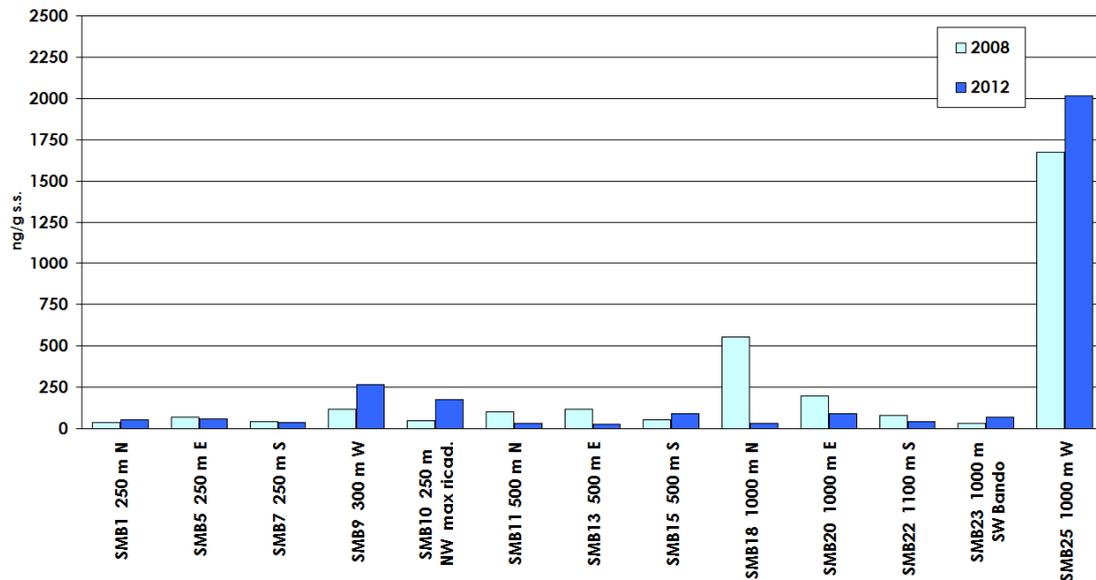
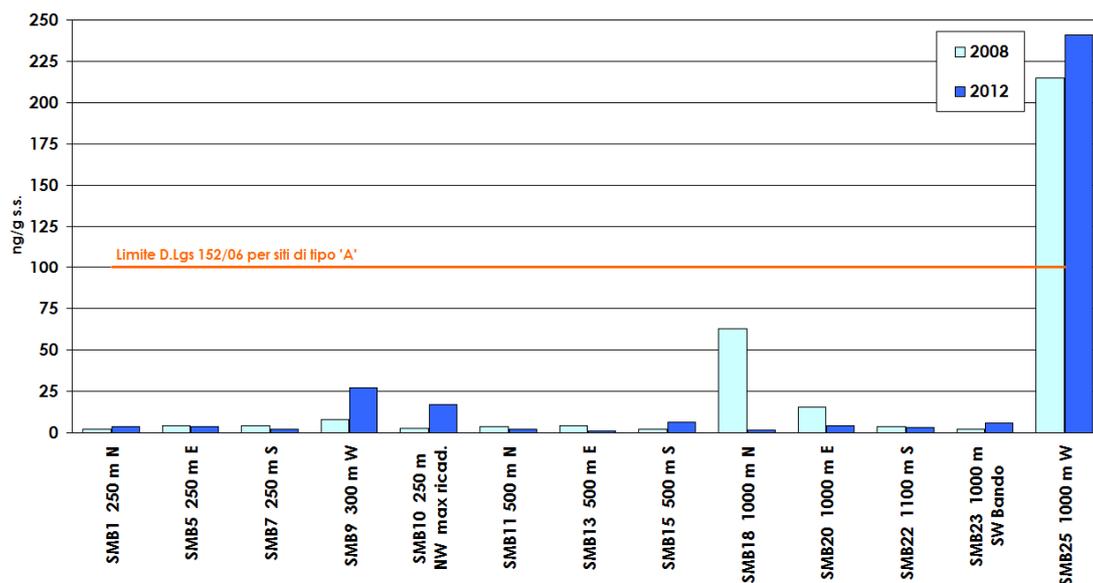


Fig. 6.2 **Benzo(a)pirene**
Campioni di suolo superficiale
Indagini anni 2008 - 2012



In generale dalle elaborazioni grafiche emerge che il comportamento del *benzo(a)pirene* è del tutto simile a quello della sommatoria complessiva degli IPA normati.

I valori sono per tutti i siti alquanto contenuti e abbastanza omogenei ad eccezione del sito SMB25 posto 1000 m a ovest del camino della Centrale (così come era stato rilevato anche per i PCB).

Lievi variazioni, non significative, si osservano nei punti SMB9 (300 m ovest dal camino) e SMB10 (250 m nord-ovest dal camino), nei quali si riscontra per il 2102 un leggero aumento rispetto al 2008, e nel punto SMB18 in cui si evidenzia una diminuzione.

Relativamente al confronto del *benzo(a)pirene* con il valore soglia normato per siti di tipo 'A', pur prendendo in considerazione lo scheletro rilevato nel campione e il calcolo dell'incertezza analitica, si evidenzia un superamento di tale limite per il sito SMB25.

Analogamente avviene per *Indeno(1,2,3c,d)pirene* e *Benzo(g,h,i)perilene* ma non per la sommatoria degli IPA (vedi **tabella 6.2**).

CSC D.Lgs 152/06 SITO A: ad uso verde pubblico, privato e residenziale (ng/g s.s.)		5000	500	5000	500	500	100	100	100	100	100	100	100	10000	
CSC D.Lgs 152/06 SITO B: ad uso commerciale e industriale (ng/g s.s.)		50000	10000	50000	10000	10000	10000	5000	10000	10000	10000	10000	10000	100000	
IPA		Pirene	Benzo(a)antracene	Crizene	Benzo(b)fluorantene	Benzo(k)fluorantene	Benzo(a)pirene	Indeno(1,2,3,c,d)pirene	Dibenzo(ac)anthracene	Benzo(g,h,i)perilene	Dibenzo(a,b)pirene	Dibenzo(a,e)pirene	Dibenzo(a,f)pirene	Dibenzo(a,h)pirene	Sommatoria IPA
SITO	TIPOLOGIA SITO	ng/g s.s.	ng/g s.s.	ng/g s.s.	ng/g s.s.	ng/g s.s.	ng/g s.s.	ng/g s.s.	ng/g s.s.	ng/g s.s.	ng/g s.s.	ng/g s.s.	ng/g s.s.	ng/g s.s.	ng/g s.s.
SMB1	B	14,1	6,0	5,4	8,8	2,6	3,7	5,8	1,4	5,7	1,4	0,7	< 0,1	< 0,1	55,7
SMB5	B	14,1	6,2	5,7	9,3	3,0	3,6	6,2	1,8	5,4	0,8	0,6	< 0,1	< 0,1	56,8
SMB7	A	9,0	3,7	3,1	5,4	1,8	2,0	3,7	0,9	3,2	1,2	0,5	< 0,1	< 0,1	34,6
SMB9	B	35,1	26,8	21,5	43,7	15,6	27,0	41,5	11,2	31,6	4,7	6,6	2,2	< 0,1	267,6
SMB10	A	36,9	24	16,2	26,4	9,8	16,9	23,3	4,7	15,7	1,8	1,5	< 0,1	< 0,1	177,3
SMB11	A	10,1	4,5	2,2	4,0	1,6	1,9	3,1	0,7	2,3	0,6	< 0,1	< 0,1	< 0,1	31,2
SMB13	A	8,3	3,2	2,1	3,7	1,1	1,0	2,4	< 0,1	2,0	0,8	0,2	< 0,1	< 0,1	25,0
SMB15	A	17,3	9,3	8,9	15,2	4,8	6,6	13,5	3,2	9,4	1,4	1,1	< 0,1	< 0,1	90,8
SMB18	A	7,6	2,2	2,8	5,3	1,0	1,6	3,5	2,4	4,1	1,1	0,9	< 0,1	< 0,1	32,6
SMB20	A	13,6	5,3	6,3	12,8	4,0	4,3	14,9	1,9	20,2	2,8	1,8	< 0,1	0,1	88,1
SMB22	A	9,8	5,3	3,2	6,2	2,3	3,4	5,6	1,4	4,0	1,3	0,5	< 0,1	< 0,1	43,1
SMB23	A	14,4	9,2	6,2	10,8	3,8	5,7	9,3	1,6	8,2	1,4	0,7	< 0,1	< 0,1	71,4
SMB25	A	318,2	275,3	166,3	286,9	101,8	241,1	266,5	54,5	184,4	34,9	35,9	48,1	< 0,1	2014,0

Tab. 6.2: confronto fra gli IPA rilevati e i limiti del D.Lgs 152/2006 (in rosso sono evidenziati i valori che superano il limite normato).

La presenza di questi microinquinanti rilevati in un singolo sito, ubicato a 1 Km di distanza dal camino della Centrale e non in siti più prossimi ad essa, non sembra attribuibile alla combustione da biomassa, ma piuttosto ad una possibile micro-contaminazione puntuale dovuta alla combustione di sorgenti mobili, come mezzi pesanti e diesel, vista l'apprezzabile vicinanza del sito di campionamento sia ad una strada che ad un'area in cui vengono utilizzati mezzi agricoli.

Tale ipotesi è supportata sia dai risultati ottenuti da un campionamento supplementare effettuato a una distanza di circa 400 m più a ovest del SMB25 (vedi **figura 6.3**, sito SMB27), le cui

concentrazioni sono risultate estremamente contenute, che dall'analisi dei singoli campioni che hanno costituito il campione medio-composito SMB25 (vedi **figura 6.3**, punti SMB25 A/B/C/D). Questi infatti hanno fatto registrare concentrazioni molto diverse fra loro benché relative a campioni raccolti in un'area estremamente ridotta e tale comportamento risulta un tipico indice dell' *effetto pepita*, caratteristico di una sorgente confinata e prossima all' area.



Fig. 6.3: ubicazione dei campioni supplementari.

Per approfondire il comportamento del *benzo(a)pirene* e della sommatoria degli IPA normati è stata effettuata un' *analisi di correlazione* fra la loro concentrazione, la distanza dal camino della Centrale e la tessitura del suolo, escludendo il campione anomalo SMB25 (**tabella 6.3**).

	Distanza	Sabbia	Limo	Argilla
Variabile				
Sommatoria IPA (D.Lgs 152/06)	-0,31	0,44	-0,26	-0,21
Benzo(a)pirene	-0,34	0,44	-0,20	-0,23

Tab. 6.3: coefficienti di correlazione 'r' tra la sommatoria IPA (secondo D.Lgs 152/2006), il benzo(a)pirene e la distanza dal camino, la tessitura dei suoli.

Non si riscontra nessuna correlazione statisticamente significativa né fra la concentrazione dei composti organici e la distanza dal camino della Centrale, né fra la concentrazione e la tessitura del suolo.

7. Conclusioni

Al pari del precedente studio, effettuato nel 2008, l'indagine svolta nel mese di luglio 2012 ha monitorato la presenza di microinquinanti organici e inorganici nel suolo (metalli, diossine e furani, policlorobifenili, idrocarburi policiclici aromatici), osservandone le variazioni spaziali e temporali e ricercando eventuali relazioni con la sorgente emissiva convogliata della Centrale, in presenza di fattori confondenti.

Lo studio, che si è differenziato da quello del 2008 solo per la riduzione del numero di siti ai 13 risultati più significativi, ha interessato un'area di 1 Km di raggio nell'intorno del camino dell'impianto, individuata sulla base delle simulazioni modellistiche svolte in precedenza.

Dei campioni, del tipo *medio-composito*, è stata determinata anche la tessitura, secondo uno schema maturato nel corso di indagini analoghe svolte da questa Agenzia nel territorio provinciale.

Il quadro che si ottiene dall'indagine condotta può essere sintetizzato come segue.

- I valori dei **metalli** riscontrati nell'area di studio sono in linea con quanto già osservato nelle precedenti indagini: per la maggior parte di essi, le concentrazioni rilevate nei suoli superficiali hanno una forte relazione con la tessitura del suolo, in particolare con la componente granulometrica più fine. Nello specifico, *arsenico*, *cobalto*, *cromo totale*, *nicel* e *vanadio* presentano una correlazione significativa con la percentuale di argilla, ben visibile anche nelle mappe di isoconcentrazione. Questo conferma ulteriormente quanto già emerso nell'indagine del 2008 e rafforza l'ipotesi che vede la concentrazione di questi elementi fondamentalmente riconducibile al contenuto geochimico naturale dei suoli del territorio indagato. Non si rilevano invece correlazioni tra i metalli, la sommatoria di *diossine* e *furani* e la sommatoria degli *IPA*. Non si rileva neppure una relazione significativa tra il camino della Centrale e le concentrazioni rilevate per ogni metallo, poiché i valori delle concentrazioni non correlano con la distanza dalla sorgente emissiva.

Complessivamente non si apprezzano variazioni significative tra i diversi siti investigati, in particolare fra l'area più prossima all'impianto e quelle più distanti. Le concentrazioni dei metalli osservate nel 2012 risultano, in generale, contenute e, considerando l'incidenza dei valori di fondo, l'inclusione dello scheletro e l'incertezza analitica, sono risultate tutte conformi al D.Lgs 152/2006, Rispetto all'indagine del 2008, i valori recenti risultano complessivamente confrontabili.

- Per ciò che concerne le **diossine** e **furani** (PCDD/PCDF), la loro sommatoria, anche espressa in termini di Tossicità Equivalenti (WHO-TEQ), ha dato valori alquanto contenuti e omogenei in ogni sito indagato, ampiamente inferiori ai limiti previsti dal D.Lgs 152/2006.

Il confronto con i valori rilevati nel 2008 (complessivamente confrontabili con quelli attuali) indica tendenze diverse a seconda dei siti: sommariamente i siti più vicini al camino hanno dato valori leggermente inferiori a quelli della precedente indagine, mentre quelli più lontani leggermente superiori. Tale aspetto è in linea con il fatto che, diversamente da quanto rilevato nel

2008, nella presente indagine non si è riscontrata nessuna correlazione statisticamente significativa fra la sommatoria di *diossine* e *furani* e la distanza dal camino della Centrale, nè fra la stessa e i principali congeneri.

La 2,3,7,8-tetraclorodibenzodiossina, congenere di maggiore importanza tossicologica, non è stata rilevata in nessun campione, mentre sono risultati più abbondanti i congeneri meno tossici *epta-* e soprattutto *octacloro* sostituiti (H7CDD, H7CDF, O8CDD, O8CDF), compatibili con un inquinamento diffuso da traffico.

- I **policlorobifenili** (PCB) hanno dato valori alquanto contenuti e abbastanza omogenei in tutti i siti ad eccezione di uno (SMB25), per il quale gli approfondimenti effettuati confermano trattarsi di una micro-contaminazione puntuale. Le concentrazioni complessive sono inferiori al valore soglia normato dal D.Lgs 152/2006 per siti di tipo 'A' e si è rilevata l'assenza di relazione statistica fra le concentrazioni e la distanza dal camino.

Per quanto concerne le concentrazioni dei composti denominati PCB *dioxin-like*, che possiedono proprietà tossicologiche simili alle *diossine* e ai *furani*, la quasi totalità dei congeneri è risultata inferiore al limite di rilevabilità strumentale e le concentrazioni complessive sono state molto modeste.

- Riguardo agli **idrocarburi policiclici aromatici** (IPA) sia i valori della sommatoria che quelli del *benzo(a)pirene* sono per tutti i siti alquanto contenuti, abbastanza omogenei e inferiori ai limiti previsti dal D.Lgs 152/2006, ad eccezione del sito SMB25 (così come era stato rilevato anche per i PCB).

Non si riscontra nessuna correlazione statisticamente significativa fra la concentrazione dei composti organici e la distanza dal camino della Centrale.

Complessivamente l'indagine del 2012 non ha rilevato criticità ambientali nell'area indagata e, diversamente dalle misure del 2008, non si è trovata alcuna relazione fra la concentrazione degli inquinanti misurati e la distanza dal camino della Centrale.

Bibliografia

- [1] US Department of Agriculture - NRCS. *Soil Taxonomy*.
- [2] Regione Emilia-Romagna, Servizio Geologico Sismico e dei Suoli, 2010. *Carta pedogeochemica del Foglio 181 prototipo a scala 1:50.000 (2006)*.
<http://ambiente.regione.emilia-romagna.it/geologia/temi/metalli-pesanti/carta-pedogeochemica-del-foglio-181-prototipo-a-scala-1-50.000-2006>
- [3] Regione Emilia-Romagna, Servizio Geologico Sismico e dei Suoli, 2010. *Note illustrative della Carta pedogeochemica della pianura emiliana (2010)*.
<http://ambiente.regione.emilia-romagna.it/geologia/temi/metalli-pesanti/la-carta-pedogeochemica-della-pianura-emiliana-2010>
- [4] Regione Emilia-Romagna, Servizio Geologico Sismico e dei Suoli, 2011. *Note illustrative della Carta pedogeochemica di Cr, Ni, Zn, Pb, Cu della pianura emiliano-romagnola a scala 1:250.000 (2011)*.
<http://ambiente.regione.emilia-romagna.it/geologia/temi/metalli-pesanti/la-carta-pedogeochemica-di-cr-ni-zn-pb-cu-della-pianura-emiliano-romagnola-a-scala-1-250.000-2011>
- [5] Van den Berg et al. (2006). *The 2005 World Health Organization Reevaluation of Human and Mammalian Toxic Equivalency Factors for Dioxins and Dioxin-Like Compounds*. Toxicological Sciences 93(2). Pages 223-241.
- [6] Turci et al. (2009). 4. *PCDD: policlorodibenzo-p-diossine. Interferenti endocrini - Schede monografiche*. G Ital Med Lav Erg 2009; 31:4, 325-370.
- [7] APAT (2006). *Diossine Furani e PCB*.
- [8] Istituto Superiore di Sanità (2006). *Linee guida per la prevenzione della contaminazione da PCDD e PCDF e da sostanze diossina-simili in azienda agricola*. Rapporti ISTISAN 06/5.
- [9] Park et. al (1990). *Fate of polycyclic aromatic hydrocarbon compounds in two soil type: Influence of volatilization, abiotic loss and biological activity*. Environ. Toxicol. Chem., 9, 187-195.