


# RAPPORTI TECNICI

AREA GEOLOGIA, SUOLI E SISMICA

2023



ACQUISIZIONE  
DI UN QUADRO  
CONOSCITIVO DEI  
LIVELLI DI FONDO DI  
ALCUNE MOLECOLE  
ORGANICHE NEI  
SUOLI DELLA  
PIANURA EMILIANO-  
ROMAGNOLA

**A cura di:**

**Nazaria Marchi** – Area Geologia, Suoli e Sismica. Settore Difesa del Territorio – Regione Emilia-Romagna

**Alessandra Aprea** – Area Geologia, Suoli e Sismica. Settore Difesa del Territorio – Regione Emilia-Romagna

**Con il contributo di:**

**Giacomo Zaccanti** – Arpae, Direzione Tecnica - Servizio Osservatorio Energia Rifiuti e Siti Contaminati. Emilia-Romagna

**Rosalia Costantino** – Arpae, Direzione Tecnica - Servizio Osservatorio Energia Rifiuti e Siti Contaminati

**Annamaria Benedetti** – Arpae, Direzione Tecnica - Servizio Osservatorio Energia Rifiuti e Siti Contaminati

Si ringrazia per la collaborazione il **Laboratorio analisi multisito ARPAE di Ravenna**

**In copertina:**

**foto di F. Staffilani: Stazione rurale di monitoraggio di qualità dell'aria di San Pietro Capofiume (BO)**

**Immagine coordinata:**

**Simonetta Scappini** – Area Geologia, Suoli e Sismica. Settore Difesa del Territorio – Regione Emilia-Romagna

Il presente documento è rilasciato secondo i termini della licenza Creative Commons 4.0 Attribution (Attribuzione). I contenuti (salvo marchi, segni distintivi o altro diversamente specificato) possono essere riprodotti, distribuiti, comunicati, esposti, rappresentati e modificati rispettando la seguente condizione: citazione della fonte ("Regione Emilia-Romagna") e il titolo del documento.

Una sintesi della licenza si trova alla pagina <https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/deed.it>

Per eventuali aggregazioni o rielaborazioni dei contenuti finalizzate alla realizzazione di prodotti diversi dall'originale, pur permanendo l'obbligo di citazione della fonte, si declina ogni responsabilità



**Direzione Generale cura del territorio e dell'ambiente**

**Servizio Geologico, Sismico e dei Suoli**

**Viale della Fiera 8, 40127 Bologna**

**telefono: 051 5274792**

**fax: 051 5274208**

**e-mail: [segrgeol@regione.emilia-romagna.it](mailto:segrgeol@regione.emilia-romagna.it)**

**PEC: [segrgeol@postacert.regione.emilia-romagna.it](mailto:segrgeol@postacert.regione.emilia-romagna.it)**

**Sito web: <http://ambiente.regione.emilia-romagna.it/geologia/cosa-fa-la-regione-2>**

# INDICE

<b>1</b>	<b>SCOPO DEL LAVORO</b>	<b>5</b>
<b>2</b>	<b>INTRODUZIONE</b>	<b>5</b>
<b>3</b>	<b>QUADRO NORMATIVO</b>	<b>6</b>
<b>4</b>	<b>GENERALITÀ SUI MICROINQUINANTI ORGANICI</b>	<b>6</b>
4.1	Diossine e Furani	6
4.2	Valutazione dell'esposizione alle diossine	8
4.3	Policlorobifenili (PCB)	9
4.4	Idrocarburi Policiclici Aromatici (IPA)	10
<b>5</b>	<b>MATERIALI E METODI</b>	<b>13</b>
5.1	Modalità di campionamento	15
5.2	Metodi analitici	16
5.3	Concentrazioni Soglia di Contaminazione	16
<b>6</b>	<b>ANALISI DEI DATI</b>	<b>17</b>
6.1	Dataset e organizzazione dati	19
6.2	Metodo di analisi	20
6.3	Analisi correlazioni indicatori principali	20
6.3.1	Statistica di base	20
6.3.2	Analisi di Correlazione	23
6.3.3	Modellizzazione	30
6.4	Identificazione Fingerprint Diossine	33
6.4.1	Subset dei dati per analisi Diossine	33
6.4.2	Analisi valori assoluti Diossine	34
6.4.3	Analisi Valori Relativi attraverso calcolo dei dati percentuali	35
6.5	Confronto con Profili tipici di Congeneri	44
6.5.1	Conclusioni	47
<b>7</b>	<b>BIBLIOGRAFIA</b>	<b>48</b>



## 1 SCOPO DEL LAVORO

Il progetto “Acquisizione di un quadro conoscitivo dei livelli di fondo di alcune molecole organiche nei suoli della pianura emiliano-romagnola” è nato nel 2017 con lo scopo di identificare valori di riferimento dei microinquinanti organici nei suoli agricoli, legati a fonti diffuse (ISO19258:2018, 2018) ovvero:

- deposizione atmosferica;
- spandimento di fanghi, compost e altri ammendanti organici;
- spandimento di sedimenti provenienti da esondazioni o da ricavatura dei corsi d’acqua;

I suoli agricoli rappresentano un insieme particolarmente “integro” e possono consentire la definizione di valori di riferimento rispetto ai quali poter confrontare situazioni sottoposte a maggior impatto (suoli urbani, zone industriali, aree nei pressi di inceneritori e/o cementifici, ecc.) in ottemperanza alla normativa nazionale (Decreto Legislativo n. 152/2006 così come modificato dal DM 46/19).

## 2 INTRODUZIONE

Si cita un passaggio dal documento (ARPAV, 2016) (modificato): *“Negli ultimi decenni lo sviluppo delle attività industriali ha aumentato il rischio di immissione di molecole organiche inquinanti nell’ambiente ed in particolare nel suolo. Nel suolo gli inquinanti organici non presentano mobilità significativa in quanto sono generalmente adsorbiti dal carbonio organico; una volta adsorbiti rimangono relativamente immobilizzati e, a causa delle basse solubilità in acqua, non mostrano tendenze alla migrazione in profondità.”*

In Emilia-Romagna i suoli, soggetti ad intensa attività antropica soprattutto nelle aree più fertili della regione, presentano criticità principalmente rispetto ai temi del consumo o perdita irreversibile e dell’inquinamento locale e diffuso.

Riguardo a quest’ultimo, a partire dal 2005 l’attenzione si è primariamente rivolta ad acquisire conoscenze sul contenuto di metalli e metalloidi in modo da fornire un quadro di riferimento per la gestione agricola e ambientale dei suoli (spandimento fanghi, liquami, bonifica siti inquinati, ecc.) in ottemperanza alla normativa nazionale (Decreto Legislativo 99/1992 così come modificato dalla Legge 130/18, Decreto Legislativo 152/2006 così come modificato dal DM 46/19) e regionale (DGR. 2773/2004 e s.m.).

Nella seconda metà del 2014, in accordo e collaborazione con ARPAE- Direzione Tecnica, è stato avviato questo progetto teso a implementare le conoscenze sulla qualità dei suoli della pianura regionale, con specifico riferimento al contenuto in molecole organiche (diossine, furani, IPA, PCB) nei suoli. La raccolta dei dati acquisiti da ARPAE nel periodo 2009-2014 nel corso della sua attività istituzionale è la base dati su cui si fonda il progetto di “Acquisizione di un quadro conoscitivo dei livelli di fondo di alcune molecole organiche nei suoli della pianura emiliano-romagnola”.

### 3 QUADRO NORMATIVO

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

Per quanto riguarda i suoli agricoli le CSC sono contenute nell'Allegato 2 del Decreto Ministeriale n.46/2019 "Regolamento relativo agli interventi di bonifica, di ripristino ambientale e di messa in sicurezza, d'emergenza, operativa e permanente, delle aree destinate alla produzione agricola e all'allevamento, ai sensi dell'articolo 241 del decreto legislativo 3 aprile 2006, n. 152. (19G00052) (GU Serie Generale n.132 del 07-06-2019)".

### 4 GENERALITÀ SUI MICROINQUINANTI ORGANICI

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

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

Tali inquinanti organici sono immessi nell'ambiente da numerose sorgenti, presentano una certa mobilità tra le diverse matrici ambientali, hanno una struttura chimica stabile ed una considerevole vita media. Possono determinare un inquinamento persistente, pressoché ubiquitario ed accumularsi in occasione di eventi particolari (ARPAV, 2016).

#### 4.1 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).

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 2).

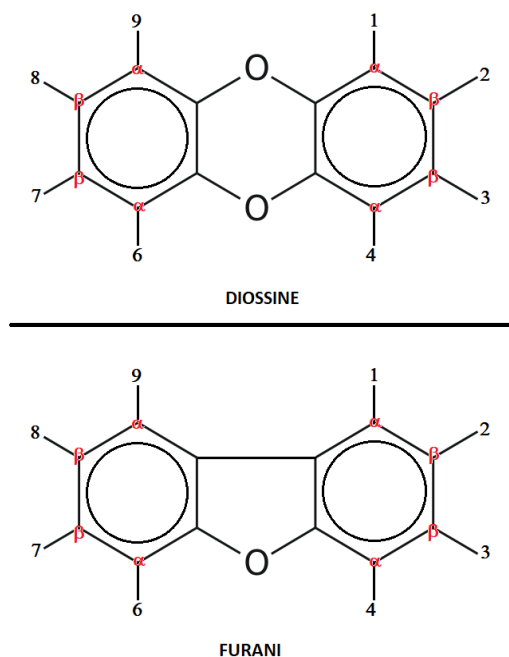


Figura 1. Formula di struttura delle diossine e dei furani

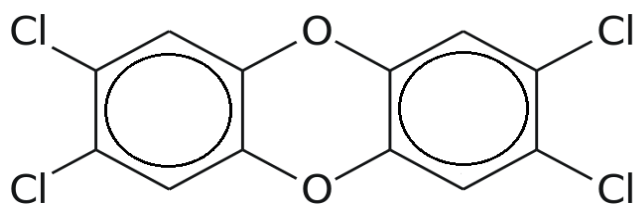


Figura 2. - Formula di struttura della 2,3,7,8-TCDD

Viceversa, la diossina con maggior grado di clorurazione ossia la ottaclorodibenzo-pdiossina (OCDD), presenta una tossicità bassa, comparata con quella degli altri congeneri, e gli atomi di cloro occupano tutte le posizioni Figura 3.

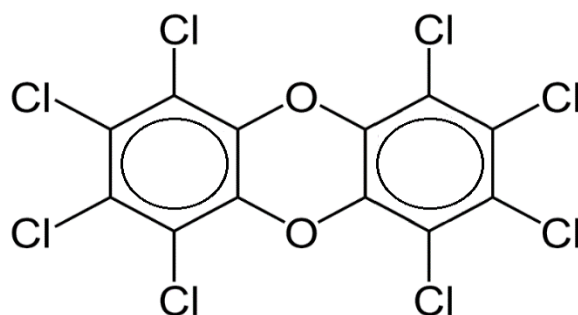


Figura 3. Formula di struttura della ottaclorodibenzo-p-diossina (OCDD)

Nel suolo si legano alla frazione organica presente e, una volta adsorbite (ovvero "legate" e concentrate su una superficie, rappresentata, ad esempio, dalla fase solida del suolo), rimangono relativamente immobili: a causa della loro insolubilità in acqua non tendono a migrare in profondità. Pur essendo scarsamente idrosolubili, trovano nell'acqua un'ottima via di diffusione una volta adsorbite sulle particelle minerali ed organiche presenti in sospensione. Le caratteristiche chimico-fisiche sopra richiamate, fanno diventare tali sostanze facilmente trasportabili dalle correnti atmosferiche, e, in misura minore, dai fiumi e dalle correnti marine, rendendo così possibile la contaminazione di luoghi lontani dalle sorgenti di emissione.

## 4.2 Valutazione dell'esposizione alle diossine

Il meccanismo primario di ingresso delle diossine e dei PCB nella catena alimentare terrestre è la deposizione atmosferica sui vegetali e sulla superficie dei suoli, con conseguente ingestione da parte degli animali zootecnici di foraggi e di suolo contaminati, soprattutto al pascolo (Fries, 1995). Gli animali accumulano tali sostanze nel tessuto adiposo dell'organismo rendendole disponibili al consumo umano attraverso i prodotti quali latte e carne (Committee on the Implications of Dioxin in the Food Supply, 2003).

L'esposizione ambientale può interessare ampie fasce della popolazione e può avvenire, per lo più, attraverso l'alimentazione con cibo contaminato, anche se vi possono essere altre vie di esposizione quali l'inalazione di polvere o il contatto. Recenti studi hanno stimato che circa il 95% dell'esposizione alle diossine avviene attraverso cibi contaminati e, in particolare, di grassi animali.

Generalmente le diossine non vengono rilevate nelle diverse matrici come singoli composti, ma come miscele complesse dei diversi congeneri che non sono tossici alla stessa maniera. Per riuscire a esprimere la tossicità dei singoli congeneri, è stato introdotto il concetto di fattore di tossicità equivalente (TEF\*).

Il rischio per l'essere umano derivante dall'esposizione a PCDD e PCDF viene valutato sulla base della loro concentrazione totale espressa in equivalenti di 2,3,7,8-TCDD (TEQ), calcolati moltiplicando la concentrazione analitica di ciascun congenere per il corrispondente fattore di tossicità equivalente (TE) (Tabella 1).

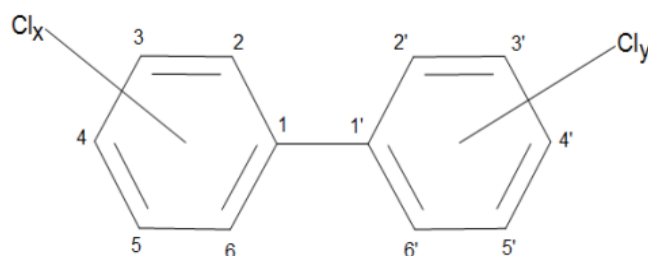
Nome esteso	Abbreviazione	Classe composto	NATO I-TE 1988c	WHO-TEQ 1988d	WHO-TEQ 2005
2,3,7,8-TetraCDD	D4	PCDD	1	1	1
1,2,3,7,8-PentaCDD	D5	PCDD	0.5	1	1
1,2,3,4,7,8-HexaCDD	D6a	PCDD	0.1	0.1	0.1
1,2,3,6,7,8-HexaCDD	D6b	PCDD	0.1	0.1	0.1
1,2,3,7,8,9-HexaCDD	D6c	PCDD	0.1	0.1	0.1
1,2,3,4,6,7,8-HeptaCDD	D7	PCDD	0.01	0.01	0.01
OctaCDD	D8	PCDD	0.001	0.0001	0.0003
2,3,7,8-TetraCDF	F4	PCDF	0.1	0.1	0.1
1,2,3,7,8-PentaCDF	F5a	PCDF	0.05	0.05	0.03
2,3,4,7,8-PentaCDF	F5b	PCDF	0.5	0.5	0.3
1,2,3,4,7,8-HexaCDF	F6a	PCDF	0.1	0.1	0.1
1,2,3,6,7,8-HexaCDF	F6b	PCDF	0.1	0.1	0.1
1,2,3,7,8,9-HexaCDF	F6c	PCDF	0.1	0.1	0.1
2,3,4,6,7,8-HexaCDF	F6d	PCDF	0.1	0.1	0.1
1,2,3,4,6,7,8-HeptaCDF	F7a	PCDF	0.01	0.01	0.01
1,2,3,4,7,8,9-HeptaCDF	F7b	PCDF	0.01	0.01	0.01
OctaCDF	F8	PCDF	0.001	0.0001	0.0003

Tabella 1. Fattori di tossicità equivalente (TE) per i congeneri di diossine, furani secondo gli schemi ponderali NATO e WHO



### 4.3 Policlorobifenili (PCB)

I policlorobifenili (PCB) sono una serie di composti aromatici biciclici costituiti da molecole di bifenile variamente clorate. Si tratta di molecole sintetizzate all'inizio del secolo scorso e prodotte commercialmente fin dal 1930, sebbene attualmente in buona parte banditi a causa della loro tossicità e della loro tendenza a bioaccumularsi. A differenza delle diossine, quindi, i PCB sono sostanze chimiche prodotte deliberatamente tramite processi industriali. I PCB vengono ricavati a partire dal petrolio e dal catrame, dai quali si estrae il benzene, che viene poi trasformato in bifenile. Il bifenile viene successivamente clorurato a policlorobifenile, la cui formula è C<sub>12</sub> H<sub>a</sub> Cl<sub>b</sub>



X = 1 to 5, Y = 1 to 5

Figura 4. Formula di struttura dei PCB\_C12 H<sub>a</sub> Cl<sub>b</sub> (X può essere H o Cl)

Dal punto di vista chimico-fisico si tratta di composti estremamente stabili, sostanzialmente non infiammabili, dalle ottime proprietà dielettriche, scarsamente solubili in acqua e poco volatili; sono, invece, particolarmente solubili nei solventi organici, negli oli e nei grassi. Per queste specifiche caratteristiche tecniche i PCB fino al recente passato (anni '70-80), sono stati estesamente impiegati nel settore elettrotecnico come isolanti nei condensatori e nei trasformatori, lubrificanti negli impianti di condizionamento, additivi nella preparazione di vernici e di sigillanti nell'edilizia. La forte resistenza all'azione degradante di agenti chimici e biologici, nonché il loro uso indiscriminato nel passato, ha reso i PCB pressoché ubiquitari.

In base alla posizione degli atomi di cloro nella molecola del bifenile si possono ottenere 209 congeneri: la nomenclatura IUPAC45 assegna ad ogni congenero un numero tra 1 e 209. Le caratteristiche fisico-chimiche dei congeneri dei PCB variano notevolmente e questa variabilità ha dirette conseguenze su persistenza e bioaccumulo dei singoli congeneri. I congeneri dei PCB sono suddivisi in due gruppi in base alla diversa possibilità che hanno gli atomi di cloro di disporsi su un unico anello del bifenile o su entrambi.

I PCB sono composti chimici molto stabili, resistenti ad acidi ed alcali ed alla fotodegradazione; le principali vie di contaminazione ambientale sono riconducibili a perdite, scarichi illeciti e smaltimento inadeguato, emissione in atmosfera a seguito di evaporazione, incendi.

Altre fonti di contaminazione, relativamente meno importanti, sono l'incenerimento dei rifiuti, la concimazione dei terreni con fanghi provenienti dalla depurazione di acque di scarico, la combustione di oli usati, le riserve di PCB nei sedimenti marini, fluviali e nei fanghi di dragaggio dei porti.

Solo 12 dei 209 congeneri dei PCB, i cosiddetti coplanari, presentano caratteristiche chimico-fisiche e tossicologiche paragonabili alle diossine e ai furani: questi vengono definiti PCB dioxin-like (cioè simili alle diossine) e indicati con la sigla PCB dl.

Il rischio per l'essere umano derivante dall'esposizione a PCB dl viene valutato sulla base della loro concentrazione totale espressa in equivalenti di 2,3,7,8-TCDD (TEQ), calcolati moltiplicando la concentrazione analitica di ciascun congenero per il corrispondente fattore di tossicità equivalente (TE) (Tabella 2).

Nome esteso	Abbreviazione	Classe composto	NATO I-TE 1988c	WHO-TEQ 1988d	WHO-TEQ 2005
3,3',4,4'-TetraCB	PCB77	Non-orto PCB	-	0.0001	0.0001
3,4,4',5-TetraCB	PCB81	Non-orto PCB	-	0.0001	0.0003
3,3',4,4',5-PentaCB	PCB126	Non-orto PCB	-	0.1	0.1
3,3',4,4',5,5'-HexaCB	PCB169	Non-orto PCB	-	0.01	0.03
2,3,3',4,4'-PentaCB	PCB105	Mono-orto PCB	-	0.0001	0.00003
2,3,4,4',5-PentaCB	PCB114	Mono-orto PCB	-	0.0005	0.00003
2,3',4,4',5-PentaCB	PCB118	Mono-orto PCB	-	0.0001	0.00003
2',3,4,4',5-PentaCB	PCB123	Mono-orto PCB	-	0.0001	0.00003
2,3,3',4,4',5-HexaCB	PCB156	Mono-orto PCB	-	0.0005	0.00003
2,3,3',4,4',5'-HexaCB	PCB157	Mono-orto PCB	-	0.0005	0.00003
2,3',4,4',5,5'-HexaCB	PCB167	Mono-orto PCB	-	0.00001	0.00003
2,3,3',4,4',5,5'-HeptaCB	PCB189	Mono-orto PCB	-	0.0001	0.00003

Tabella 2. Fattori di tossicità equivalente (TE) per i congeneri di PCB di secondo gli schemi ponderali NATO e WHO

#### 4.4 Idrocarburi Policiclici Aromatici (IPA)

Come dice il nome, gli idrocarburi policiclici aromatici (IPA) sono composti da almeno due anelli benzenici uniti tra loro (Figura 5Tabella 5). Il benzene consiste in un anello con sei atomi di carbonio.

Gli IPA sono generati dalla combustione incompleta di materiale organico (p. es. carbone, olio da riscaldamento, carburante, legno, tabacco) e si diffondono nell'aria legati alle particelle di fuliggine. Gli IPA sono anche componenti naturali del carbone e del petrolio, che nel processo di raffinazione si accumulano nel bitume. I prodotti trattati con bitume e catrame, come l'asfalto, le lastre bitumate o i coloranti organici ne contengono quindi un tenore elevato.

Gli IPA sono relativamente poco solubili in acqua e poco volatili. Pertanto, tendono a non diffondersi evaporando, ma in genere finiscono nell'ambiente legati alle particelle che si liberano dai materiali con l'usura. I fenomeni di inquinamento di suoli e acque sono spesso i medesimi. Un primo meccanismo è dato dalla deposizione di inquinanti immessi in atmosfera, mentre un secondo meccanismo è dato dalla dispersione diretta degli inquinanti in terreni e bacini idrici.

Il meccanismo di precipitazione al suolo o in mare delle particelle, ovviamente, dipende dalle loro dimensioni. A seconda del tipo di contributo dato alla precipitazione, dai diversi agenti atmosferici, si può avere una "dry deposition" (precipitazione gravitazionale, diffusione) o una "wet deposition" (neve, nebbia, pioggia).

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

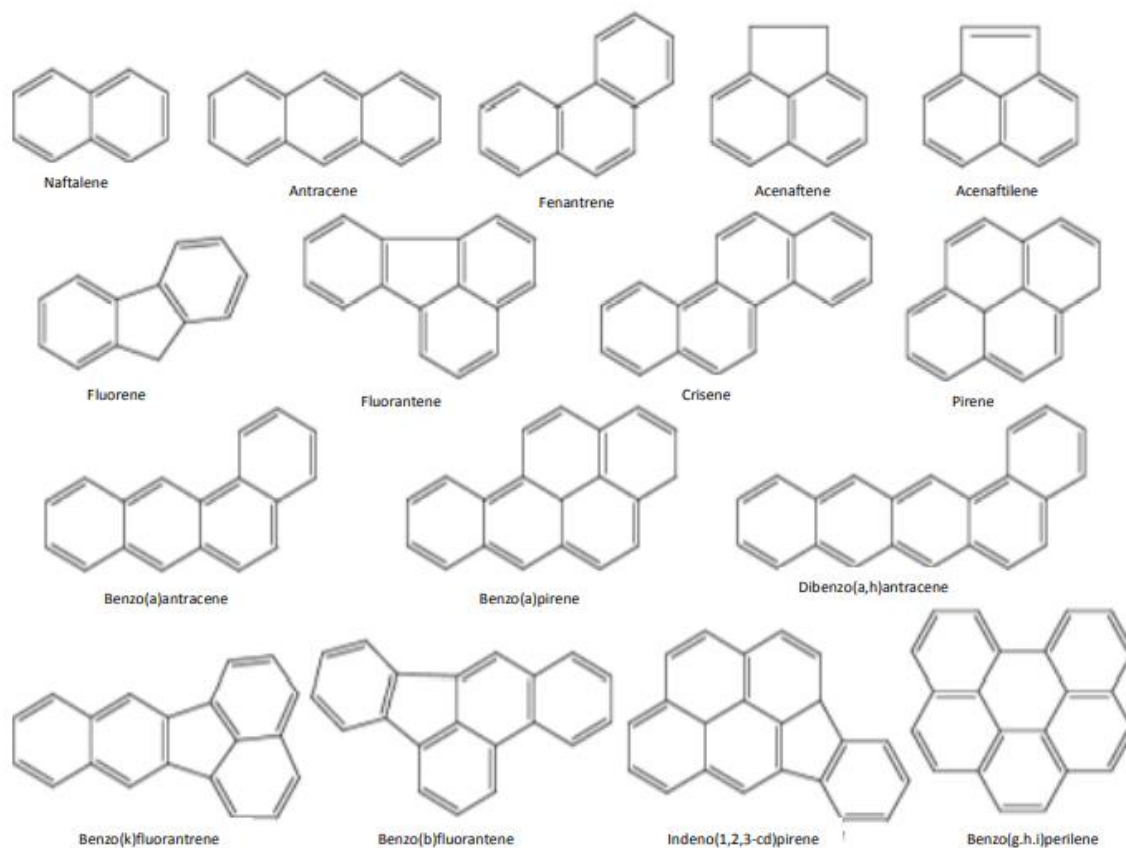


Figura 5. Struttura chimica di 16 IPA inseriti nella lista dei "priority pollutants" dell'EPA

Gli IPA sono presenti nell'ambiente sotto forma di miscele complesse contenenti oltre un centinaio di differenti composti. A causa di questa estrema varietà in genere è possibile identificare analiticamente solo alcune molecole. Negli anni 1980 l'Agenzia federale statunitense dell'ambiente (EPA) ha incluso sedici IPA nell'elenco dei principali inquinanti ambientali.

L'essere umano può assumere gli IPA in tre modi: per via orale consumando alimenti, per via respiratoria inalando pulviscolo o per via cutanea venendo in contatto con materiali che li contengono.

La IARC (International Agency for Research on Cancer) ha classificato sedici IPA come cancerogeni dimostrati, probabili o possibili per l'essere umano (IARC, 2010; tabella 3). Vi sono indizi di mutagenicità o cancerogenicità anche per altri IPA, tuttavia non sufficienti per soddisfare completamente i criteri di cancerogenicità per l'essere umano. L'Autorità europea per la sicurezza alimentare (EFSA) considera otto IPA cancerogeni per l'essere umano quando vengono assunti con gli alimenti (EFSA, 2008; Tabella 3).

Per quanto riguarda la sommatoria degli IPA nel presente documento verrà considerata come CSC sia quella riportata nella Tabella 1, Allegato 5, Parte IV, Titolo V del D.lgs 152/06 la quale manca dei 4 dipenzo[a]pireni di cui alla nota Iss del 25 luglio 2002 N. 024711 IA/12 (che sono tra i più tossici), che la sommatoria IPA (25-37) che li comprende.

IPA	Numero CAS	Cancerogeno per l'essere umano (IARC, 2016)	Principali inquinanti secondo l'EPA (USA)	PAH8, indicatori presenza IPA cancerogeni negli alimenti (EFSA, 2008)	Classificazione armonizzata secondo l'allegato VI reg. (CE) n. 1272/2008	Cancerogenicità secondo banca dati dell'inventario C&L (autoclassificazione) dell'ECHA
Benzo(a)pirene	50-32-8	1	X	X	X (carc. 1B)	
Dibenzo(a,h)antracene	53-70-3	2A	X	X	X (carc. 1B)	
Benzo(a)antracene	56-55-3	2B	X	X	X (carc. 1B)	
Benzo(b)fluorantene	205-99-2	2B	X	X	X (carc. 1B)	
Benzo(j)fluorantene	205-82-3				X (carc. 1B)	
Benzo(k)fluorantene	207-08-9	2B	X	X	X (carc. 1B)	
Benzo(e)pirene	192-97-2	3			X (carc. 1B)	
Crisene	218-01-9	2B	X	X	X (carc. 1B)	
Indeno(1,2,3,c,d)pirene	193-39-5	2B	X	X		carc. 2
Benzo(g,h,i)perilene	191-24-2	3	X	X		non cancerogeno
Ciclopenta(c,d)pirene	27208-37-3	2A				non elencato
Dibenzo(a,l)pirene	191-30-0	2A				carc. 1B
Dibenzo(a,i)pirene	189-55-9	2B				carc. 2 (23 notifiche) o carc. 1B (4) o non classificato (3)
5-metilcrisene	3697-24-3	2B				carc. 2 (23 notifiche) o carc. 1B (7) o non classificato (3)
Dibenzo(a,h)pirene	189-64-0	2B				carc. 1B (11 notifiche) o carc. 2 (1) o non classificato (3)
Naftalina	91-20-3	2B	X		X (carc. 2)	
Benzo(j)aceantrilene	202-33-5	2B				non elencato
Benzo(c)fenantrene	195-19-7	2B				non cancerogeno (26 notifiche) o carc. 2 (7)
Antracene	120-12-7	3	X			non cancerogeno (373 notifiche), carc. 2 (1)
Acenaftene	83-32-9	3	X			non cancerogeno
Fluorantene	206-44-0	3	X			non cancerogeno
Fluorene	86-73-7	3	X			non cancerogeno
Fenantrene	85-01-8	3	X			non cancerogeno (442 notifiche), carc. 2 (2)
Pirene	129-00-0	3	X			non cancerogeno
Acenaftilene	208-96-8	-	X			non cancerogeno

Classificazione dell'IARC:

Gruppo 1: cancerogenicità dimostrata.

Gruppo 2A: cancerogenicità probabile.

Gruppo 2B: cancerogenicità possibile.

Gruppo 3: non classificabile come cancerogeno per l'essere umano (possibile ma dati insufficienti).

Classificazione dell'ECHA e svizzera (secondo il regolamento CLP):

carc. 1A: sostanze di cui sono noti effetti cancerogeni per l'essere umano.

carc. 1B: sostanze di cui si presumono effetti cancerogeni per l'essere umano.

carc. 2: sostanze di cui si sospettano effetti cancerogeni per l'essere umano.

*Tabella 3. Principali IPA e loro classificazione secondo diversi criteri (Ufficio Federale della Sanità Pubblica Svizzera, 2020)*

## 5 MATERIALI E METODI

In Emilia-Romagna non è al momento in atto un piano di monitoraggio come avviene in altre Regioni e i dati dei microinquinanti organici nei suoli sono relativi ad aree contaminate o potenzialmente contaminate o comunque in prossimità di stabilimenti produttivi (pratiche AIA, VIA). Una parte dei dati sono contenuti nella banca dati ARPAE ora sistematizzata anche nella banca dati dei Suoli della Regione Emilia-Romagna.

Data la stretta connessione tra la qualità dell'aria (anche in termini di contenuto di pulviscolo atmosferico) e contenuto di microinquinanti organici al suolo, per definire il contenuto di fondo di questi ultimi nei suoli ad uso agricolo, si è scelto di indagare i suoli di aree individuate nei pressi **stazioni rurali della rete di monitoraggio regionale di ARPAE** (Rete Misura Qualità dell'Aria e Zonizzazione a norma del D.lgs.155/2010, DGR n. 2001 del 27/12/2011) e più precisamente entro 6-10 km di distanza.

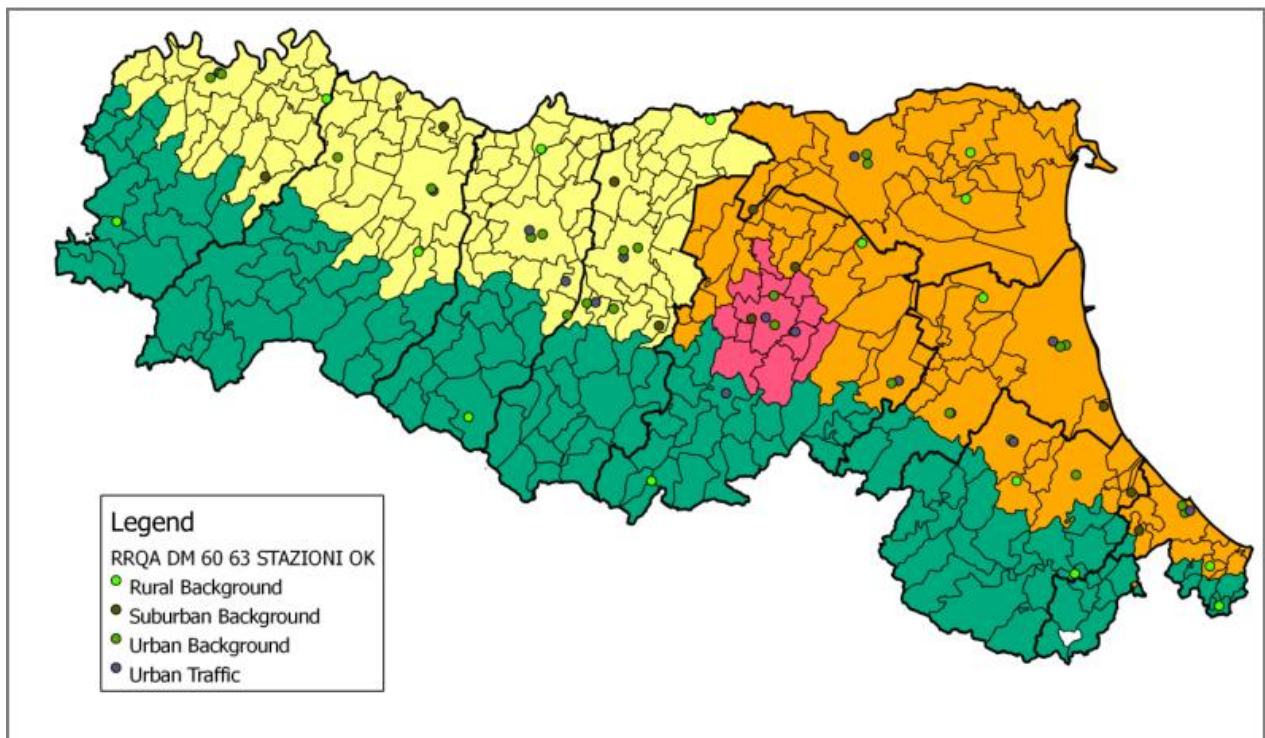


Figura 6. Attuale configurazione della rete di misura della qualità dell'aria (Fonte: Allegato DGR n.2001 del 27/12/2011).



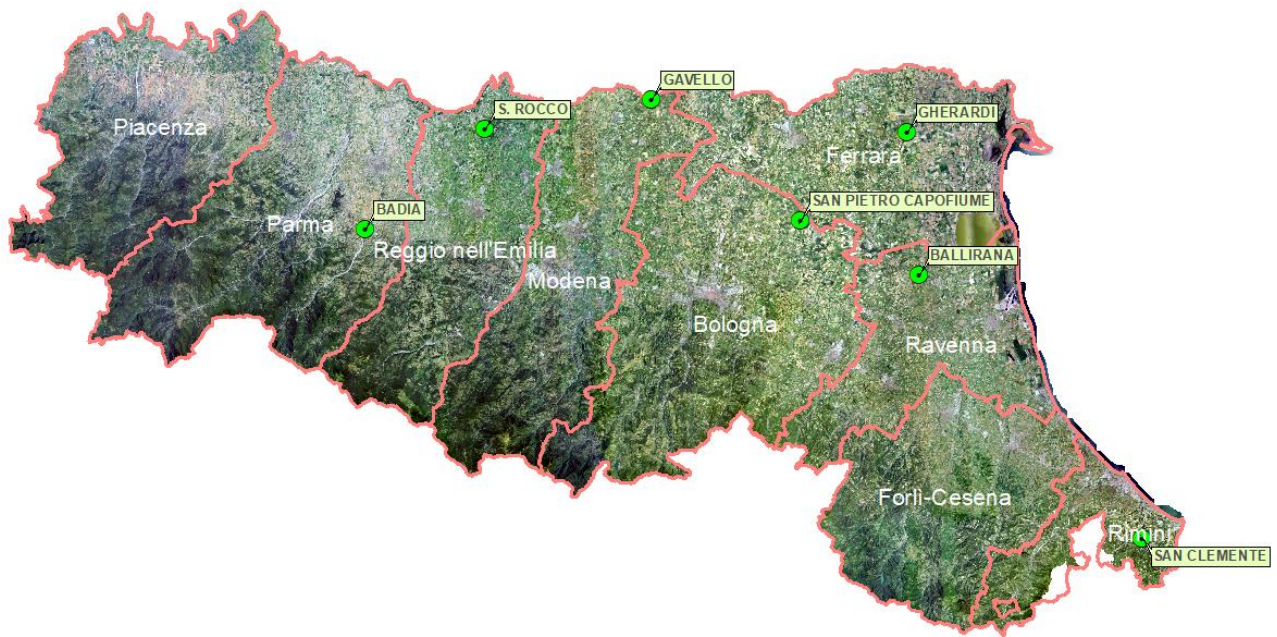


Figura 7. Stazioni di fondo rurale indagate fino al 2023.



Figura 8. Esempio di ubicazione dei siti di campionamento nei pressi di una stazione di fondo rurale

Sempre nella stessa ottica sono stati effettuati **due campionamenti annuali**: uno a giugno/luglio e uno a fine ottobre/novembre rappresentativi rispettivamente del periodo di minore e maggiore contenuto di polveri sottili (PM10 e PM2,5) nell'aria.

Seguendo le indicazioni di Dent and Young, (Dent, 1981), è stata scelta la distanza di almeno 500 metri tra un punto e l'altro di campionamento in quanto ritenuta adatta per uno studio di fattibilità del progetto a scala regionale.

Per l'ubicazione dei siti, l'approccio metodologico adottato è quello dello standard (ISO19258:2018, 2018) già utilizzato per le cartografie dei valori di fondo dei metalli nei suoli

agricoli; vista la conoscenza dei suoli e delle loro caratteristiche e grazie alle cartografie pedologiche realizzate dal SGSS e da ARPAE, nella presente proposta progettuale è stato utilizzato il campionamento tipologico per la scelta dei siti avvalendosi di diversi strati informativi.

I dati e le carte tematiche utilizzate ai fini progettuali sono:

Base dati	Fonte	Anno agg.
Rete dei siti di monitoraggio dell'aria di ARPAE	Delibera della Giunta regionale del 27/12/2011 n.2001	2001
Carta dei suoli a scala 1:50.000 strato vettoriale	RER-AGSS	2018
Carta del carbonio organico %: strato vettoriale/grid con maglia 500m x 500m strato 0-30 cm	RER-AGSS	2015
Carta della tessitura dei suoli: strato vettoriale/grid con maglia 500m x 500m strato 0-30 cm	RER-AGSS	2015
Carta delle colture agricole	Elaborazione C.E.R. da dati ARPAE iCOLT + dichiarazioni AGREA	2016-2022
Catasto siti contaminati	ARPAE	2017-2022
Stabilimenti a rischio di incidente rilevante	ARPAE	2017-2022
Stabilimenti soggetti ad A.I.A.	ARPAE	2017-2022
Reportistica progetto Monitor	ARPAE	2009-2014

Tabella 4. Elenco delle basi dati consultate

L'uso del suolo dei siti è sempre agricolo e quindi soggetto a normale gestione agronomica che può prevedere l'uso di ammendanti e correttivi. La distanza da aziende soggette ad AIA quali allevamenti intensivi e impianti RIR è normalmente  $\geq 1$  km.

## 5.1 Modalità di campionamento

Il campionamento del suolo è di tipo composito e viene effettuato tra **0 e 30 cm** di profondità che si considera rappresentativa dell'orizzonte lavorato del suolo (Orizzonte Ap).

Lo schema di campionamento è quello rappresentato nella Figura 9 (ARPA, sezione Provinciale Ferrara, 2010).

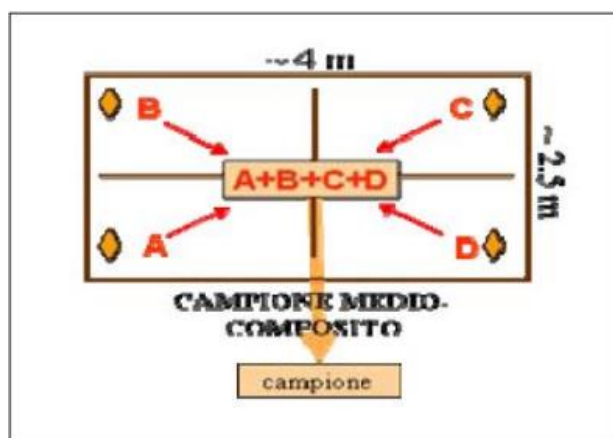


Figura 9. Schema di campionamento composito seguito nelle sei aree campione

Per ogni sito di campionamento si annotano nella scheda di rilevamento pedologico compilata secondo il Manuale di Rilevamento della Regione Emilia Romagna tutte le informazioni a contorno (uso del suolo fino al dettaglio della coltura in atto, stato del suolo al momento del campionamento, eventuale uso di ammendanti); fino al 2020 veniva eseguito anche un rilevamento pedologico in corrispondenza del centro dello schema di campionamento di Figura 9, mentre negli ultimi due anni si affiancano le analisi chimico-fisiche routinarie dei campioni compositi. I campioni prelevati

sono conservati in contenitori di vetro a temperatura inferiore ai 4°C e protetti dalla luce fino alla consegna al laboratorio ARPAE di Ravenna incaricato delle analisi nell'ambito del gruppo di lavoro.

I siti vengono georeferenziati tramite GPS in modo da poter tornare esattamente sulle stesse ubicazioni per ricampionare nella campagna autunnale: in generale sono state pressoché mantenute le ubicazioni programmate.

## 5.2 Metodi analitici

Il Carbonio Organico (CO) è stato determinato con il metodo dell'analizzatore elementare (D.M. 13/09/1999. Metodo VII.1). I microinquinanti organici sono analizzati con i metodi riportati in Tabella 5:

Parametro	U.M	Metodo
Sommatoria PCDD, PCF	pg/g ss	EPA 1613B 1994
PCB	mg/kg ss	EPA 3545A 2007 + EPA 3665A 1996 + EPA 8270E 2018
Sommatoria IPA (25-34)	mg/kg ss	EPA 3545A 2007 + EPA 3630C 1996 + EPA 8270E 2018
Sommatoria IPA (25-37)	mg/kg ss	EPA 3545A 2007 + EPA 3630C 1996 + EPA 8270E 2018

Tabella 5. Metodi analitici utilizzati

Per quanto riguarda la sommatoria degli IPA nel presente documento verrà considerata come CSC sia quella riportata nella Tabella 1, Allegato 5, Parte IV, Titolo V del D.lgs 152/06 la quale manca dei 4 dipenzo[a] pireni di cui alla nota Iss del 25 luglio 2002 N. 024711 IA/12 (che sono tra i più tossici), sia la sommatoria IPA (25-37) che li comprende.

## 5.3 Concentrazioni Soglia di Contaminazione

I dati analizzati sono stati confrontati rispetto alle concentrazioni soglia di contaminazioni (CSC) relative ai suoli agricoli contenute nell'Allegato 2 del Decreto Ministeriale n.46/2019 e nel DLGS n. 152/2006. Poiché i valori delle diossine nel presente documento sono riportati in unità di misura differente, per una maggiore comprensione nella Tabella 6 sono stati riportate le CSC e le conversioni rispetto all'unità di misura scelta.

Parametro	Unità di Misura (U.M.) utilizzata in questo report	DM n. 46/2019 Art. 3. Allegato 2. Concentrazioni soglia di contaminazione (CSC) per i suoli delle aree agricole		DLGS n. 152/2006 Parte IV - Titolo V Allegato 5 Concentrazione soglia di contaminazione nel suolo, nel sottosuolo e nelle acque sotterranee in relazione alla specifica destinazione d'uso dei siti			
		uso agricolo		uso verde pubblico, privato e residenziale		uso commerciale e industriale	
		Valore e U.M. da decreto	CSC convertite nella stessa U.M.	Valore e U.M. da decreto	CSC convertite nella stessa U.M.	Valore e U.M. da decreto	CSC convertite nella stessa U.M.
Sommatoria PCDD, PCF	pg/g ss	6 ng/kg ss [WHO-TEQ]	6 pg/g ss	10 mg/kg ss	1*e+7 pg/g	100 mg/kg ss	1*e+7 pg/g
PCB	mg/kg ss	0,02 mg/kg ss	0,02 mg/kg ss	0,06 mg/kg ss	0,06 mg/kg ss	5 mg/kg ss	5 mg/kg ss
Sommatoria IPA (25-34)	mg/kg ss	-	-	10 mg/kg ss	10 mg/kg ss	100 mg/kg ss	100 mg/kg ss
Sommatoria IPA (25-37)	mg/kg ss	Come riportato nel paragrafo 4.4 nel presente lavoro si è scelto di riportare anche la Sommatoria IPA (25-37), in quanto sebbene non sia riportata nel DLGS contiene anche i 4 dipenzo[a] pireni che sono tra i più tossici.					

Tabella 6: Concentrazioni Soglia di contaminazione per gli analiti in esame



## 6 ANALISI DEI DATI

L'analisi statistica dei dati è stata effettuata utilizzando il software di analisi statistica "R" (R Core Team, 2023). raggruppando i dati come nella Tabella 7 che segue.

Le aree identificate sono state campionate con dieci punti ognuna, sia nella stagione secca (estate), che in quella umida (inverno), ed analizzate e raggruppate secondo lo schema seguente:

Identificativo	Prov.	Zona campione	Stazione di monitoraggio rurale	Anno	Periodo prelievo	N° Campioni
Group A	BO	Molinella	San Pietro Capofiume	2017	Estate	11
					Inverno	11
Group B	FE	Jolanda di Savoia	Gherardi	2018	Estate	10
					Inverno	10
Group C	RE	Guastalla	San Rocco di Guastalla	2019	Estate	10
					Inverno	10
Group D	RA	Alfonsine	Ballirana	2020	Estate	10
					Inverno	10
Group E	PR	Langhirano	Badia	2021	Estate	10
					Inverno	10
Group F	MO	Mirandola	Gavello	2022	Estate	10
					Inverno	10
Group G	RN	San Clemente	San Clemente	2023	Estate	10
					Inverno	10
						<b>142</b>

Tabella 7. Raggruppamento e identificativo dati utilizzati per l'analisi

Nel 2023 è stata campionata la provincia di Rimini che viene considerata rappresentativa anche di quella di Forlì-Cesena (Group G) intorno la stazione rurale di "San Clemente". Tuttavia, le analisi dei campioni prelevati durante la stagione invernale non sono ancora state completate ed analizzate e pertanto si è scelto di non mostrare tali dati in questa edizione della relazione. Nel 2024 è invece previsto l'ultimo campionamento rappresentativo della provincia di Piacenza.

Per quanto riguarda i tipi di suoli presenti nelle aree campione, si è cercato di investigare unità suolo-paesaggio differenti e, nell'ambito di queste, suoli a diversa tessitura.

Gruppo	Area campione	Anno camp.	Unità 1Mk <sup>1</sup>	Tipi di suolo <sup>2</sup>
A	Molinella	2017	A5, A6	FSL1, GAR1, LBA2, MAN1, NVL1, PRDz, SMB1, VIL2
B	Jolanda di Savoia	2018	A2	CLN1, LCOz, JOL1
C	Guastalla	2019	A5, A6	BEG1, BRC1, GLS1, TERz
D	Alfonsine	2020	A5, A6	CTL1, FSL1, LBA2, RSD1, SEC1, SGR1, SMB1
E	Langhirano	2021	A9, A7	BOG1, CAN1, CON3, CON4, MAMz, MDC2
F	Mirandola	2022	A5	CIR1, CPO1, CTL3, RAM1, RSD1
G	San Clemente	2023	B1, A7	MLP, MRCy, MSN1, RIM2, SCM1, SSV

Tabella 8. Unità suolo-paesaggio in scala 1:000.000 e tipi di suolo caratterizzati nelle aree campione

<sup>1</sup> [https://geo.regione.emilia-romagna.it/cartpedo/catalogo\\_province.jsp](https://geo.regione.emilia-romagna.it/cartpedo/catalogo_province.jsp)

<sup>2</sup> [https://mappegis.regione.emilia-romagna.it/gstatico/documenti/dati\\_pedol/Catalogo\\_suoli\\_RER.pdf](https://mappegis.regione.emilia-romagna.it/gstatico/documenti/dati_pedol/Catalogo_suoli_RER.pdf)

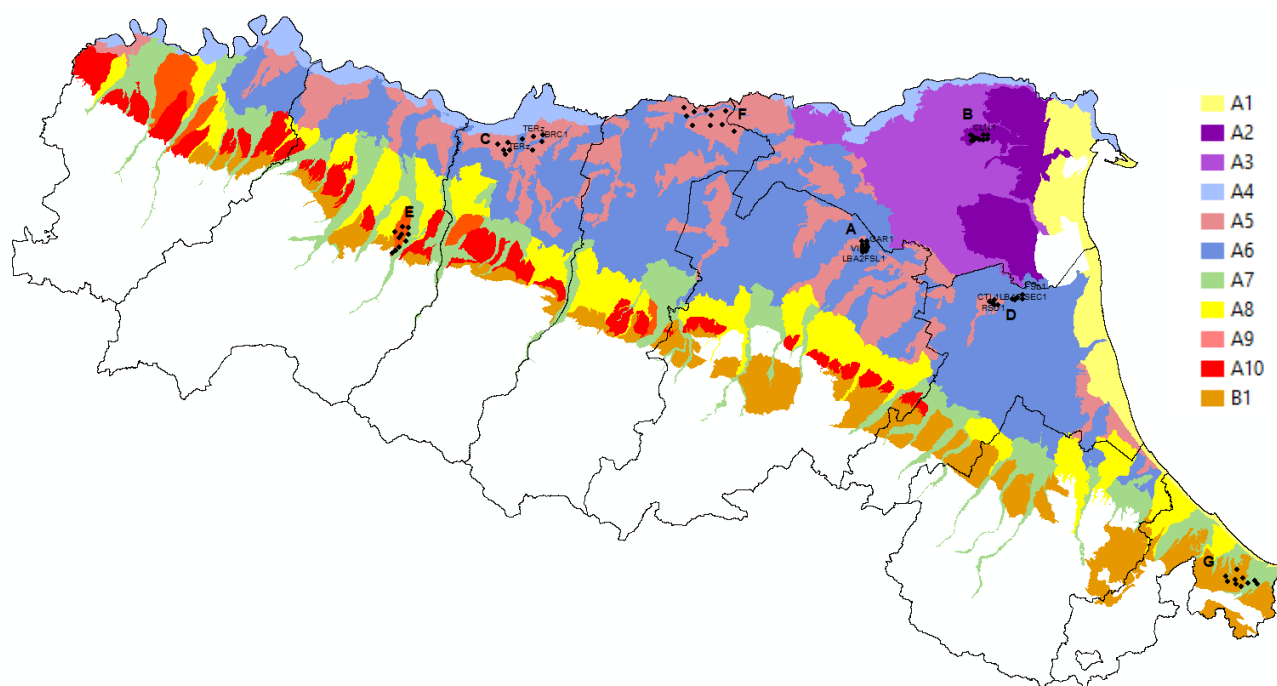


Figura 10. Rappresentazione punti di campionamento nelle unità suolo-paesaggio in scala 1M

Sigla	Descrizione
A1	Suoli nella piana costiera e fronte deltizia, bassa differenziazione del profilo (Olocene), idromorfia poco profonda, tessitura prevalentemente grossolana
A2	Suoli nella piana deltizia inferiore, abbandonata del Po (Olocene), idromorfia poco profonda, tessitura prevalentemente fine, con diversa abbondanza di materiali torbosi
A3	Suoli nella piana deltizia superiore, abbandonata del Po (Olocene), idromorfia poco profonda, tessitura media, subordinatamente fine
A4	Suoli nella piana a meandri del Po ad alterazione biochimica con evidenze di riorganizzazione interna dei carbonati (Olocene), diffusa idromorfia profonda, tessitura media, subordinatamente grossolana
A5	Suoli in aree morfologicamente depresse della bassa piana alluvionale appenninica con fenomeni più o meno accentuati di contrazione e rigonfiamento delle argille (Olocene), idromorfia poco profonda o profonda, tessitura fine
A6	Suoli dei dossi e delle aree di transizione della bassa piana alluvionale appenninica, ad alterazione biochimica con riorganizzazione interna dei carbonati (Olocene), locale idromorfia profonda, tessitura da media a fine, localmente grossolana
A7	Suoli nei conoidi e nei terrazzi dell'alta pianura alluvionale appenninica, ad alterazione biochimica con riorganizzazione interna dei carbonati, (Olocene), tessitura media, media-ghiaiosa, subordinatamente fine
A8	Suoli nei conoidi e nei terrazzi dell'alta pianura alluvionale appenninica, ad alterazione biochimica con riorganizzazione interna dei carbonati, con moderata, localmente forte, differenziazione del profilo (Olocene), tessitura da media a fine, localmente ghiaiosi.
A9	Suoli nei conoidi terrazzati dell'alta pianura alluvionale appenninica, localizzati in prossimità delle principali aste fluviali, ad alterazione biochimica con forte differenziazione del profilo (Pleistocene), tessitura media o moderatamente fine, con presenza di ghiaia a profondità variabile
A10	Suoli in aree morfologicamente rilevate della pianura, antichi (Pleistocene), con tracce di alterazione geochimica, ricchi in sesquiossidi, completamente decarbonatati o con accumulo dei carbonati negli orizzonti profondi, a tessitura da media a fine.
B1	Suoli del basso Appennino delle argille e sabbie plioceniche, con terrazzi pleistocenici, poco evoluti d'erosione per ruscellamento, calanchi, roccia affiorante; suoli subordinati a moderata o forte differenziazione del profilo, per alterazione biochimica con riorganizzazione interna dei carbonati; locali lembi residui di suoli antichi, con tracce di alterazione geochimica.

Tabella 9. Descrizione unità suolo-paesaggio (province di terre) a scala 1:000.0000.

## 6.1 Dataset e organizzazione dati

Come base di dati si utilizzano i risultati derivanti dai campionamenti “ad hoc” delle aree rurali previsti dal progetto, che come già accennato in precedenza prevede dei campionamenti in differenti siti sia in Estate che in Inverno e pertanto è possibile classificare i dati sulla base dei due fattori principali:

- **Gruppo:** Ovvero identificazione geografica del campionamento, di seguito indicato come “Grouping”
- **Periodo del campionamento:** Ovvero identificazione temporale del campionamento, distinguendo per ogni sito/gruppo tra estate e inverno, di seguito indicato come “Stagione”.

Il dataset di partenza è costituito dai dati delle analisi strutturati secondo i campi seguenti (Tabella 10):

- Stagione: identificazione del periodo di campionamento (valori possibili Estate o Inverno)
- Anno: anno di analisi
- ID\_OSS: identificativo del campione (osservazione) analizzato
- Grouping: Assegnazione al gruppo di appartenenza secondo la tabella
- ID\_ANALITA, ANALITA ARPA: codice identificativo e descrizione dell’analita analizzato secondo codifica ARPA
- VALORE, UM: Valore riscontrato nell’analisi e Unità di misura relativa
- CLASSE: nota relativamente al tipo di analita, valori possibili (DIOSSINE, Somma CDD, Somma CDF, Indicatore – DIOSSINE(I\_TE), IPA, Recupero p-terfenile, Somma IPA, Indicatore - IPA 25/37, Indicatore - IPA 25/34, PCB, Indicatore - PCB, Indicatore - CO,
- Val\_Calc: risultato delle analisi con trasformazione di quei valori riscontrati sotto il limite di rilevabilità assegnandogli un valore pari alla metà del limite rilevabile. Questo serve per rendere i valori numerici e consentire l’elaborazione statistica

Stagione	Anno	ID_OSS	Grouping	ID ANALITA	ANALITA ARPA	VALORE	UM	CLASSE	Val Calc
Estate	2018	E7611T0003	Group B	39	2.3.7.8-T4CDD	<0.9	pg/g	DIOSSINE	0.450
Estate	2020	E7715T0005	Group D	156	Naftalene	<0.01	mg/kg	IPA	0.005
Estate	2018	E7611T0001	Group B	163	O8CDD	38.1	pg/g	Somma CDD	38.100
Inverno	2021	E7219T0004	Group E	71	carbonio organico	1.2	%	Indicatore - CO	1.200

Tabella 10. Esempio struttura tabella dati

Relativamente alle colonne contenenti valori categorici necessari per la classificazione dei dati in base alle analisi effettuate da ARPAE, si identificano all’interno della colonna “CLASSE” 4 indicatori di composti che rappresentano i microinquinanti organici (IPA 25/37, IPA 25/34, DIOSSINE, PCB), ai quali è stato aggiunto il Carbonio Organico (CO) scelto come indicatore significativo della matrice suolo:

- ❖ Carbonio organico [%]: Indicatore del contenuto di Carbonio organico nel suolo, di seguito identificato come “Indicatore – CO”
- ❖ Fattore Equivalente di Tossicità I-TE: Indicatore della tossicità equivalente ottenuto sommando i valori delle diossine e dei PCB dioxin-like riscontrati, di seguito identificato come “Indicatore – DIOSSINE” o “I\_TE”

- ❖ PCB: sommatoria dei valori analitici dei PCB, di seguito indicato come “Indicatore – PCB”
- ❖ Sommatoria IPA da 25 a 37 D.L. 152/06 e
- ❖ Sommatoria IPA da 25 a 34 D.L. 152/06: ovvero le somme delle concentrazioni dei componenti IPA identificate con i numeri secondo tabella 1 Allegato 5, Parte IV, (D.Lgs 152/06), e di seguito indicati come “Indicatore - IPA 25/37” e “Indicatore - IPA 25/34”.

## 6.2 Metodo di analisi

Per alcuni analiti si riscontrano valori al di sotto del limite di rilevabilità dello strumento analitico utilizzato. In questi casi, si è scelto di effettuare la trasformazione dei valori riscontrati decidendo di assegnare un valore pari alla metà del limite rilevabile. Questo serve per rendere i valori numerici e consentire l'elaborazione statistica.

La presenza di valori sotto il limite di quantificazione (LOQ), rende la distribuzione dei dati asimmetrica e non normale e pertanto necessita di analisi con test non parametrici.

Come metodo di analisi data la struttura dei dati si sceglie di effettuare ogni analisi su tre diversi livelli:

- Livello 1: Analisi dell'intero dataset con un solo livello di raggruppamento (tipicamente, per CLASSE o analita)
- Livello 2: Analisi dataset applicando due livelli di raggruppamento (tipicamente, per CLASSE e poi per uno dei due fattori principali “stagione” o “Grouping”)
- Livello 3: Analisi dataset applicando tre livelli di raggruppamento (tipicamente, per CLASSE e poi la combinazione dei due fattori principali “Stagione” e “Grouping”) al fine di ottenere il maggiore dettaglio significativo possibile delle informazioni.

Per tutti i livelli di analisi si sono esclusi i dati dei rilievi di Rimini (gruppo G) in quanto sono ancora in corso le analisi dei campioni prelevati in inverno e quindi non completi.

## 6.3 Analisi correlazioni indicatori principali

La prima analisi effettuata è quella relativa a correlazioni tra gli indicatori dei microinquinanti organici e del suolo per ogni sito di campionamento.

### 6.3.1 Statistica di base

Sono state elaborate le statistiche di base di tali indicatori e messi in relazione tra loro attraverso boxplot per ognuno dei tre diversi livelli di analisi identificati e descritti nel paragrafo precedente.

Sono stati calcolati ed analizzati gli indicatori principali media, mediana, deviazione standard, valore minimo, massimo, percentili, skewness\* e Kurtosis\*\* (vedi tabella d'esempio Tabella 11)

Statistiche Indicatori Inquinanti organici principali											
	mean	median	devstd	min	max	Perc25Cong	Perc75Cong	Perc90Cong	Perc95Cong	skewness	kurtosis
Ind_CO	1.663	1.400	1.420	0.000	9.200	1.000	1.800	2.590	4.695	2.672	11.905
Ind_Diossine	1.027	0.600	0.947	0.300	5.400	0.425	1.237	1.995	3.090	2.498	10.027
Ind_IPA25_34	0.074	0.020	0.374	0.005	4.120	0.010	0.050	0.100	0.149	10.548	114.683
Ind_IPA25_37	0.110	0.030	0.599	0.005	6.610	0.010	0.070	0.148	0.218	10.623	115.789
Ind_PCB	0.002	0.002	0.001	0.000	0.003	0.002	0.002	0.002	0.002	-1.678	4.806

Tabella 11. Esempio di una tabella riassuntiva relativa alla statistica di base degli indicatori principali

\*Skewness: indice di asimmetria della distribuzione. Una distribuzione di dati si dice simmetrica se esiste un valore che divide la distribuzione stessa in due parti, con gli elementi di ciascuna parte simmetrici dei corrispondenti elementi dell'altra parte. L'indice di asimmetria  $A$  misura la mancanza di simmetria della distribuzione di frequenza. In particolare, un indice di asimmetria positivo indica una distribuzione in cui i valori sono raggruppati nella parte dei valori bassi, con una lunga coda verso i valori maggiori: asimmetria a destra.

\*\*Kurtosis: L'indice  $K$  di curtosi misura il maggiore o minore appuntimento di una distribuzione di dati, rispetto alla distribuzione normale. Di conseguenza esso indica il maggiore o minore peso dei valori posti agli estremi della distribuzione (code), rispetto a quelli della parte centrale.

Per valori  $K > 0$  La curva è LEPTOCURTICA (molto concentrata intorno alla sua media), ovvero molto "appuntita";  $K = 0$  - La curva NORMOCURTICA (normalmente concentrata intorno alla media);  $K < 0$  - La curva PLATICURTICA (poco concentrata intorno alla media).

Tali statistiche sono state poi rielaborate per semplicità di rappresentazione nei boxplot che sono riportati in questo paragrafo che consentono un'analisi comparativa grafica immediata dei diversi indicatori tra loro nei diversi sottolivelli di analisi. Il Boxplot rappresenta la distribuzione dei dati tra il 25° e il 75° percentile, mentre la linea all'interno di esso rappresenta la mediana. Eventuali outliers sono rappresentati come punti esterni al box e sono stati lasciati all'interno dell'analisi.

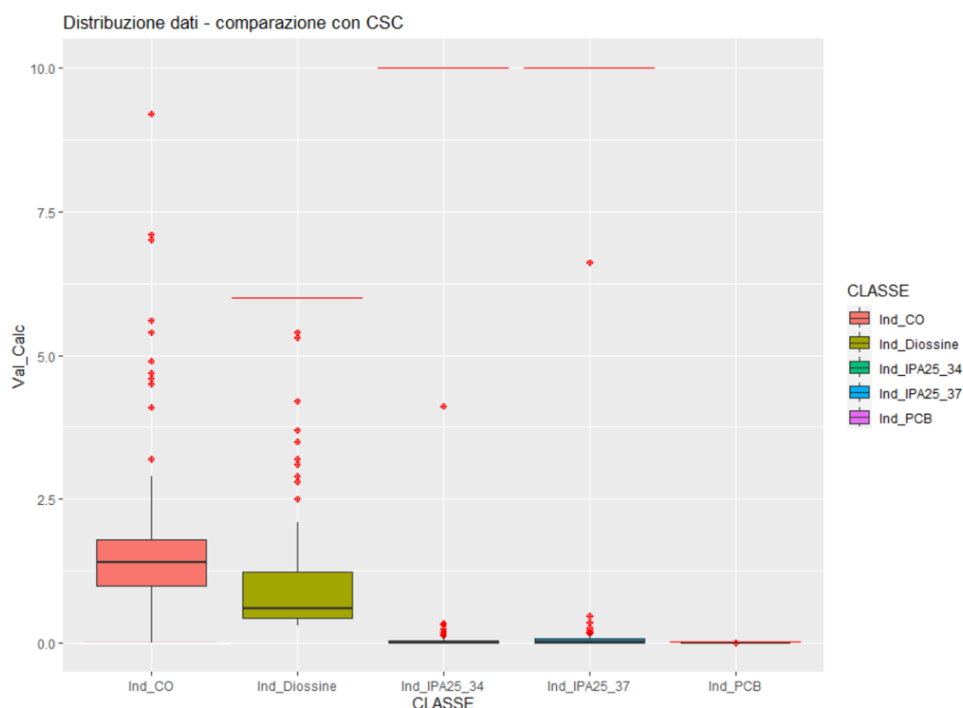


Figura 11. Boxplot relativo agli indicatori principali analizzati al livello 1, ovvero considerando tutti i dati del dataset con un unico livello di raggruppamento per CLASSE, in rosso sono riportati i limiti di legge secondo Tabella 6

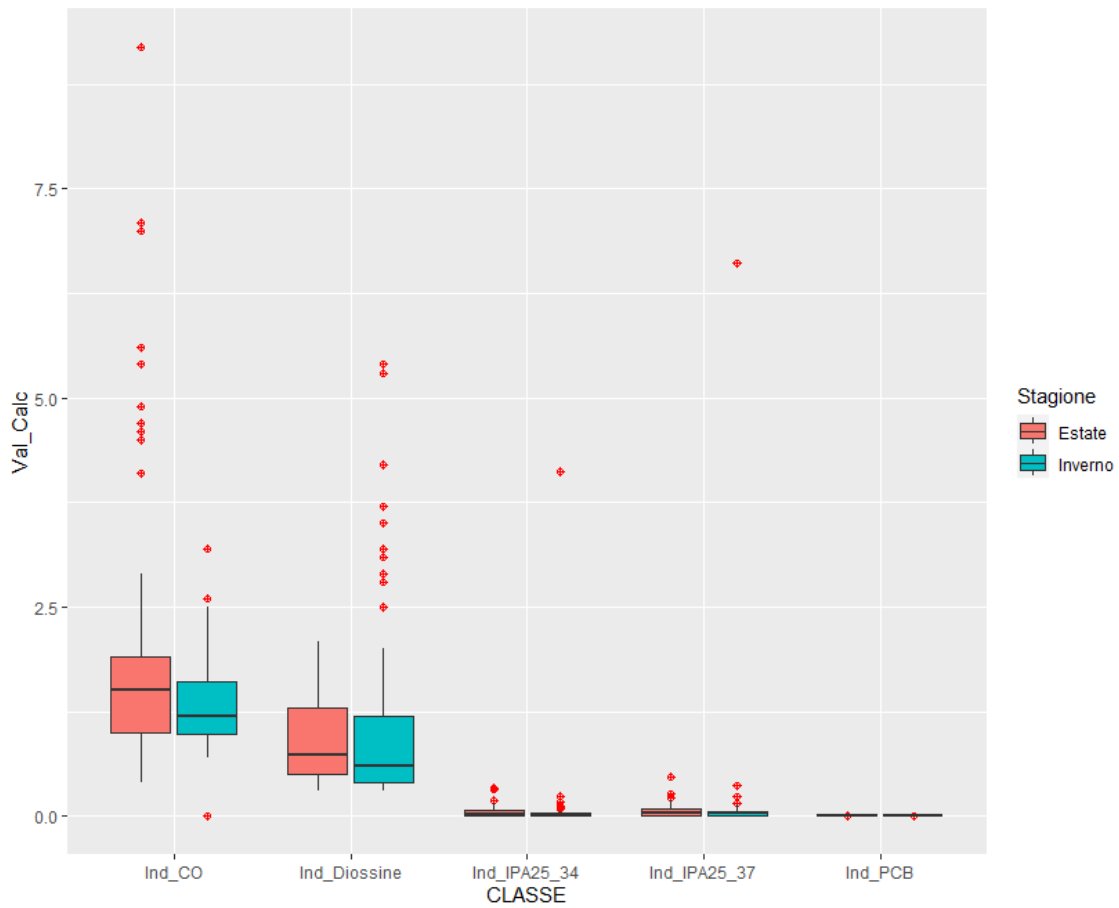


Figura 12. Boxplot relativo agli indicatori principali analizzati al livello 2 ovvero suddivisi per fattore "Stagione"

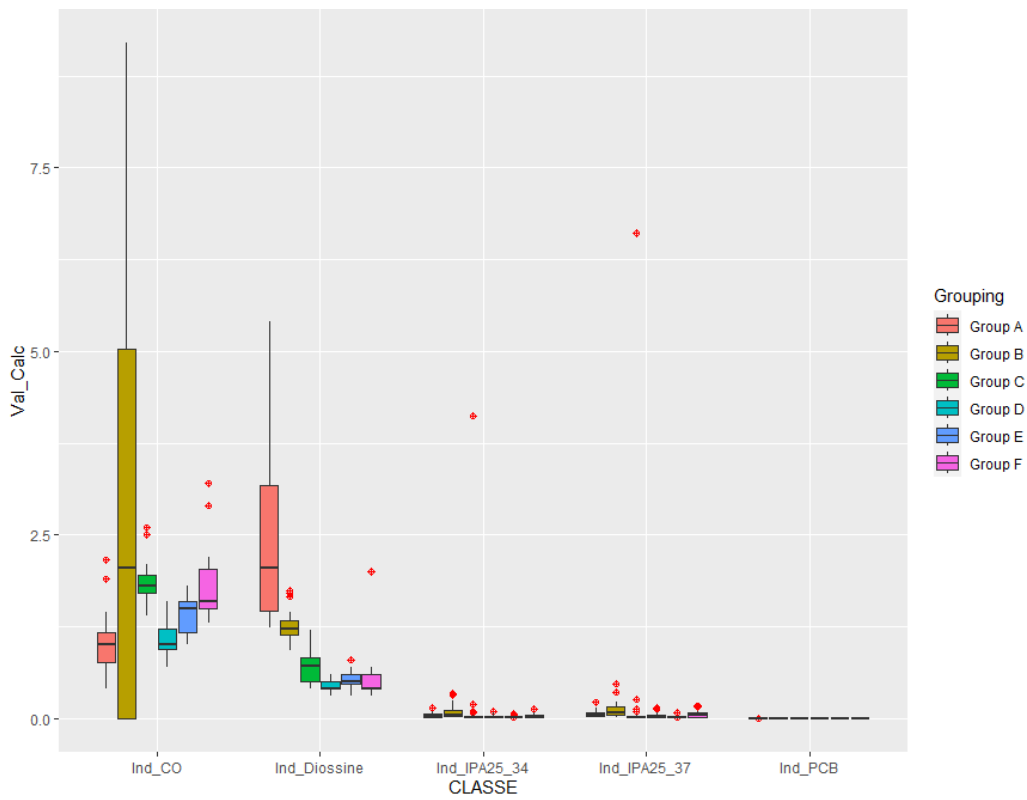


Figura 13. Boxplot relativo agli indicatori principali analizzati al livello 2 ovvero suddivisi per fattore "Grouping".

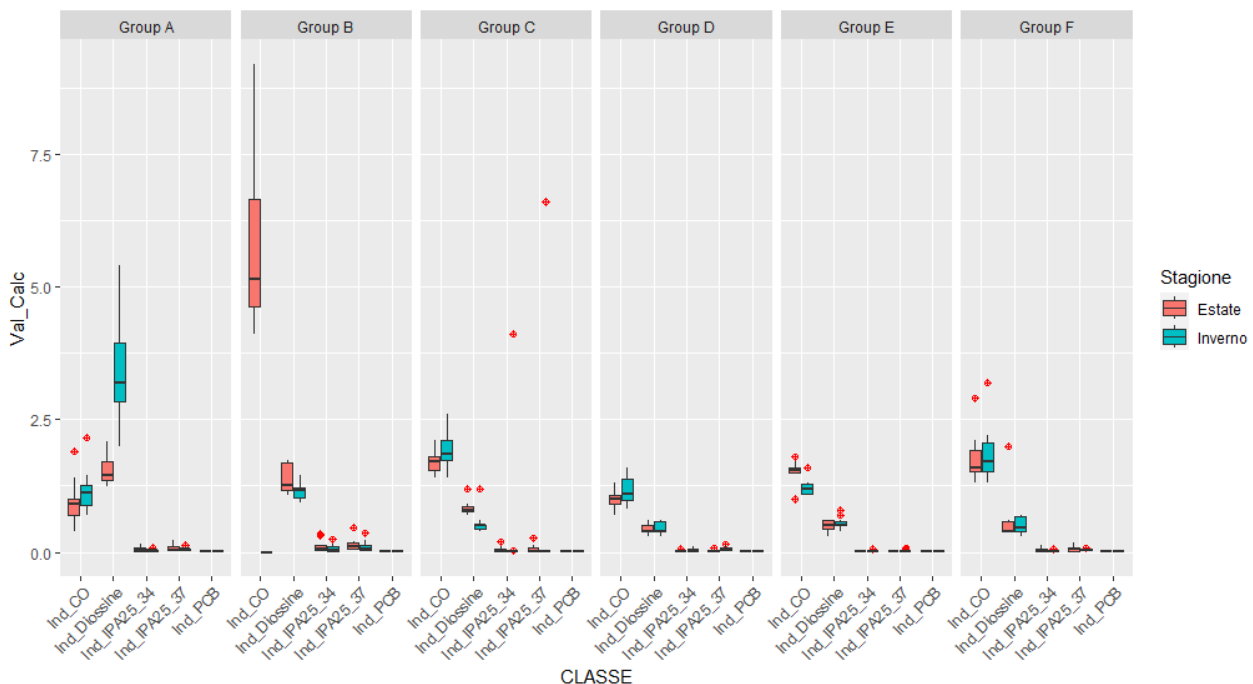


Figura 14. Boxplot relativo agli indicatori principali analizzati al livello 3 ovvero suddivisi per la combinazione dei fattori "Stagione" e "Grouping"

Come si evince dalla Figura 11, tutti i dati rilevati sono al di sotto delle CSC di entrambi le leggi.

Si osservano alcune anomalie nel dataset, ovvero che per i PCB, ad eccezione del gruppo A, si hanno valori nulli di Dev Std e conseguentemente di Skewness e kurtosis. Questo è dovuto alla quasi esclusiva presenza di valori uguali legati all'approssimazione fatta per trattare i dati al di sotto del limite di quantificazione.

Un'altra anomalia è rappresentata dalla mancanza dei dati relativi al CO nel caso del gruppo B in inverno in quanto non sono state effettuate le analisi.

### 6.3.2 Analisi di Correlazione

Si ricercano le correlazioni tra gli indicatori principali, sempre su tutti e tre i livelli di analisi, al fine di identificare eventuali rapporti di interdipendenza tra le variabili in esame. A tale scopo si calcolano i **coefficienti di correlazione** utilizzando il **metodo di Spearman** in quanto le distribuzioni non sono normali, e si visualizzano all'interno di una matrice (Figura 15, Figura 16, Figura 17, Figura 18).

La correlazione è tanto più forte quanto il "pallino" è grande e di colore intenso; **blu indica una correlazione positiva, rosso una correlazione inversa**. Nel quadrante superiore sono riportati i valori numerici degli indici di correlazione.

A questa matrice vi si affianca un **grafico matriciale** in cui nel quadrante inferiore vi sono gli scatter plot delle relative variabili prese in esame: sulle diagonali sono visualizzate le distribuzioni degli indicatori principali e nel quadrante superiore sono nuovamente riportati i coefficienti di correlazione.

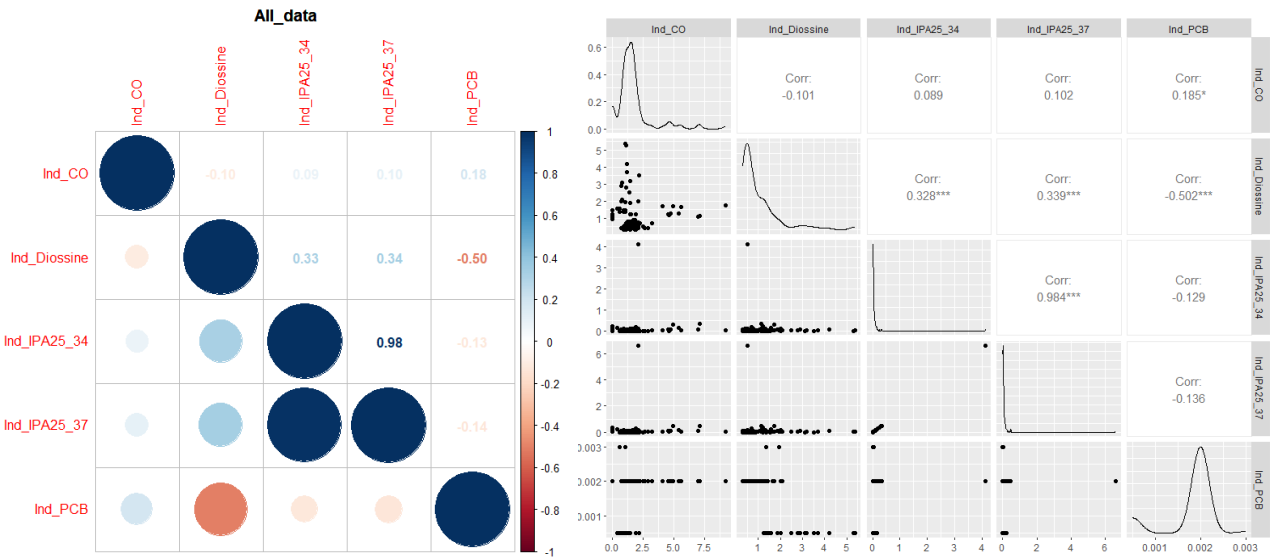


Figura 15. A sinistra Visualizzazione grafica della matrice di correlazione tra gli indicatori principali presi in esame. A destra si riporta una matrice contenente, gli scatter plot delle relative variabili prese in esame, le distribuzioni e gli indici di correlazione.

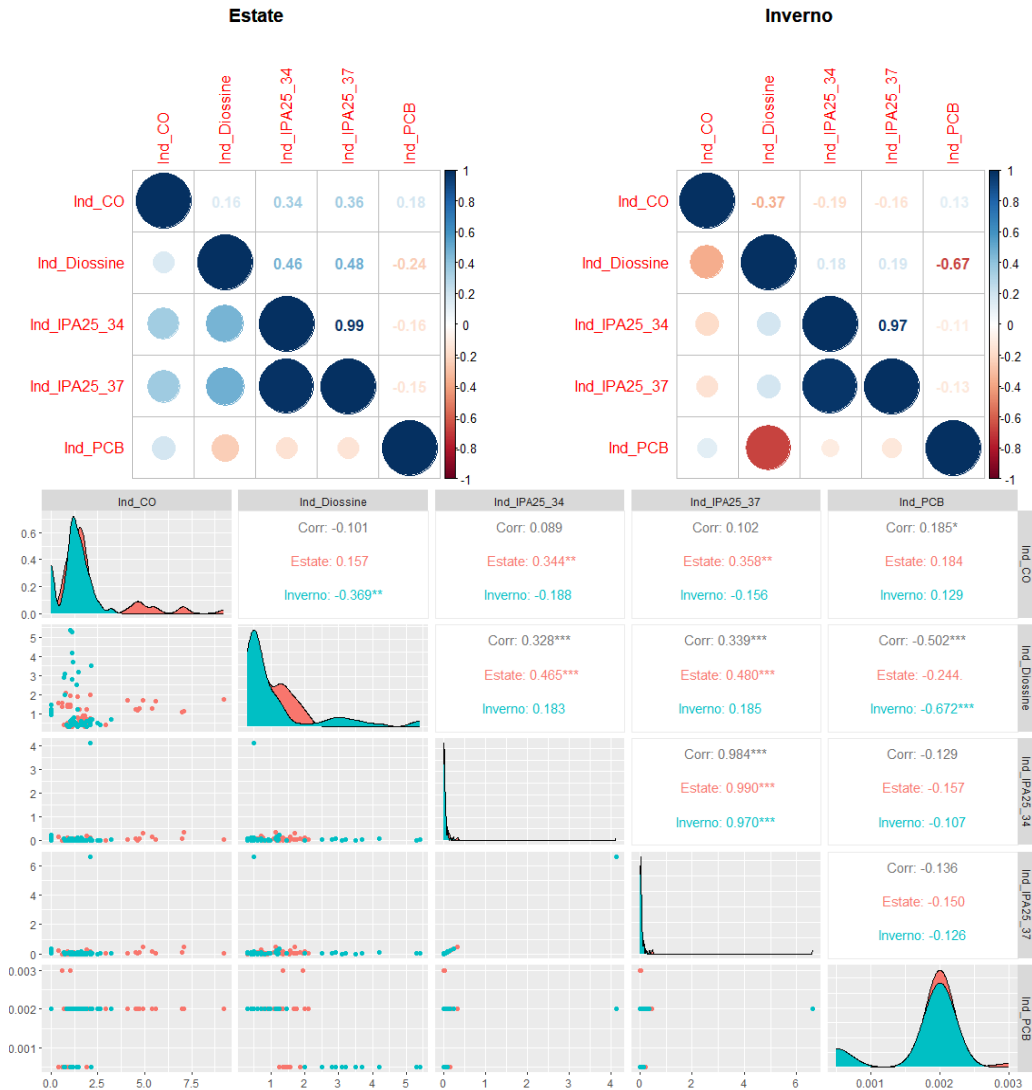


Figura 16. Visualizzazione grafica della matrice di correlazione e degli scatter plot tra gli indicatori principali presi in esame distinguendo per il fattore "Stagione".



Si osserva una buona correlazione tra PCB e Diossine (soprattutto in Inverno) ma il dato sembra essere affetto dalla presenza di molti valori minori di LOQ, tant'è che al livello più di dettaglio non è possibile calcolare il coefficiente di tale correlazione a causa di deviazione standard pari a zero nei PCB dei gruppi B, C, D.



Figura 17. Visualizzazione grafica della matrice di correlazione e degli scatter plot tra gli indicatori principali distinguendo per il fattore "Grouping". I valori NA e "?" sono presenti in quanto non vi è variabilità del dato perché i valori dei PCB sono tutti uguali ovvero sotto LoQ

Si sono cercate anche correlazioni a livello 3 utilizzando anche il metodo grafico ma senza evidenziare nulla di significativo rispetto a quanto già detto.

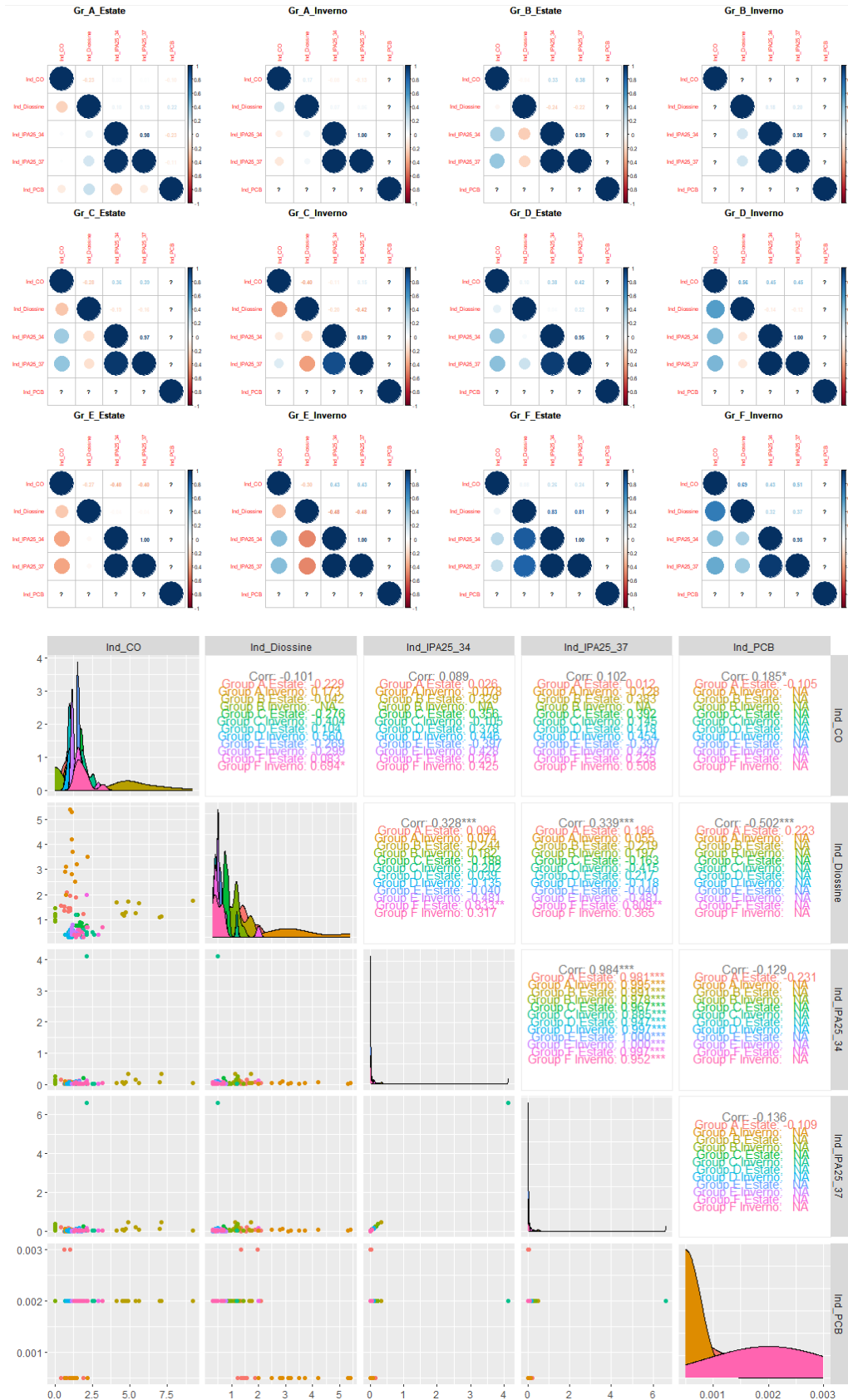


Figura 18. Visualizzazione grafica della matrice di correlazione tra gli indicatori principali presi in esame distinguendo per i fattori "Grouping" e "Stagione" combinato.

Dall'analisi dei dati si nota un grosso impatto nei valori di correlazioni dovuti agli LOQ dei vari indicatori; si approfondisce pertanto l'analisi soltanto di CO e Diossine che invece presentano dati maggiormente significativi perché affetti poco da LOQ sono CO e I-TE.

### 6.3.2.1 Approfondimento correlazione Carbonio organico-Diossine

In base alla tipologia di dati riscontrati e dei risultati avuti dalle analisi generali si è scelto di approfondire il rapporto tra i valori di Carbonio organico (CO) nel suolo e la presenza di Diossine (I-TE fattore equivalente di tossicità) in quanto è noto che nel suolo le diossine tendono a legarsi alla frazione organica presente.

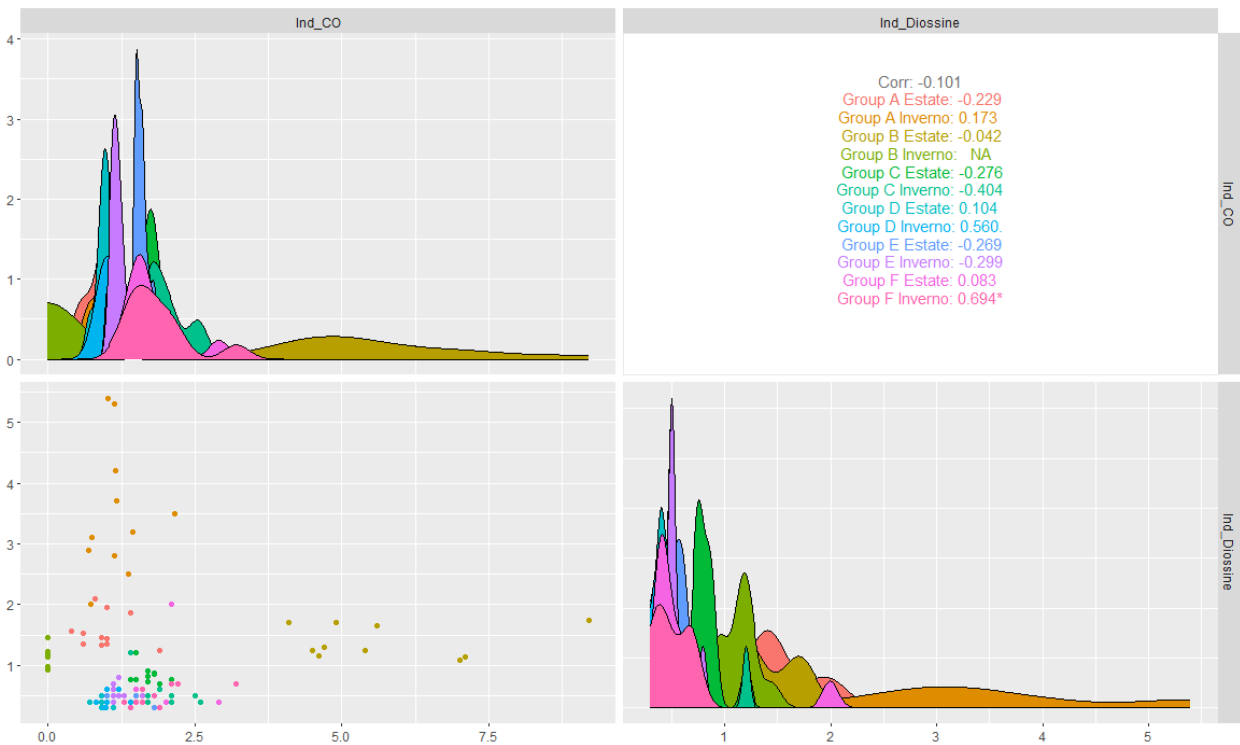


Figura 19. Visualizzazione grafica della matrice di correlazione tra CO e ITE distinguendo per i fattori "Grouping" e "Stagione" combinato.

Questi sono infatti dati significativi perché affetti poco da LOQ e pertanto si calcola correlazione tra questi due indicatori per i vari sottolivelli di analisi, utilizzando il metodo di "Spearman":

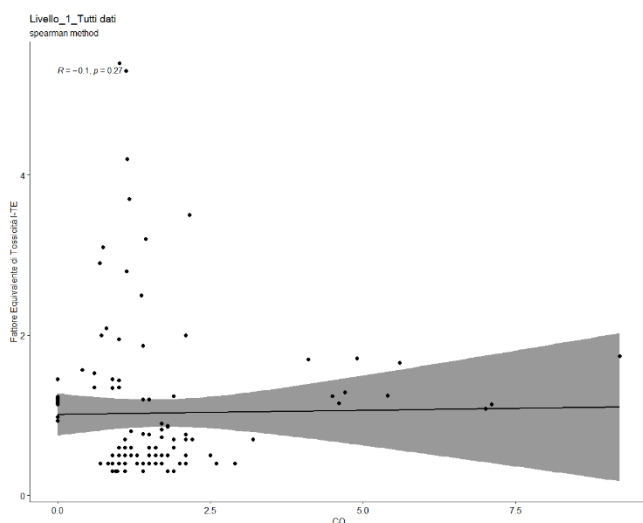


Figura 20. Scatterplot tra CO e ITE.

1. Al Livello 1, ovvero facendo un'analisi di correlazione generale tra le due variabili, non sembra esserci correlazione tra i due parametri all'interno del nostro dataset.
2. Al Livello 2, ovvero facendo un'analisi di correlazione tra le variabili distinguendo tra le due stagioni non sembra esserci correlazione significativa; tuttavia, esplorando i dati dei diversi gruppi si evidenzia una correlazione (coefficiente di correlazione >0.35) nei gruppi B, C ed E.

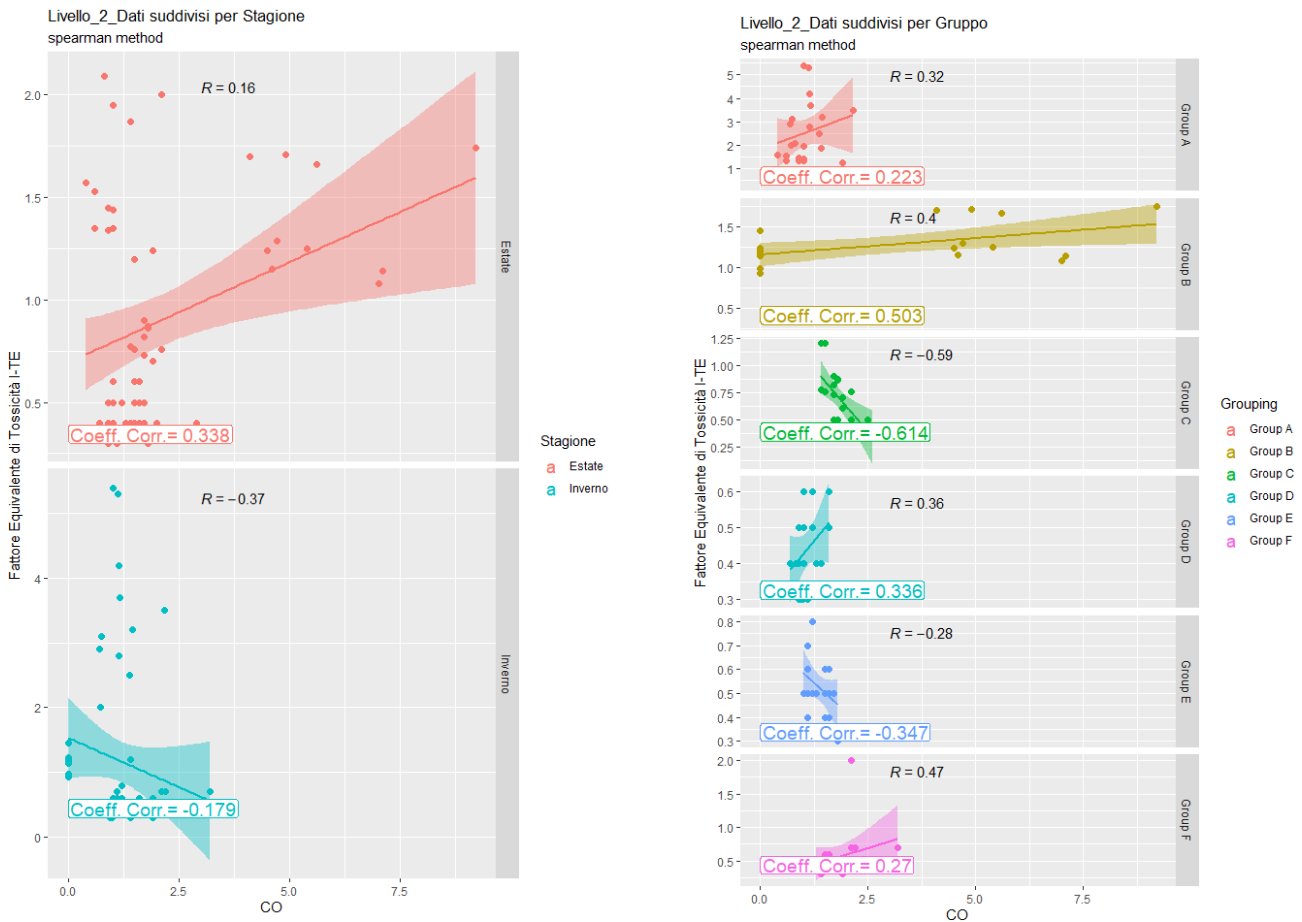


Figura 21. Scatterplot tra CO e ITE – secondo livello di analisi

3. Al Livello 3, è stata fatta un'analisi di correlazione tra le variabili analizzando i dati dei diversi gruppi nelle due diverse stagioni. Si nota che i gruppi C ed E presentano una correlazione inversa, ovvero le diossine sembrerebbero aumentare al diminuire del contenuto di CO mentre nei gruppi D ed F c'è una correlazione positiva che in tutti e 3 i casi si accentua nella stagione invernale.

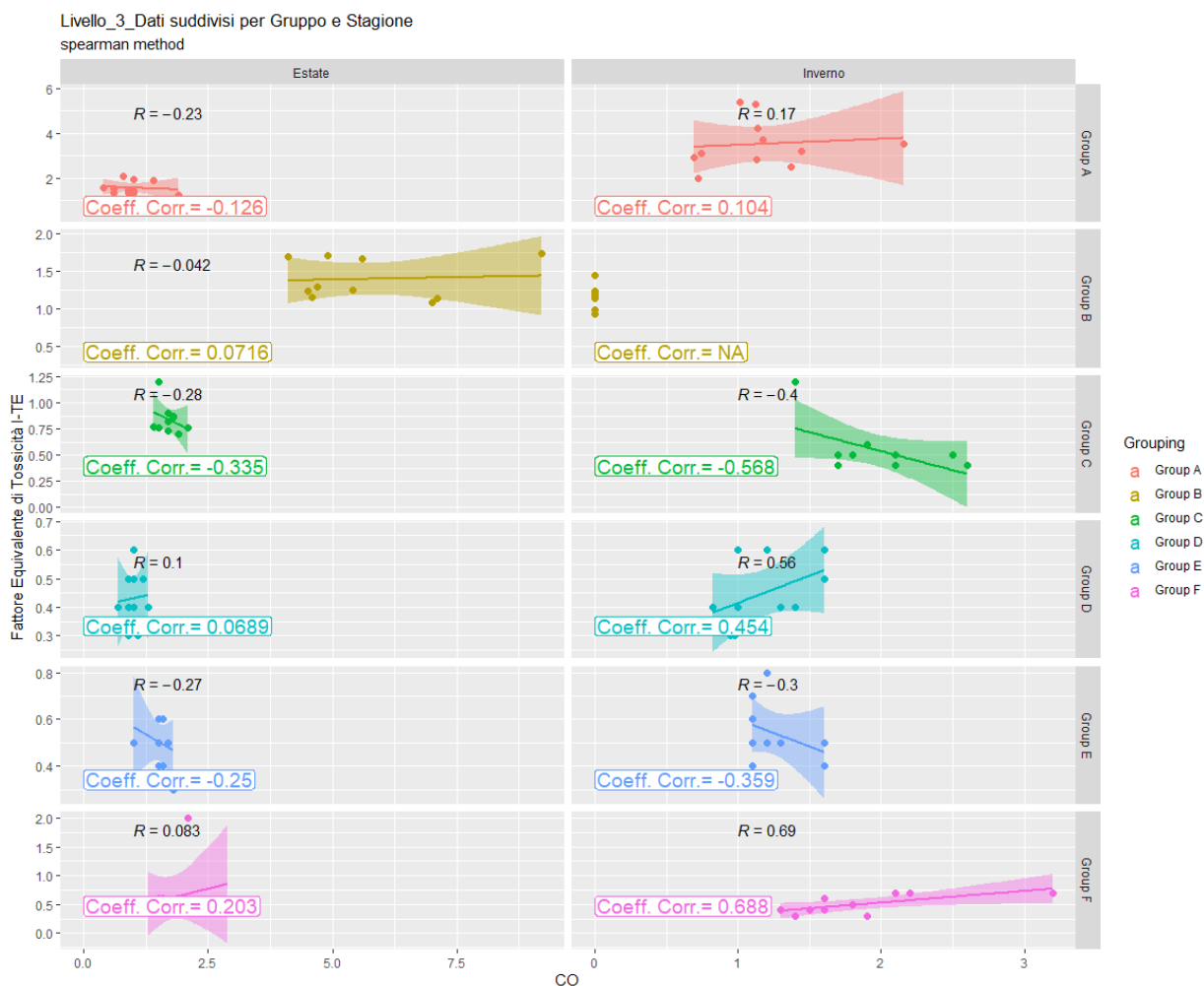


Figura 22. Scatterplot delle variabili CO e ITE – terzo livello di analisi

### 6.3.2.2 Conclusioni

Non si evidenziano correlazioni particolarmente significative ad eccezione:

- Correlazione tra IPA25/34 e IPA25/37 che però è ovviamente legata alla natura dei dati (sommatoria di dati simili).
- Correlazione buona tra PCB e Diossine (soprattutto in Inverno) ma il dato sembra essere affetto dalla presenza di molti fuori limite, tant'è che al livello più di dettaglio non è possibile calcolare il coefficiente di tale correlazione a causa di deviazione standard pari a zero nei PCB dei gruppi B, C, D.
- Correlazione tra Diossine e CO nel gruppo C, D e nel gruppo E, che si accentua nella stagione invernale.

### 6.3.3 Modellizzazione

Come già accennato in precedenza gli indicatori di interesse al fine di questo lavoro sono quelli relativi a Diossine, IPA e PCB, ai quali si è scelto di aggiungere i valori di Carbonio organico (CO).

La distribuzione dei dati di tali indicatori non è normale per cui il calcolo di un modello lineare, seppur improprio, è stato utilizzato per una valutazione qualitativa dato che non si conoscono modellizzazioni alternative del fenomeno in esame.

In generale l'analisi di regressione lineare viene utilizzata per prevedere il valore di una variabile in base al valore di un'altra variabile. La variabile che si desidera prevedere viene chiamata variabile dipendente. La variabile che si utilizza per prevedere il valore dell'altra variabile si chiama variabile indipendente.

Questa forma di analisi stima i coefficienti dell'equazione lineare e implica una o più variabili indipendenti che meglio predicono il valore della variabile dipendente.

In questo studio esamineremo la relazione tra i valori rilevati per i diversi indicatori e le variabili categoriche "Grouping" e "Stagione", creando un modello lineare di tipo "full factorial" in cui i valori di tutti gli indicatori rappresentano la variabile dipendente e "Grouping" e "Stagione" rappresentano le variabili predittive.

In questo caso in cui il modello è full factorial e vi sono variabili categoriche, l'interpretazione dei parametri può essere complessa in quanto entrano in gioco anche effetti di interazioni tra i predittori. Per questo si è utilizzato un approccio che serve per comprendere meglio i risultati attraverso la **stima delle medie marginali** (estimated marginal mean, a volte indicate come "medie dei minimi quadrati", medie previste o attese), le quali si basano sui coefficienti ottenuti dal modello e non direttamente sui dati. Il pregio delle medie marginali risiede nel fatto che possono essere stimate da modelli molto complessi e sono "aggiustate" in base alle variazioni di tutte le componenti del modello stesso.

```
CLASSE = Ind_CO:
Grouping  emmean    SE  df  lower.CL  upper.CL  .group
Group B  2.855000  0.0984  550  2.6617    3.048    A
Group C  1.835000  0.0984  550  1.6417    2.028    B
Group F  1.815000  0.0984  550  1.6217    2.008    B
Group E  1.390000  0.0984  550  1.1967    1.583    C
Group D  1.092500  0.0984  550  0.8992    1.286    C
Group A  1.054091  0.0938  550  0.8698    1.238    C
```

```
CLASSE = Ind_Diossine:
Grouping  emmean    SE  df  lower.CL  upper.CL  .group
Group A  2.535455  0.0938  550  2.3512    2.720    A
Group B  1.268500  0.0984  550  1.0752    1.462    B
Group C  0.693500  0.0984  550  0.5002    0.887    C
Group F  0.555000  0.0984  550  0.3617    0.748    C
Group E  0.520000  0.0984  550  0.3267    0.713    C
Group D  0.440000  0.0984  550  0.2467    0.633    C
```

```
CLASSE = Ind_IPA25_34:
Grouping  emmean    SE  df  lower.CL  upper.CL  .group
Group C  0.234750  0.0984  550  0.0415    0.428    A
Group B  0.093500  0.0984  550 -0.0998    0.287    A
Group A  0.042045  0.0938  550 -0.1423    0.226    A
Group F  0.038250  0.0984  550 -0.1550    0.232    A
Group D  0.028000  0.0984  550 -0.1653    0.221    A
Group E  0.012250  0.0984  550 -0.1810    0.206    A
```

```
CLASSE = Ind_IPA25_37:
Grouping  emmean    SE  df  lower.CL  upper.CL  .group
Group C  0.366250  0.0984  550  0.1730    0.560    A
Group B  0.134000  0.0984  550 -0.0593    0.327    A
Group A  0.058864  0.0938  550 -0.1254    0.243    A
Group F  0.052750  0.0984  550 -0.1405    0.246    A
Group D  0.037750  0.0984  550 -0.1555    0.231    A
Group E  0.014250  0.0984  550 -0.1790    0.208    A
```

```
CLASSE = Ind_PCB:
Grouping  emmean    SE  df  lower.CL  upper.CL  .group
Group E  0.002000  0.0984  550 -0.1913    0.195    A
Group D  0.002000  0.0984  550 -0.1913    0.195    A
Group F  0.002000  0.0984  550 -0.1913    0.195    A
Group C  0.002000  0.0984  550 -0.1913    0.195    A
Group B  0.002000  0.0984  550 -0.1913    0.195    A
Group A  0.000864  0.0938  550 -0.1834    0.185    A
```

Nella tabella a fianco sono riportati i risultati di questa elaborazione ("emmean") per ognuno degli indicatori principali; la comparazione di tali medie con il metodo CLD (compact letter display) porta all'identificazione di "cluster di appartenenza", riportati nella colonna "group".

Tali stime sono state poi rielaborate per semplicità di rappresentazione nei grafici riportati di seguito al fine di consentire un'analisi comparativa grafica immediata nei diversi sottolivelli di analisi.

Tabella 12. Esempio di tabella di stima delle medie marginali (emmeans) con identificazione dei clusters.

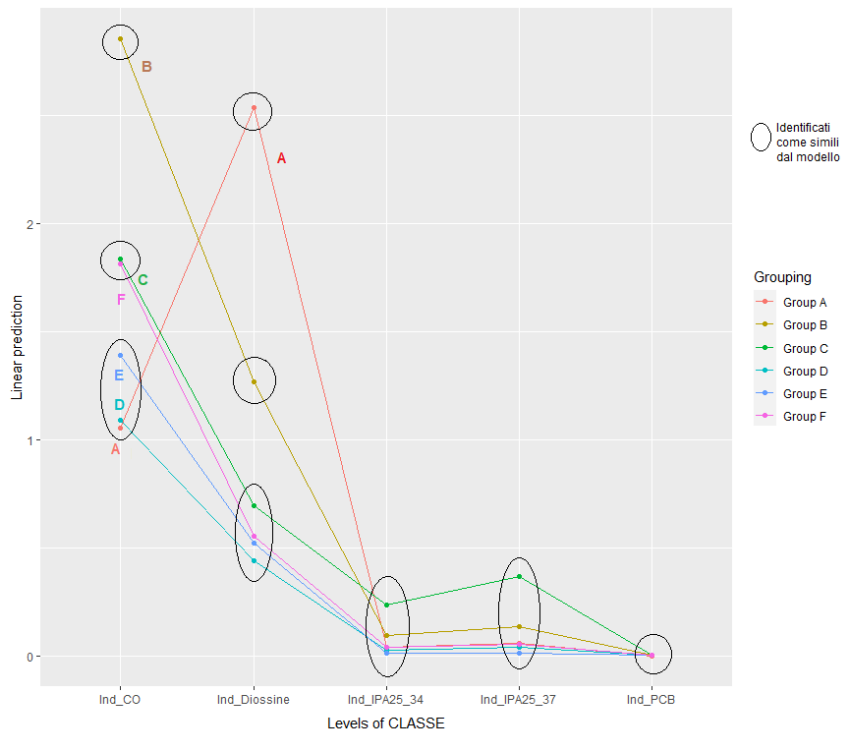


Figura 23. visualizzazione grafica della comparazione per "Grouping". Vengono riportati nello stesso cerchio ciò che il modello identifica come appartenente allo stesso gruppo.

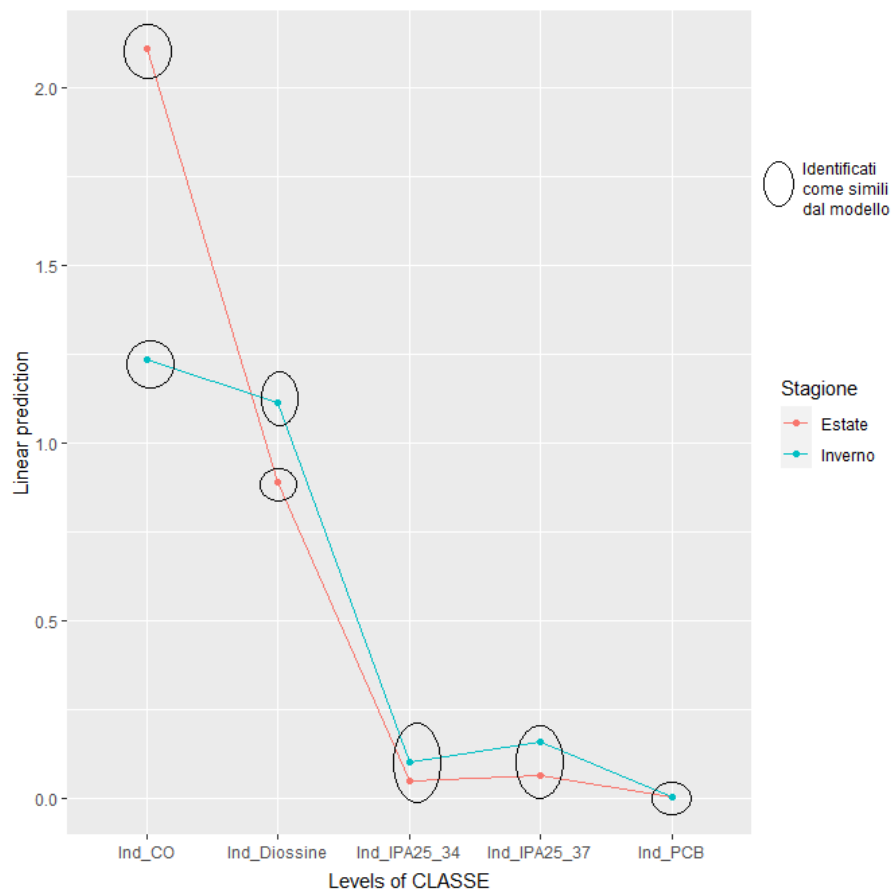


Figura 24. visualizzazione grafica della comparazione per "Stagione". Vengono riportati nello stesso cerchio ciò che il modello identifica come appartenente allo stesso gruppo

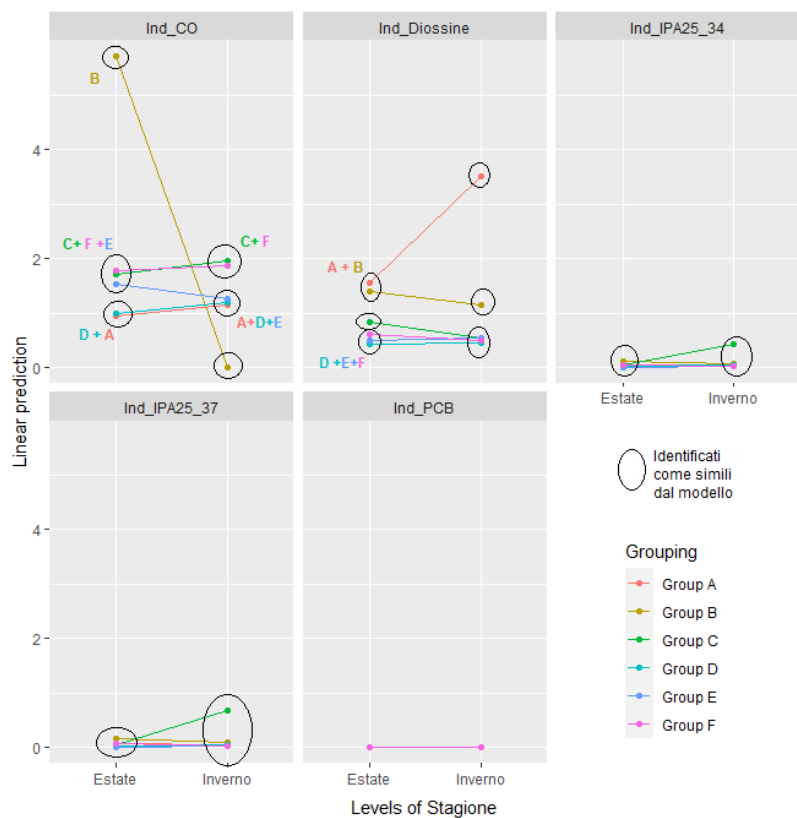


Figura 25. visualizzazione grafica della comparazione per "Grouping" e "Stagione"

### 6.3.3.1 Conclusioni

Dall'analisi si deduce che per gli indicatori di IPA e PCB non ci sono differenze significative in nessuno dei livelli di analisi mentre per le Diossine il gruppo A ha un comportamento differente dal gruppo B e dagli altri gruppi C, D, E ed F.



## 6.4 Identificazione Fingerprint Diossine

La distribuzione e l'abbondanza relativa dei diversi congeneri delle diossine e dei furani nelle emissioni sono caratteristiche dello specifico processo che le ha originate e le relative impronte (fingerprint) sono documentate in letteratura.

Ad esempio, le miscele di diossine derivanti dalle emissioni di processi di combustione generici come legno o biomasse, presentano un netto eccesso di octaclorodibenzodiossina OCDD (D8) rispetto agli altri congeneri. L'octaclorodibenzofurano (F8) è invece preponderante in altre attività industriali, quali quelle in cui è coinvolto il cloro (ARPAV, 2009).

### 6.4.1 Subset dei dati per analisi Diossine

Per l'analisi dei fingerprint delle Diossine si seleziona un Subset del database, contenente soltanto gli analiti relativi alle Diossine.

Per una maggiore comprensione sono stati convertiti con la nomenclatura utilizzata nel documento (ARPAV, 2016) i diversi congeneri ovvero:

ID_ANALITA	Nome esteso		Abbreviazione
24	1.2.3.4.6.7.8-H7CDD	1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	D7
25	1.2.3.4.6.7.8-H7CDF	1,2,3,4,6,7,8- HpCDF	F7a
26	1.2.3.4.7.8.9-H7CDF	1.2.3.4.7.8.9-HpCDF	F7b
27	1.2.3.4.7.8-H6CDD	1.2.3.4.7.8-HxCDD	D6a
28	1.2.3.4.7.8-H6CDF	1.2.3.4.7.8-HxCDF	F6a
29	1.2.3.6.7.8-H6CDD	1.2.3.6.7.8-HxCDD	D6b
30	1.2.3.6.7.8-H6CDF	2,3,4,7,8- HxCDF	F6b
31	1.2.3.7.8.9-H6CDD	1.2.3.7.8.9-HxCDD	D6c
32	1.2.3.7.8.9-H6CDF	1.2.3.7.8.9-HxCDF	F6c
33	1.2.3.7.8-P5CDD	1.2.3.7.8-PeCDD	D5
34	1.2.3.7.8-P5CDF	2,3,4,7,8-PeCDF	F5a
37	2.3.4.6.7.8-H6CDF	2.3.4.6.7.8-HxCDF	F6d
38	2.3.4.7.8-P5CDF	2.3.4.7.8-PeCDF	F5b
39	2.3.7.8-T4CDD	2,3,7,8-TCDD	D4
40	2.3.7.8-T4CDF	2,3,7,8-TCDF	F4
163	O8CDD	OCDD	D8
164	O8CDF	OCDF	F8

Tabella 13. Tabella 8: assegnazione abbreviazione ad ogni analita secondo documento (ARPAV, 2016)

## 6.4.2 Analisi valori assoluti Diossine

Come prima cosa si identificano gli analiti mediamente più presenti, ordinati in funzione del valore medio:

tabella riassuntiva dati relativa contenuto medio di ogni congenere											
	meanCong	medianCong	MinCong	MaxCong	Perc25Cong	Perc75Cong	Perc90Cong	Perc95Cong	devstadCong	skewnessCong	kurtosisCong
D8	32.171	22.500	0.000	421.000	12.275	37.750	56.730	70.780	46.737	5.475	42.398
F8	8.434	8.350	0.000	41.800	0.400	12.775	17.890	23.770	8.314	1.130	4.737
D7	3.296	0.400	0.000	46.300	0.200	4.500	6.800	11.160	6.081	4.222	26.167
F7a	2.478	2.750	0.000	7.800	0.350	4.200	5.190	6.190	2.235	0.355	1.872
F5a	0.493	0.100	0.000	24.600	0.100	0.350	0.450	0.595	2.295	9.788	101.929
F7b	0.377	0.100	0.000	5.500	0.100	0.400	0.600	1.095	0.716	5.052	31.516
F6a	0.356	0.250	0.000	4.200	0.100	0.450	0.890	1.000	0.470	4.929	38.271
F6b	0.328	0.125	0.000	6.700	0.100	0.400	0.450	0.600	0.697	7.450	63.894
F4	0.298	0.100	0.000	5.800	0.100	0.337	0.445	0.450	0.704	6.403	45.455
D6a	0.271	0.100	0.000	6.300	0.100	0.350	0.400	0.450	0.623	8.213	76.190
F6d	0.263	0.100	0.000	4.100	0.100	0.388	0.450	0.500	0.406	7.194	66.779
D6b	0.251	0.100	0.000	7.600	0.100	0.350	0.400	0.400	0.684	10.267	110.762
D6c	0.243	0.100	0.000	6.000	0.100	0.300	0.400	0.447	0.545	9.803	104.063
F5b	0.233	0.125	0.000	1.600	0.100	0.388	0.450	0.450	0.193	3.105	21.533
D5	0.219	0.100	0.000	4.200	0.100	0.300	0.450	0.450	0.390	8.803	90.058
D4	0.204	0.100	0.000	3.900	0.100	0.250	0.400	0.450	0.363	8.789	89.764
F6c	0.194	0.100	0.000	0.900	0.100	0.350	0.400	0.450	0.163	1.519	5.556

Tabella 14. Tabella riassuntiva degli indicatori statistici principali applicato all'intero set dati raggruppato in funzione del congenere e ordinati in funzione del contenuto medio più elevato.

\*Skewness: indice di asimmetria della distribuzione. Una distribuzione di dati si dice simmetrica se esiste un valore che divide la distribuzione stessa in due parti, con gli elementi di ciascuna parte simmetrici dei corrispondenti elementi dell'altra parte. L'indice di asimmetria  $A$  misura la mancanza di simmetria della distribuzione di frequenza. In particolare, un indice di asimmetria positivo indica una distribuzione in cui i valori sono raggruppati nella parte dei valori bassi, con una lunga coda verso i valori maggiori: asimmetria a destra.

\*\*Kurtosis: L'indice  $K$  di curtosi misura il maggiore o minore allungamento di una distribuzione di dati, rispetto alla distribuzione normale. Di conseguenza esso indica il maggiore o minore peso dei valori posti agli estremi della distribuzione (code), rispetto a quelli della parte centrale.

Per valori  $K > 0$  La curva è LEPTOCURTICA (molto concentrata intorno alla sua media), ovvero molto "allungata";  $K = 0$  - La curva NORMOCURTICA (normalmente concentrata intorno alla media);  $K < 0$  - La curva PLATICURTICA (poco concentrata intorno alla media).

Mediamente il Congenere più presente è il D8, seguito dal F8; a seguire gli altri con concentrazioni sempre meno abbondanti e vicine o inferiori al limite di rilevabilità.

### 6.4.3 Analisi Valori Relativi attraverso calcolo dei dati percentuali

Al fine di una successiva comparazione dei dati, in analogia con quanto effettuato da regione Veneto si è deciso di analizzare i dati utilizzando i valori delle concentrazioni di ogni analita per ogni campione espresse in percentuale rispetto al contenuto totale, dei diversi congeneri, sull'intero dataset.

Si sono effettuati box plot dei dati al fine di valutare prima in maniera generale e poi in funzione di diversi fattori i **contributi % dei singoli congeneri rispetto al contenuto complessivo di diossine rilevato**. Il Boxplot rappresenta la distribuzione dei dati tra il 25° e il 75° percentile, mentre la linea all'interno di esso rappresenta la mediana. Eventuali outliers sono rappresentati come punti esterni al box e sono stati lasciati all'interno dell'analisi.

#### 6.4.3.1 Calcolo del contributo % di ogni congenerere all'interno delle osservazioni

Una prima analisi consiste nel valutare i valori delle concentrazioni di ogni analita espresse come somma del contributo di ogni congenerere in percentuale rispetto al contenuto totale di diossine rilevato. In particolare, per ogni campione (di seguito indicato come ID\_OSS) si parametrizzano i valori dei diversi congeneri rilevati in funzione della somma totale delle diossine riscontrate in quel campione. Raggruppando i dati per (ID\_OSS) si calcola PercOSS come:

$$\text{PercOSS} = \text{Val\_Calc} * 100 / \text{sum (Val\_Calc)}$$

dove "Val\_Calc" sono i valori misurati come riportato in Tabella 10

Di seguito i dati vengono riportati sottoforma di boxplot per i tre diversi livelli di analisi.

- Primo livello analisi: raggruppamento per singolo congenerere utilizzando tutti i dati disponibili

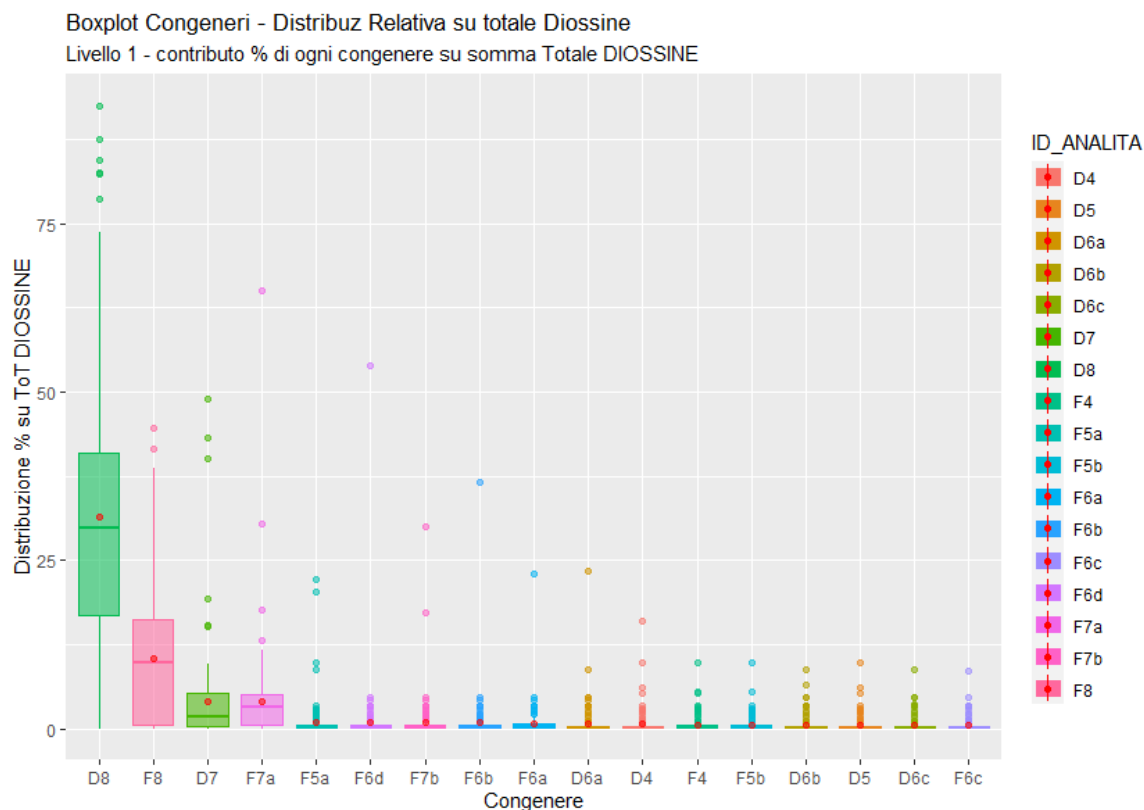


Figura 26. Box e whiskers plot delle concentrazioni espresse in percentuale rispetto al contenuto totale, dei diversi congeneri, sull'intero dataset.

Ogni box plot rappresenta il contenuto relativo del congenerere all'interno dell'intero set di osservazioni, senza valutare differenziazione per Stagione o Gruppo.

Dal grafico in Figura 26 si evince che il congenere nettamente più presente è D8 ovvero O8CDD (OctaCDD) che costituisce mediamente circa il 32% del contenuto di diossine totale. A seguire vi è F8 ovvero O8CDF (OctaCDF) con un contenuto medio di circa 8% e D7 (1.2.3.4.6.7.8-H7CDD) e F7a (1,2,3,4,6,7,8- H7CDF), con contenuti medi rispettivamente di 3,2% e 2,5%.

- Secondo livello analisi: raggruppamento per singolo congenere e valutazione impatto fattore stagionalità e poi fattore “Gruppo”

Il secondo livello di analisi consiste nel valutare i valori delle concentrazioni di ogni analita espresse come somma del contributo di ogni congenere in percentuale rispetto al contenuto totale di diossine rilevato per ogni osservazione distinguendo i dati in base ai due fattori principali, ovvero periodo (“Stagione”) e luogo del campionamento (“Grouping”)

A tale riguardo si analizza un boxplot dei valori % misurati per ogni osservazione raggruppando i dati per “Stagione”.

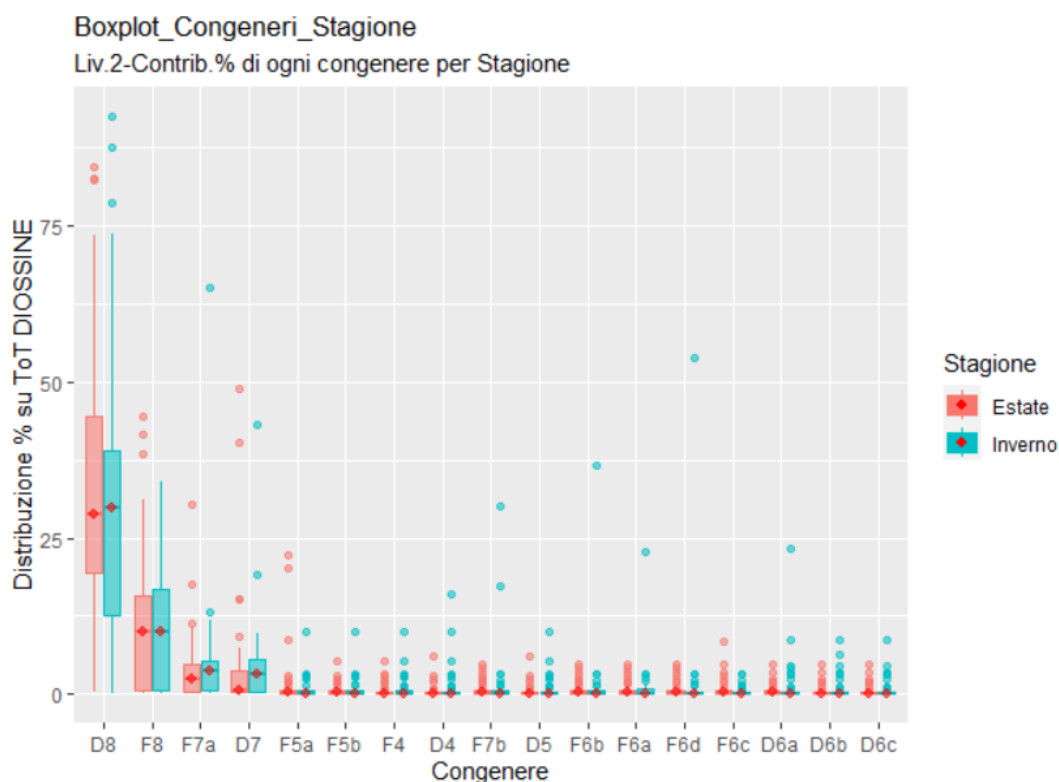


Figura 27. Box e whiskers plot delle concentrazioni espresse in percentuale rispetto al contenuto totale, dei diversi congeneri, suddivisi in base al fattore “Stagione”

Dal grafico in Figura 27 si evince che il congenere nettamente più presente è D8 per il quale non si riscontrano grosse differenze distinguendo tra valori estivi ed invernali. A seguire vi sono F8 e poi F7a e D7, per i quali invece la mediana cambia sensibilmente se si considerano i dati Estivi rispetto a quelli invernali.

Dopo analisi grafica si sono analizzati i dati attraverso Wilcoxon Paired test per evincere eventuali differenze statisticamente significative tra estate e inverno per ognuna dei singoli congeneri.

**Il Wilcoxon Paired test** (o anche Wilcoxon signed-rank test) si utilizza come alternativa al test t quando i dati di partenza sono non parametrici e accoppiati. Nel caso dell’analisi per “Stagione” i dati sono appunto non normali ma accoppiati in quanto vi è un set di dati di campioni prelevati e misurati in estate ed esattamente lo stesso set di dati misurati in inverno.

Di seguito viene riportato lo schema del processo decisionale di scelta dei diversi test statistici utilizzati in questo lavoro:

How many samples?	Paired/ Unpaired Dependent/ Independent samples?	All sample(s) are drawn from a normal distribution?/ Parametric (P) or non-parametric test (NP)?	Name of the statistical test	Observations
1 sample	One sample only	Yes/P	One sample t-test	
		No/NP	Wilcoxon rank sum test, One Sample Chi-Square test	
2 samples	Paired	Yes/P	Paired t-test	
		No/NP	Wilcoxon matched pairs test	
	Unpaired	Yes/P	Independent samples t-test	It assumes that the two samples have equal variance (in other words that the difference between the variance of the two samples has not statistical significance). The F test may be used to prove this assumption.
		Yes/P	Welch's corrected unpaired t-test	It assumes that those two samples have unequal variance. The F test may be used to prove this assumption.
		No/NP	Mann-Whitney U test	We may observe that is only one nonparametric test for unpaired data, instead of 2 tests for parametric data. This is happened because a nonparametric tests will not rely on assumptions that the data are drawn from a normal distribution, thus the use of variance become meaningless
	3 or more samples	Paired	Yes/P	Repeated-measures one-way ANOVA
No/NP			Friedman's test	Post hoc tests are available, able to make comparison between each and every pair of samples from the experiment.
Unpaired		Yes/P	One-way ANOVA	Post hoc tests are available
		No/NP	Kruskal-Wallis test	Post hoc tests are available

Figura 28. Schema di supporto per la scelta statistica. (Marusteri M., 2010).

Di seguito un Riepilogo dei risultati.

Wilcox test tra Estate vs Inverno					
Se p.Value >0.05 non c'è trend significativo					
	meanCong	medianCong	Perc25Cong	Perc75Cong	p.value
<b>D8</b>					
Estate	32.805	23.700	14.200	40.400	0.394
Inverno	31.538	21.500	11.400	35.400	0.394
<b>F8</b>					
Inverno	8.434	8.600	0.350	13.500	0.937
Estate	8.434	8.000	0.400	12.400	0.937
<b>D7</b>					
Inverno	4.020	2.000	0.200	6.200	0.413
Estate	2.572	0.400	0.200	3.500	0.413
<b>F7a</b>					
Inverno	2.849	3.200	0.300	4.500	0.313
Estate	2.107	0.450	0.350	4.000	0.313
<b>F5a</b>					
Estate	0.685	0.200	0.100	0.400	0.095
Inverno	0.300	0.100	0.100	0.300	0.095
<b>F7b</b>					
Inverno	0.419	0.100	0.100	0.350	0.014
Estate	0.334	0.350	0.100	0.450	0.014
<b>F6a</b>					
Inverno	0.389	0.100	0.100	0.450	0.151
Estate	0.322	0.300	0.100	0.450	0.151
<b>F4</b>					
Inverno	0.355	0.100	0.100	0.350	0.724
Estate	0.242	0.100	0.100	0.250	0.724

<b>F6b</b>					
Estate	0.340	0.300	0.100	0.400	0.008
Inverno	0.316	0.100	0.100	0.350	0.008
<b>D6a</b>					
Inverno	0.315	0.100	0.100	0.300	0.095
Estate	0.228	0.250	0.100	0.350	0.095
<b>D6b</b>					
Inverno	0.289	0.100	0.100	0.300	0.128
Estate	0.212	0.100	0.100	0.350	0.128
<b>D6c</b>					
Inverno	0.273	0.100	0.100	0.300	0.172
Estate	0.212	0.100	0.100	0.350	0.172
<b>F5b</b>					
Estate	0.272	0.250	0.100	0.400	0.015
Inverno	0.193	0.100	0.100	0.300	0.015
<b>F6d</b>					
Estate	0.266	0.300	0.100	0.400	0.004
Inverno	0.260	0.100	0.100	0.150	0.004
<b>D5</b>					
Inverno	0.243	0.100	0.100	0.300	0.946
Estate	0.195	0.100	0.100	0.300	0.946
<b>F6c</b>					
Estate	0.243	0.100	0.100	0.400	0.002
Inverno	0.145	0.100	0.100	0.100	0.002
<b>D4</b>					
Inverno	0.234	0.100	0.100	0.300	0.903
Estate	0.175	0.100	0.100	0.250	0.903

Tabella 15. Tabella riassuntiva dati relative alla Valutazione dell'impatto del fattore stagionalità. Oltre ai valori di mediana, 1° e 3° Quartile risultanti per ognuno degli analiti a secondo della stagione di rilevamento, si riporta anche il risultato del pairwise Wilcox test in termini di p-Value

Il secondo livello di analisi consiste nel valutare i valori delle concentrazioni di ogni analita espresse come somma del contributo di ogni congenere in percentuale rispetto al contenuto totale di diossine rilevato per ogni osservazione distinguendo i dati in base al momento del campionamento al fine di verificare eventuali impatti del punto di campionamento sui contenuti di Diossine.

A tale riguardo si analizza un boxplot dei valori % misurati per ogni osservazione raggruppando i dati per "Grouping" ovvero zona di prelievo.

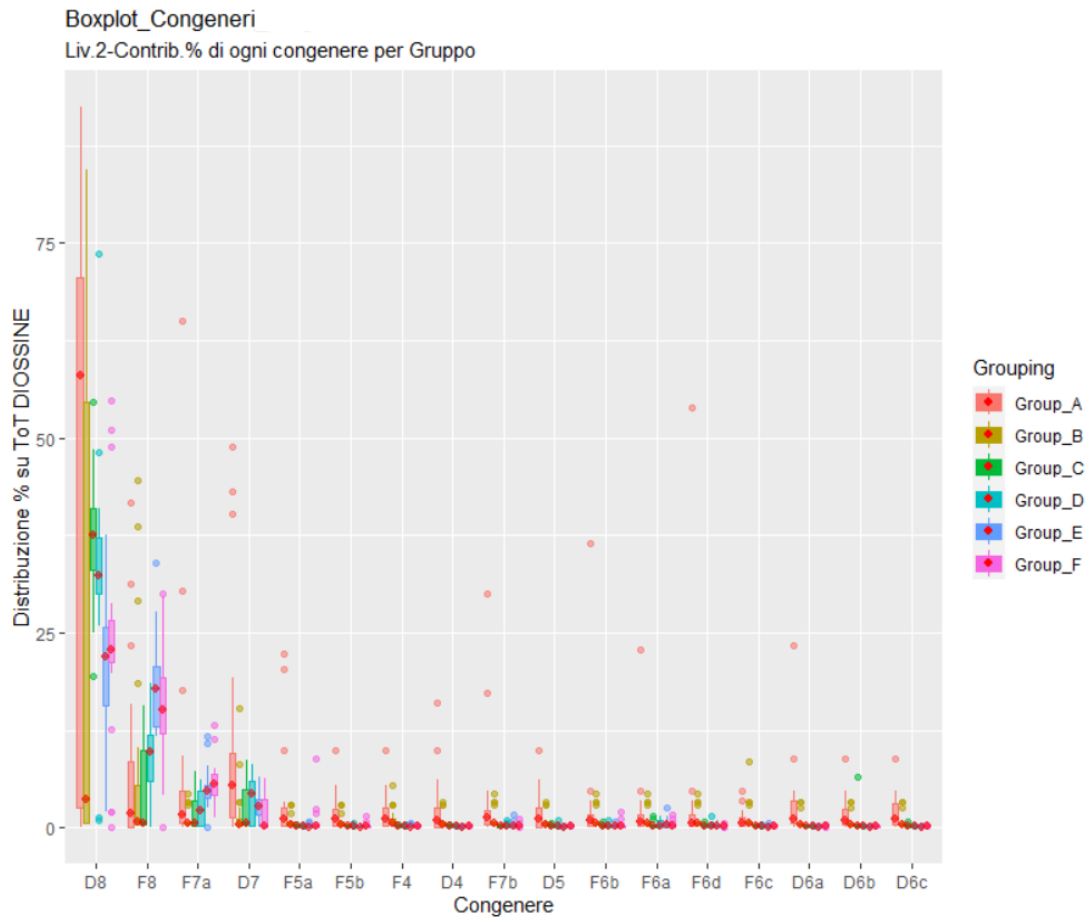


Figura 29. Box e whiskers plot delle concentrazioni espresse in percentuale rispetto al contenuto totale, dei diversi congeneri, suddivisi in base al fattore "Grouping", ovvero punto di campionamento

Dal grafico si evince che il congenere nettamente più presente è, anche in questo caso, il D8 per tutti i gruppi. A seguire i congeneri più impattanti dipendono dal Gruppo di appartenenza.

Dopo analisi grafica si sono analizzati i dati attraverso **Mann-Whitney U test** per evincere eventuali differenze statisticamente significative tra i gruppi, per ognuna dei singoli congeneri. Il test è stato scelto in base allo schema riportato nella figura 28 tenendo conto del fatto che in questo caso l'analisi viene fatta tra due gruppi disaccoppiati (2 samples - Unpaired).

Il test effettua confronti a coppie e se significativo afferma che i due gruppi di dati appartengono a popolazioni differenti ( $p\text{-value} < 0.05$ ).

Di seguito è riportato un riassunto del risultato del test.



p.value Mann-Whitney U Test tra Gruppi

Se p.Value >0.05 non c'è trend significativo

	GroupA					GroupB				GroupC			GroupD		GroupE
	GroupB	GroupC	GroupD	GroupE	GroupF	GroupC	GroupD	GroupE	GroupF	GroupD	GroupE	GroupF	GroupE	GroupF	GroupF
D4	0.443	0.039	0.015	0.015	0.015	0.005	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	NaN	NaN	NaN
D5	0.398	0.058	0.024	0.008	0.008	0.029	0.002	0.001	0.000	0.004	0.000	0.000	1.000	0.342	0.342
D6a	0.178	0.000	0.000	0.000	0.000	0.065	0.005	0.004	0.020	0.001	0.000	0.007	0.342	0.554	0.163
D6b	0.595	0.009	0.000	0.000	0.000	0.218	0.004	0.004	0.004	0.000	0.000	0.000	NaN	NaN	NaN
D6c	0.318	0.000	0.000	0.000	0.000	0.095	0.004	0.004	0.004	0.000	0.000	0.000	0.342	NaN	0.342
D7	0.057	0.403	0.136	0.753	0.012	0.123	0.237	0.003	0.880	0.445	0.000	0.026	0.643	0.065	0.008
D8	0.762	0.104	0.571	0.870	0.950	0.081	0.273	0.409	0.473	0.008	0.000	0.000	0.310	0.155	0.626
F4	0.969	0.023	0.003	0.017	0.001	0.000	0.000	0.000	0.000	0.002	0.000	0.000	0.298	0.342	0.081
F5a	0.601	0.016	0.000	0.035	0.026	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.073	0.020	0.040	0.868
F5b	0.701	0.017	0.001	0.031	0.027	0.000	0.000	0.001	0.000	0.015	0.000	0.444	0.177	0.121	0.891
F6a	0.365	0.711	0.906	0.076	0.434	0.042	0.516	0.124	0.185	0.412	0.000	0.148	0.117	0.526	0.038
F6b	0.549	0.513	0.297	0.786	0.100	0.056	0.078	0.222	0.016	0.313	0.000	0.044	0.320	0.510	0.083
F6c	0.143	0.856	0.019	0.038	0.011	0.111	0.001	0.002	0.001	0.000	0.000	0.000	1.000	0.342	0.342
F6d	0.365	0.653	0.082	0.704	0.030	0.072	0.015	0.287	0.004	0.021	0.000	0.004	0.171	0.621	0.054
F7a	0.183	0.604	0.738	0.028	0.021	0.028	0.130	0.000	0.000	0.213	0.000	0.002	0.000	0.000	0.481
F7b	0.584	0.122	0.007	0.109	0.007	0.200	0.026	0.515	0.043	0.086	0.000	0.076	0.374	0.775	0.275
F8	0.075	0.036	0.045	0.000	0.000	0.503	0.378	0.001	0.005	1.000	0.000	0.004	0.000	0.001	0.003

Tabella 16. Tabella riassuntiva dei risultati in termini di p-Value del test Mann-Whitney U effettuato tra i diversi gruppi. La significatività è prevista per p-Value<0.05 rappresentato in rosso. In caso di significatività si rigetta ipotesi nulla, ovvero i due gruppi analizzati presentano distribuzioni simili

Dai risultati del test riportato nella tabella 15 si evince che il Gruppo A ha valori equivalenti al gruppo B, mentre risulta avere valori significativamente diversi rispetto agli altri gruppi su quasi tutti i congeneri. Anche i gruppi D, E ed F risultano essere per la maggior parte dei congeneri, statisticamente simili tra loro, e diversi dagli altri gruppi; infine, il gruppo C risulta diverso dagli altri. Analizzando, invece i congeneri contenuti in quantità prevalente ovvero D8 e F8 per entrambi risulta evidente l'impatto del punto di prelievo (ovvero del "Grouping") rispetto al totale delle diossine presenti nel sito, sebbene tale risultato sembrerebbe essere affetto da una grossa variabilità nei dati riscontrati nei gruppi A e B per i quali la differenza tra 1° e 3° quartile risulta molto elevata rispetto ai gruppi C e D.

Dall'analisi emergono quindi **tre macro-gruppi affini** per la distribuzione del contenuto di diossine nel suolo: uno rappresentato dai siti A e B; uno rappresentato dai gruppi D, E ed F ed infine un ulteriore gruppo rappresentato da C che risulta più assimilabile al macro-gruppo A/B rispetto a quello D/E/F.

Ne deriva che il **tipo di suolo risulta ininfluenza per quanto riguarda il contenuto in diossine**. I tre macrogruppi sono infatti caratterizzati da suoli dissimili fra loro; se si guardasse ai tipi di suolo le accoppiate sarebbero A-D; C-F; E-G (parte di pianura); B; G (parte di collina).



- Terzo livello analisi: raggruppamento per singolo congenere e valutazione combinata dei fattori

Il terzo livello di analisi consiste nel valutare i valori delle concentrazioni di ogni analita espresse come somma del contributo di ogni congenere in percentuale rispetto al contenuto totale di diossine rilevato per ogni osservazione distinguendo i dati in base alla combinazione dei due fattori principali, periodo (“Stagione”) e luogo del campionamento (“Grouping”)

A tale riguardo si analizza un boxplot dei valori % misurati per ogni osservazione raggruppando i dati per “Stagione” e visualizzandoli per ogni gruppo e poi anche suddividendo i dati di ogni gruppo per stagione.

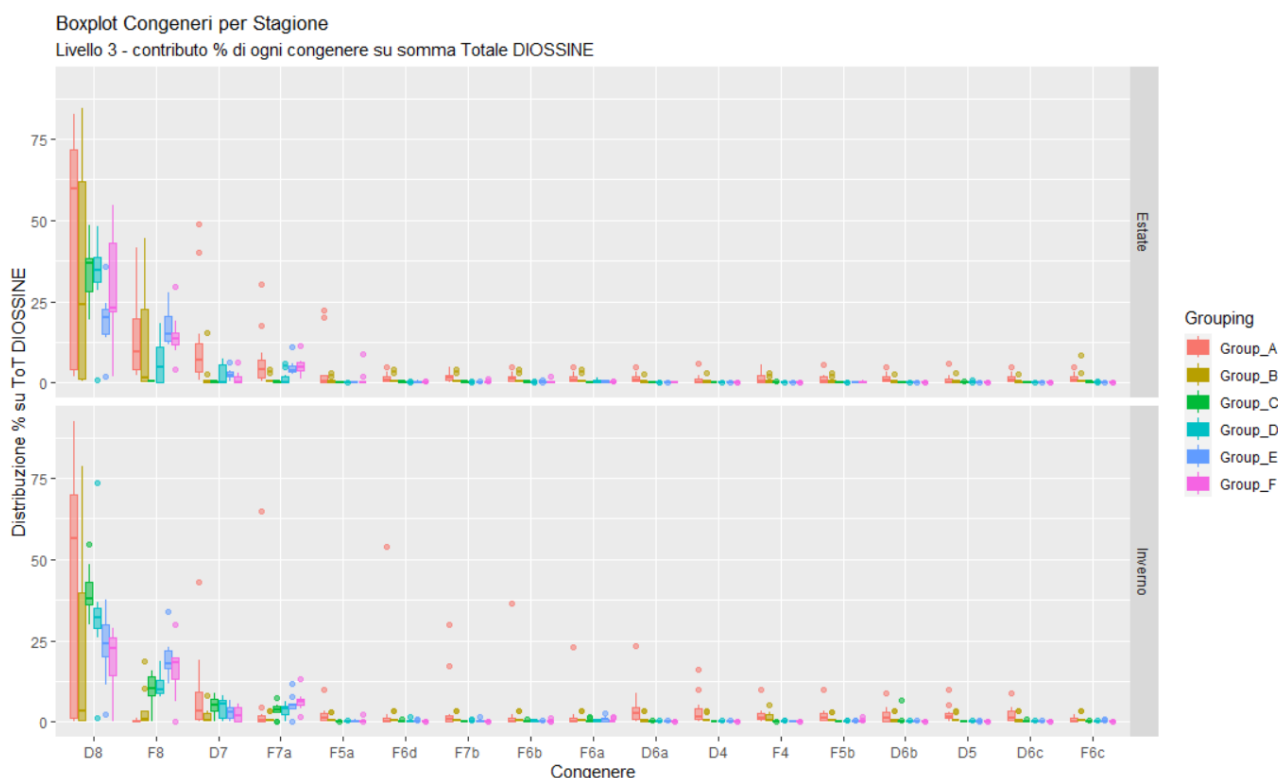


Figura 30. Box e whiskers plot delle concentrazioni espresse in percentuale rispetto al contenuto totale, dei diversi congeneri, suddivisi in base al fattore “Grouping” (ovvero punto di campionamento) relativamente ai due diversi possibili fattori di stagione (estate, Inverno)

Il congenere nettamente più presente è in tutti i casi il D8 ovvero O8CDD (OctaCDD). A seguire i congeneri più impattanti dipendono dal Gruppo di appartenenza.

Dopo analisi grafica si sono analizzati i dati attraverso Wilcoxon Paired test per evincere eventuali differenze statisticamente significative tra estate e inverno all’interno dei singoli gruppi, per ognuna dei singoli congeneri.

Il test è stato scelto in base allo schema riportato in Figura 28 tenendo conto del fatto che in questo caso l’analisi viene fatta tra due gruppi accoppiati (2 samples - paired).

Wilcox test tra Estate vs Inverno						
Se p.Value >0.05 non c'è trend significativo						
	GroupA	GroupB	GroupC	GroupD	GroupE	GroupF
	Es_In	Es_In	Es_In	Es_In	Es_In	Es_In
D7	0.236	0.324	0.026	0.199	0.597	0.520
F7a	0.008	1.000	0.026	0.096	0.212	0.186
F7b	0.744	1.000	0.000	0.472	0.198	0.095
D6a	0.066	0.324	0.001	0.544	1.000	0.272
F6a	0.624	1.000	0.026	1.000	0.545	0.940
D6b	0.713	0.324	0.014	1.000	1.000	1.000
F6b	0.369	1.000	0.003	0.140	0.130	0.733
D6c	0.713	0.324	0.003	1.000	0.705	1.000
F6c	0.327	0.791	0.001	0.879	0.879	1.000
D5	0.025	1.000	0.000	0.940	0.940	1.000
F5a	0.487	0.910	0.001	1.000	0.520	0.880
F6d	0.462	1.000	0.003	0.495	0.596	0.471
F5b	0.347	0.910	0.000	0.733	0.240	0.733
D4	0.016	1.000	0.000	1.000	1.000	1.000
F4	0.189	0.520	0.000	0.544	0.150	1.000
D8	0.775	0.473	0.162	0.385	0.273	0.406
F8	0.000	0.496	0.003	0.121	0.427	0.273

Tabella 17. Tabella riassuntiva dei risultati in termini di p-Value del test Wilcoxon paired test effettuato tra i diversi gruppi sulla base dei dati relativi calcolati come % rispetto alla sommatoria delle diossine. La significatività è prevista per p-Value<0.05 rappresentato in rosso. In caso di significatività si rigetta ipotesi nulla, ovvero i due gruppi analizzati presentano distribuzioni simili

Dai risultati del test riportato nella tabella riassuntiva, si evince che il Gruppo C è l'unico per il quale risultano significative differenze tra i valori riscontrati tra estate e inverno su quasi tutti i congeneri.

#### 6.4.3.2 Conclusioni

Dall'analisi dei dati sul contenuto totale di diossine, effettuata sia attraverso elaborazione grafica che tramite test di comparazione statistica, valutando il possibile impatto dei fattori principali, si ottiene come risultato, che anche in questo caso il fattore determinante sul contenuto di Diossine è il sito di campionamento.

- Il congenero nettamente più presente è il D8 ovvero O8CDD (OctaCDD) che costituisce mediamente circa il 32% del contenuto di diossine totale. A seguire vi sono F8 ovvero

O8CDF (OctaCDF) con un contenuto medio di circa 8% e D7 (1.2.3.4.6.7.8-H7CDD) e F7a (1,2,3,4,6,7,8- H7CDF), con contenuti medi rispettivamente di 3,2% e 2,5%.

- Analizzando i congeneri contenuti in quantità prevalente ovvero D8 e F8 per entrambi risulta evidente l'impatto del punto di prelievo (ovvero del "Grouping") rispetto al totale delle diossine presenti nel sito: in tutti i casi i congeneri sempre più presenti sono il D8, F8 e il D7, mentre in funzione del gruppo si hanno concentrazioni % diverse per tutti gli altri congeneri.
- I gruppi hanno sostanzialmente delle distribuzioni % diverse per quasi tutti i congeneri.
  - Il Gruppo A ha valori equivalenti al gruppo B, mentre risulta avere valori significativamente diversi rispetto agli altri gruppi su quasi tutti i congeneri.
  - I gruppi D, E ed F risultano essere per la maggior parte dei congeneri, statisticamente simili tra loro, e diversi dagli altri gruppi;
  - Il gruppo C risulta diverso dagli altri
  - NON c'è differenza statisticamente significativa per nessun congenere fra i contenuti rilevati in Estate, o in Inverno. Fa eccezione il gruppo C per il quale invece tale differenza stagionale risulta significativa per tutti i congeneri (Tabella 17).

## 6.5 Confronto con Profili tipici di Congeneri

Di seguito si riporta un riassunto di quanto trovato tramite bibliografia e riportato nei grafici successivi relativamente ai Profili tipici di Congeneri in funzione della fonte di emissione (Fingerprint) secondo quanto riportato in letteratura (Cleverly, 1997) (Istituto Superiore di Sanità , 2006) (Dopico M., 2015).

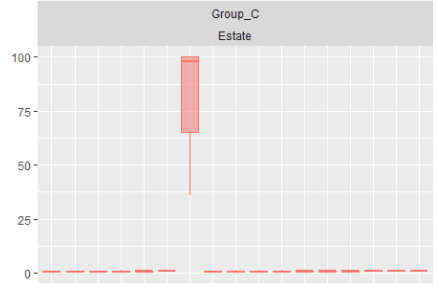
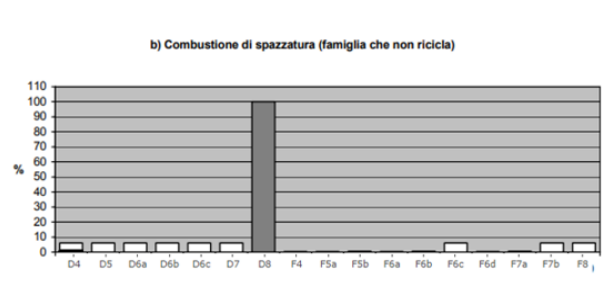
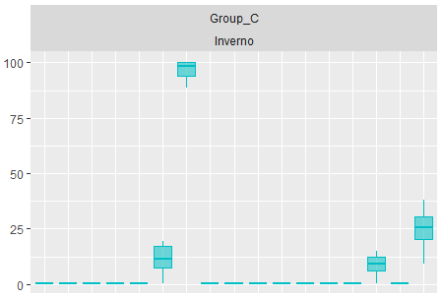
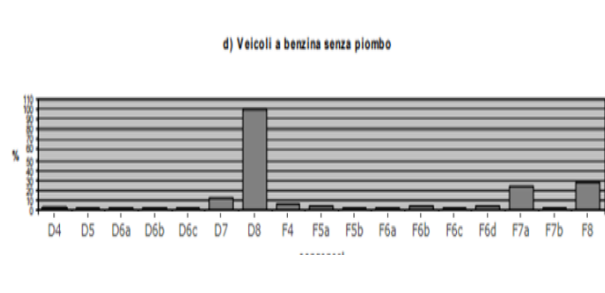
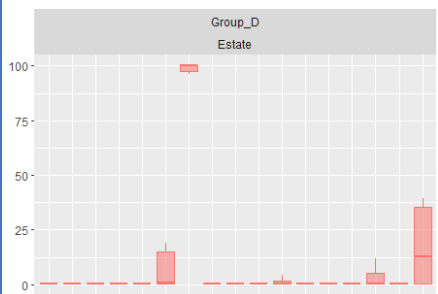
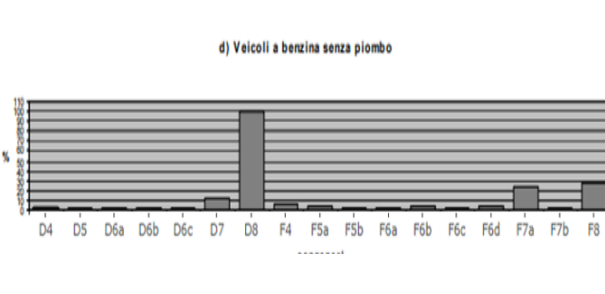
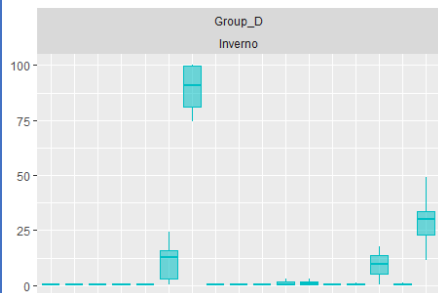
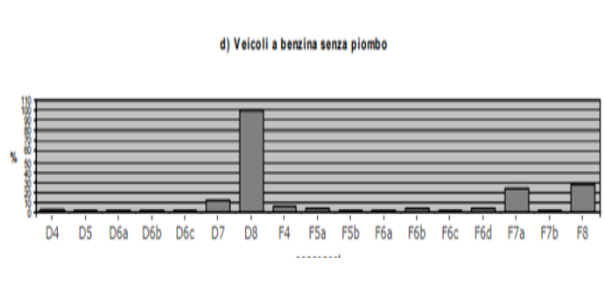
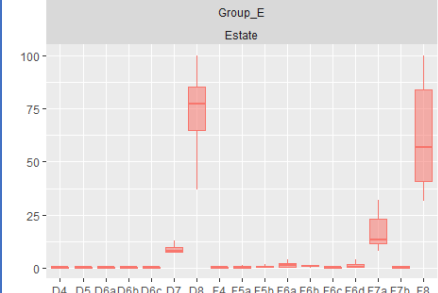
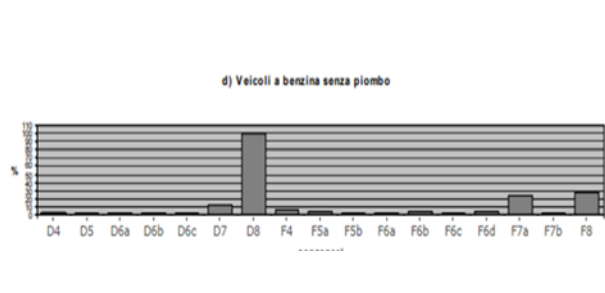
Processo industriale	Fingerprint Diossine (congeneri più presenti) [valori assoluti o In %]				
	1°Cong.	2°Cong.	3°Cong.	4°Cong.	5°Cong.
<i>Combustione Rifiuti solidi urbani</i>	D8	D7	F7a	F8	F6a
<i>Inceneritori rifiuti medici, Industriali</i>	F8	F7a	D8	D7	F6a
<i>Inceneritori rifiuti pericolosi</i>	F7a	F8	F6a	F6b	D8
<i>Industria di Zinco, rame e alluminio</i>	F7a	F8	F5b	D8	F6a, F6b D7
<i>Industria del piombo</i>	F4	F5b	F6a	F5a	F7a
<i>Impianti sinterizzazione acciaio</i>	F7a	F5b	F4	F8	
<i>Fonderie/ Impianto di cokeria</i>	D8	F7a	F8		
<i>Trattamento acque reflue</i>	D8	F8	D7	F7a	F7b
<i>Cartiere</i>	D8	D5			
<i>Cementifici</i>	F4	D8	D7	F8	F5b
<i>Inceneritori Fanghi di scarico</i>	D8	F4	D7	F8	F7a
<i>Pentaclorofenolo ad uso tecnico (pesticida)</i>	D8	F8	D7	F7a	D4
<b>Processo NON Industriale</b>					
<i>Combustione domestica di legna e carbone</i>	D7	F6a, F6b, F6c	F4	F7a	
<i>Veicoli a benzina (senza piombo)</i>	D8	F8	F7a	D7	F4
<i>Veicoli Diesel</i>	D8	F8	F7a	D7	F4
<i>Pesticidi clorurati</i>	D8	F8	D7	F7a	
<i>Combustione di rifiuti domestici Riciclati</i>	F7a	D7	F8	D8	F6d
<i>Combustione di rifiuti domestici NON Riciclati</i>	D8				
<i>Incenerimento carcasse animali infetti da afta epizootica</i>	D8	F7a	D7	F8	F6d
<i>2,4-D (diserbante)</i>	F7a	D5	F6a	F5a	D6b
<i>Incenerimento Legno industriale</i>	D8	F7a	F8	D7	F6b
<i>Caldaie industriali a petrolio</i>	D8	F8	D4	F4	D7
<i>Combustione cavi i PVC</i>	D7	F4	F5a, F8	F5b, F6a, F7a	D6a

Tabella 18. Riassunto di quanto trovato in bibliografia (Cleverly, 1997) (Istituto Superiore di Sanità , 2006) (Dopico M., 2015) relativamente ai Profili tipici di Congeneri in funzione della fonte di emissione.

Tali profili tipici servono a capire eventuali fonti di contaminazione che portano ad un aumento dei livelli tipici di alcuni congeneri di diossine nei suoli.

Pertanto, li si confronta con quanto emerso dalle analisi fatte al paragrafo 6.4. Si sceglie di utilizzare il livello massimo di dettaglio ovvero secondo i fattori "Grouping" suddivisi in funzione della "Stagione".

Gruppo	Stagione	Finger print	Fingerprint simile
<u>Group A</u> Molinella	<u>Estate</u>	<p>Group_A Estate</p>	<p>d) Veicoli a benzina senza piombo</p>
	<u>Inverno</u>	<p>Group_A Inverno</p>	<p>b) Caldaie industriali a petrolio</p> <p>b) Incenerimento di rifiuti solidi urbani</p>
<u>Group B</u> Jolanda di Savoia	<u>Estate</u>	<p>Group_B Estate</p>	<p>a) PCP ad uso tecnico</p> <p>congeneri</p>
	<u>Inverno</u>	<p>Group_B Inverno</p>	<p>a) PCP ad uso tecnico</p> <p>congeneri</p>

Gruppo	Stagione	Finger print	Fingerprint simile
<u>Group C</u> <u>Guastalla</u>	<u>Estate</u>		
	<u>Inverno</u>		
<u>Group D</u> <u>Alfonsine</u>	<u>Estate</u>		
	<u>Inverno</u>		
<u>Group E</u> <u>Langhirano</u>	<u>Estate</u>		

Gruppo	Stagione	Finger print	Fingerprint simile
	<u>Inverno</u>	<p>Group_E Inverno</p>	<p>d) Veicoli a benzina senza piombo</p>
<u>Group F</u> <u>Gavello</u>	<u>Estate</u>	<p>Group_F Estate</p>	<p>d) Veicoli a benzina senza piombo</p>
	<u>Inverno</u>	<p>Group_F Inverno</p>	<p>d) Veicoli a benzina senza piombo</p>

Tabella 19: Individuazione dei fingerprint tipici dei diversi gruppi nelle diverse stagioni confrontati con le "impronte" degli inquinamenti tipici riscontrati in letteratura.

### 6.5.1 Conclusioni

Dalla tabella comparativa, i fingerprint identificati nei dati ad oggi rilevati mostrano un tipo di impronta dei congeneri sostanzialmente legata al fall-out atmosferico e all'inquinamento dell'aria caratteristica nota della pianura emiliana.

Fa eccezione il gruppo B in cui, invece, l'impronta tipica è quella legata a pesticidi utilizzati in agricoltura, cosa che risulta compatibile con la tipologia di suoli campionati.

Infine, il gruppo C in estate mostra un'impronta tipica del processo di combustione di spazzatura; il gruppo A in inverno di effetti legati a caldaie ad uso industriale. In entrambi i casi l'ubicazione dei punti di campionamento e della tipologia di attività agricole/industriali risulta compatibile con il tipo di fingerprint identificato nella presente analisi.



## 7 BIBLIOGRAFIA

- 1272/2008, R. C. (2008). *Classificazione armonizzata secondo l'allegato VI* .
- ARPA, sezione Provinciale Ferrara. (2010). *Ricerca di microinquinanti nei suoli di Bando di Argenta*. Allegato "Bando". Tratto da <https://www.arpae.it/it/il-territorio/ferrara/report-a-ferrara/suolo/ricerca-di-microinquinanti-in-suoli-superficiali-della-provincia-di-ferrara/view>
- ARPAE, S. P. (2017-2022). *Report Provinciali Qualità dell'Aria*. Tratto da <https://www.arpae.it/it/temi-ambientali/aria/report-aria/report-provinciali>
- ARPAT. (2006). *Diossine, furani e PCB. Agenzia per la protezione dell'ambiente e per i servizi tecnici*. Tratto da URL [http://www.salute.gov.it/imgs/C\\_17\\_pubblicazioni\\_821\\_allegato.pdf](http://www.salute.gov.it/imgs/C_17_pubblicazioni_821_allegato.pdf).
- ARPAT. (2013). *Studio per la stima di valori di fondo di PCDD (diossine) e PCDF (furani) nei suoli della Toscana*. Tratto da <https://www.arpat.toscana.it/documentazione/report/studio-per-la-stima-di-valori-di-fondo-di-pcdd-diossine-e-pcdf-furani-nei-suoli-della-toscana>
- ARPAV. (2009). *Microinquinanti organici in provincia di Venezia. Livelli in aria ambiente ed emissioni in atmosfera*.
- ARPAV. (2016). *Diossine, furani, PCB e IPA nei suoli del Veneto*.
- Autorità Europea per la sicurezza alimentare (EFSA). (2008). *Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Food [1] - Scientific Opinion of the Panel on Contaminants in the Food Chain*.
- Cleverly, D. S. (1997). *The Congener Profiles of Anthropogenic Sources of Chlorinated Dibenzo-p-Dioxins and Chlorinated Dibenzofurans in the United States*. *Organohalogen Compounds*, 32, 430-435.
- Committee on the Implications of Dioxin in the Food Supply, F. a. (2003). *Dioxins and Dioxin-like Compounds in the Food Supply: Strategies to Decrease Exposure*.
- D.Lgs 152/06. (s.d.). *Norme in materia ambientale*.
- Dent, D. a. (1981). *Soil Survey and Land Evaluation*. Georg Allen and Unwin Publishers, London.
- Dopico M., G. A. (2015). *Review of the current state and main sources of dioxins around the world*.
- European Chemicals Agency (ECHA). (s.d.). *Cancerogenicità secondo banca dati dell'inventario C&L (autoclassificazione)* .
- Fries. (1995). *A review of the significance of animal food products as potential pathways of human exposures to dioxins*.
- International Agency for Research on Cancer (IARC). (2016). *IARC MONOGRAPHS ON THE IDENTIFICATION OF CARCINOGENIC RISKS TO HUMANS*.
- ISO19258:2018. (2018). *Soil quality. Guidance on the determination of background values*.
- Istituto Superiore di Sanità . (2006). *Linee guida per la prevenzione della contaminazione da PCDD, PCDF e sostanze diossina-simili in azienda agricola*.
- Marusteri M., B. V. (2010). *Comparing groups for statistical differences: how to choose the right statistical test?* Tratto da [www.biochemia-medica.com](http://www.biochemia-medica.com)
- R Core Team. (2023). *R: A language and environment for statistical computing*. Tratto da <https://www.R-project.org/>
- Regione Emilia-Romagna. *Carta dei suoli della Regione Emilia-Romagna in scala 1:50.000. Edizione 2021*

[https://mappegis.regione.emilia-romagna.it/gstatico/documenti/dati\\_pedol/carta\\_suoli\\_50k.pdf](https://mappegis.regione.emilia-romagna.it/gstatico/documenti/dati_pedol/carta_suoli_50k.pdf)

U.S. Environmental Protection Agency (EPA). (2008). *Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs)*.

Ufficio Federale della Sanità Pubblica Svizzera. (2020). *Scheda informativa Idrocarburi Policiclici Aromatici*. Tratto da <https://www.bag.admin.ch/bag/it/home/gesund-leben/umwelt-und-gesundheit/chemikalien/chemikalien-a-z/polyzyklische-aromatische-kohlenwasserstoffepak.html>