

RAPPORTI TECNICI

AREA GEOLOGIA, SUOLI E SISMICA

2026



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

A cura di:

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

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

Con il contributo di:

Rosalia Costantino – Arpa, Direzione Tecnica - Responsabile del Servizio Osservatorio Energia Rifiuti e Siti Contaminati

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

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

Lorenzo Bertuzzi – Area Geologia, Suoli e Sismica. Settore Difesa del Territorio – Regione Emilia-Romagna

Paola Tarocco – Area Geologia, Suoli e Sismica. Settore Difesa del Territorio – Regione Emilia-Romagna

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

Immagine coordinata:

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

In copertina:

foto archivio RER

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



Emilia-Romagna

Direzione Generale cura del territorio e dell’ambiente

Area Geologia, Suoli e Sismica

Viale A. Moro 30, 40127 Bologna

telefono: 051 5274792

fax: 051 5274208

e-mail: segrgeol@regione.emilia-romagna.it

PEC: segrgeol@postacert.regione.emilia-romagna.it

Sito web: <https://ambiente.regione.emilia-romagna.it/it/geologia>

INDICE

1	PREMESSA.....	5
2	SCOPO DEL LAVORO	5
3	INTRODUZIONE	5
4	QUADRO NORMATIVO.....	6
5	GENERALITA' SUI MICROINQUINANTI ORGANICI.....	6
5.1	Diossine e furani.....	6
5.2	Valutazione dell'esposizione alle diossine	8
5.3	Policlorobifenili (PCB).....	8
5.4	Idrocarburi Policiclici Aromatici (IPA).....	10
6	MATERIALI E METODI.....	13
6.1	Modalità di campionamento.....	15
6.2	Metodi analitici.....	16
6.3	Concentrazioni Soglia di Contaminazione.....	16
7	ANALISI DEI DATI.....	17
7.1	Dataset e organizzazione dati.....	19
7.2	Metodo di analisi.....	19
7.3	Analisi correlazioni indicatori principali.....	20
7.4	Identificazione Fingerprint Diossine	36
7.5	Confronto con Profili tipici di Congeneri	48
7.6	Valutazione tossicologica ed implicazioni per la salute umana	70
7.7	Conclusioni generali	72
8	BIBLIOGRAFIA.....	74

1 PREMESSA

In questa seconda edizione del report tecnico relativo all' "Acquisizione di un quadro conoscitivo dei livelli di fondo di alcune molecole organiche nei suoli della pianura emiliano-romagnola" vengono introdotti i dati raccolti nelle ultime due campagne di campionamento.

Nel 2023 e 2024 sono state fatte due campagne di campionamento nelle province di Rimini e di Piacenza al fine di completare il quadro conoscitivo del contenuto di fondo di inquinanti organici nei suoli ad uso agricolo della regione Emilia-Romagna; i dati sono stati analizzati dal laboratorio ARPAE di Ravenna e successivamente sono stati elaborati dagli autori di questo report.

In questa seconda edizione si è mantenuto l'impianto del report originario inalterato, ampliando la base dati integrando i nuovi dati acquisiti con quelli del precedente lavoro.

2 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 ovvero, in base all'ISO 19258:2005:

- 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).

3 INTRODUZIONE

Si cita un passaggio dal documento ARPAAV, 2012 (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 in collaborazione con ARPAAE- 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 ARPAAE 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".

4 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)".

5 GENERALITA' 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).

5.1 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 β dell'anello aromatico e pochi o nessun atomo di cloro legato agli atomi di carbonio α 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 β e nessuno in α .

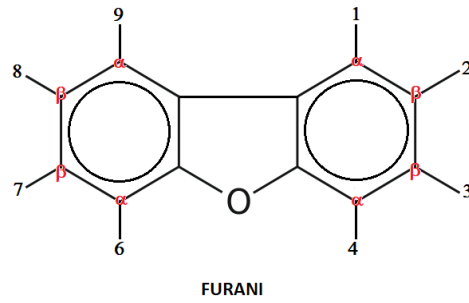
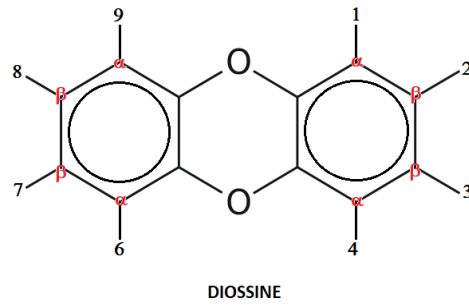


Figura 1 - Formula di struttura delle diossine e dei furani.

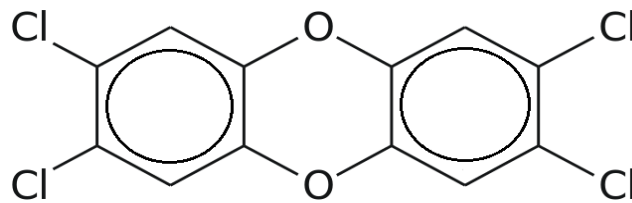


Figura 2 - Formula di struttura della 2,3,7,8-TCDD

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

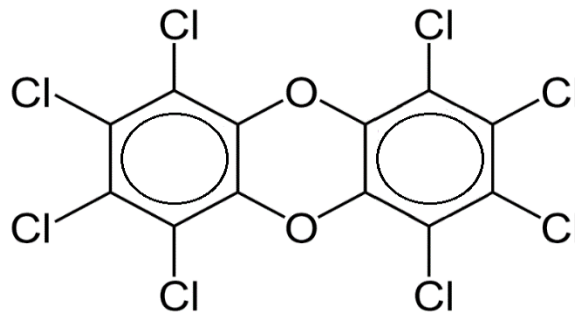


Figura 3. Formula di struttura della ottaclorodibenzo-p-diossina (OCDD)

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.

5.2 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

5.3 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 $C_{12}H_aCl_b$.

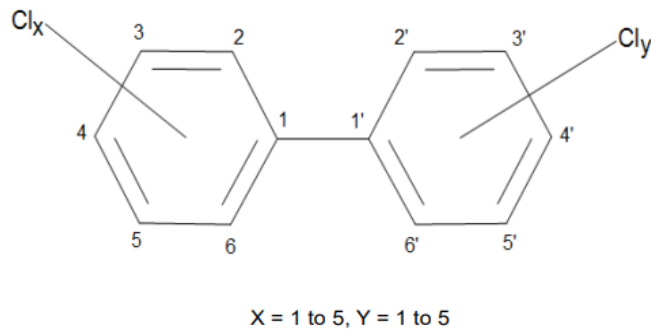


Figura 4. Formula di struttura dei PCB_ $C_{12}H_aCl_b$ (X può essere H o Cl)

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.

5.4 Idrocarburi Policiclici Aromatici (IPA)

Come dice il nome, gli idrocarburi policiclici aromatici (IPA) sono composti da almeno due anelli benzenici uniti tra loro (Figura 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 dipende ovviamente 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.**

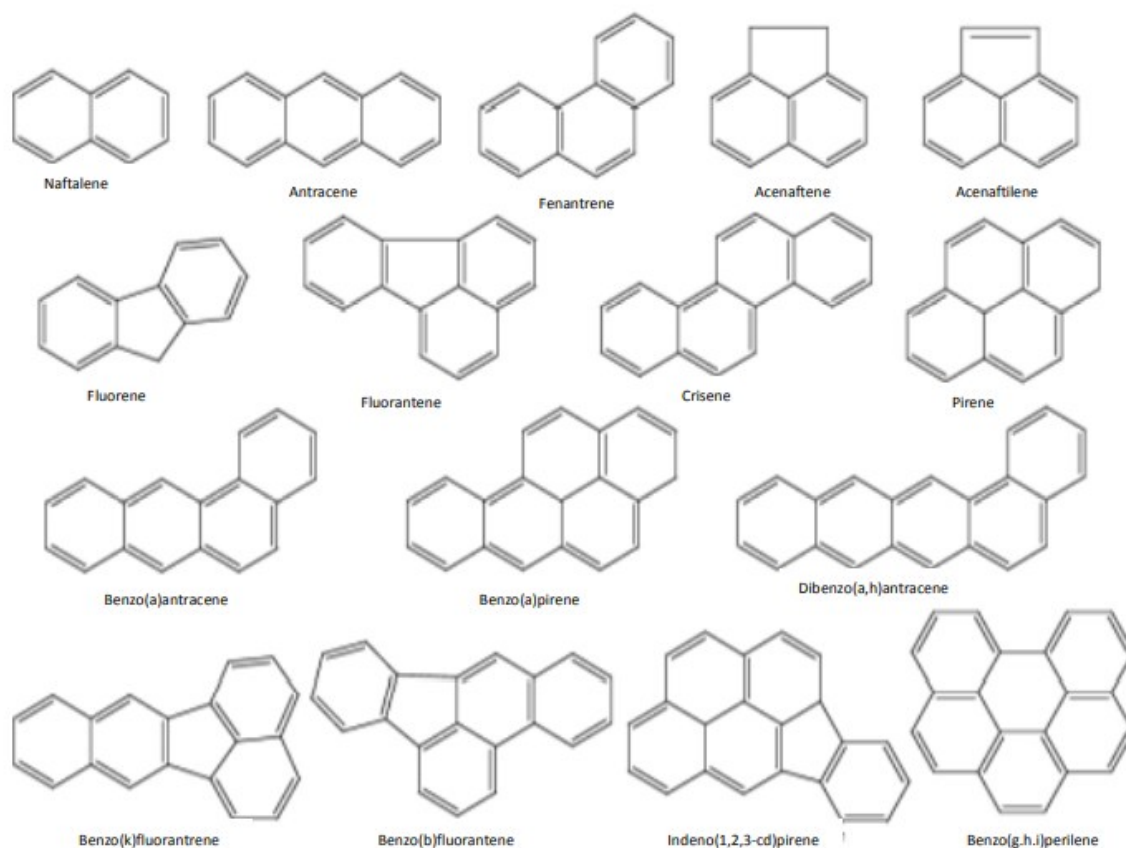


Figura 5. Struttura chimica di 16 IPA inseriti nella lista dei "priority pollutants" dell'EPA

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 '80 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 (come previsto da una nota interna di ARPAE).

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				<i>non elencato</i>
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				<i>non elencato</i>
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 Ufficio Federale della Sanità Pubblica — UFSP (2023). Scheda informativa: Idrocarburi Policiclici Aromatici (IPA). Berna, Svizzera.

6 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 di questi 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 delle **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) (Figura 6) e più precisamente entro i 6-10 km di distanza (Figura 7).

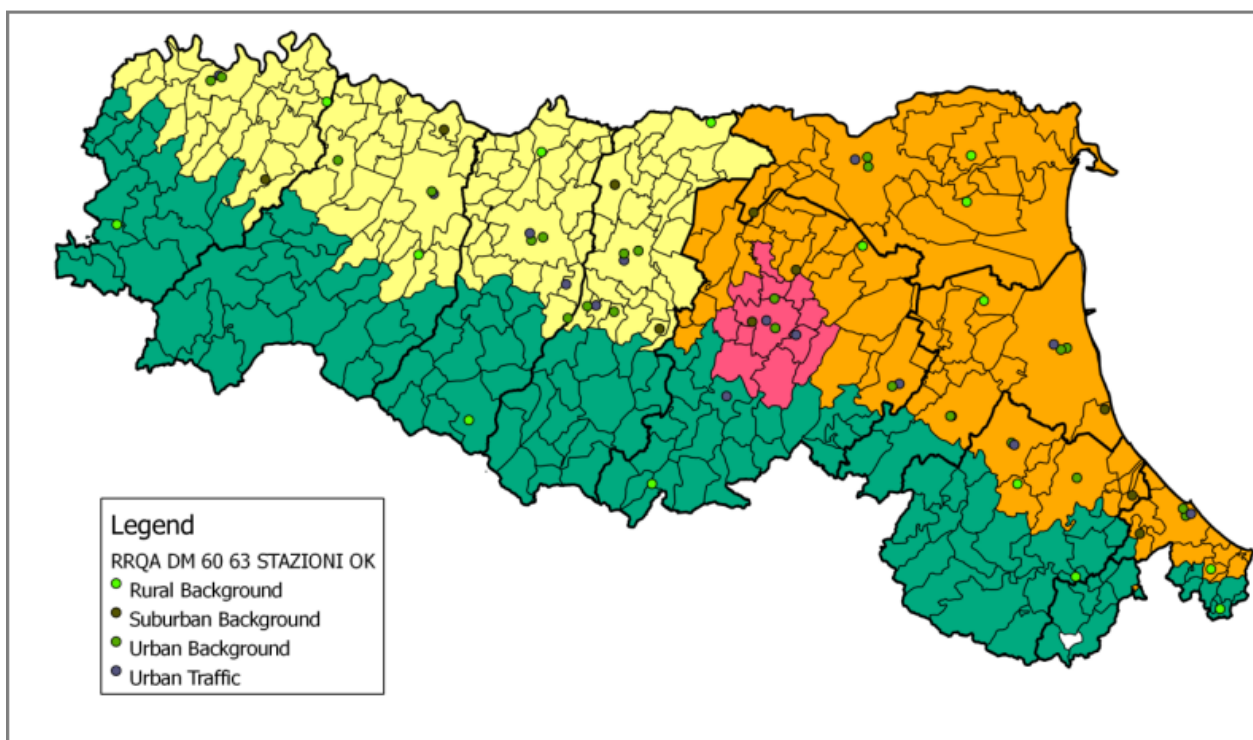


Figura 6. Attuale configurazione della rete di misura della qualità dell'aria (Fonte: Allegato DGR n.2001 del 27/12/2011)

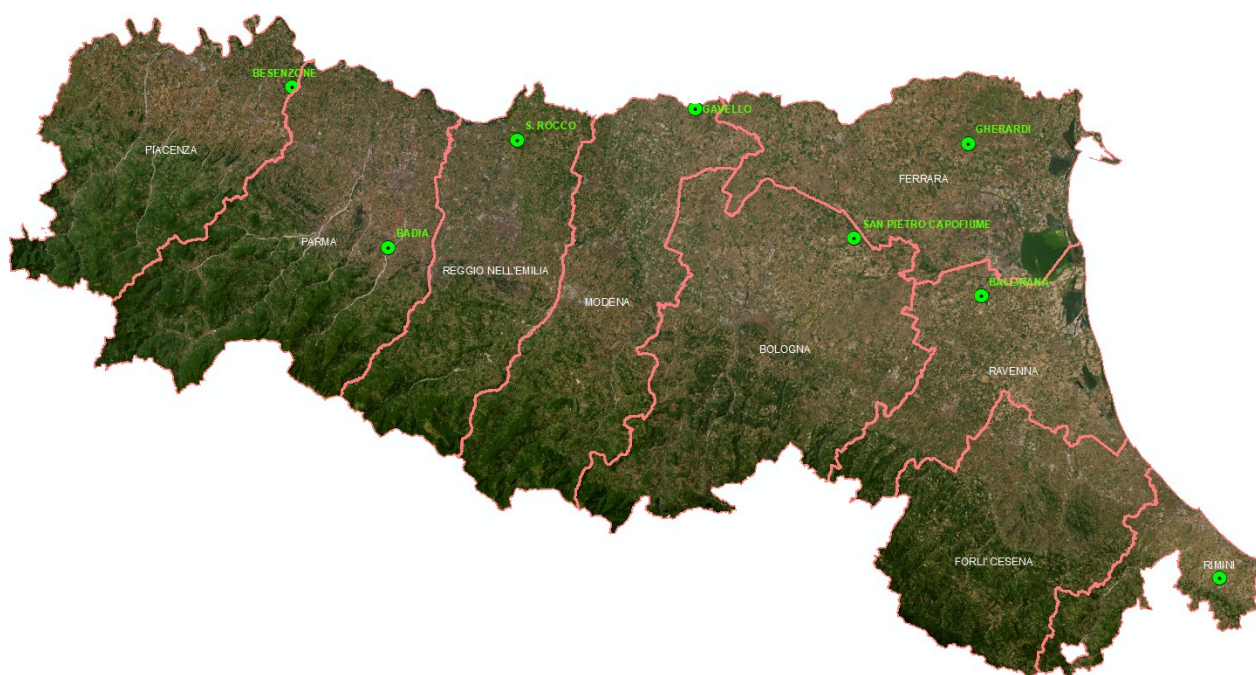


Figura 7. Stazioni di fondo rurale indagate



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 (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 ISO 19258/2005 (Soil quality – Guidance on the determination of background values), 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 dall'area Geologia, Suoli e Sismica (AGSS) 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	2021
Carta del carbonio organico % profondità 0-30 cm: strato raster con pixel di 1ha	RER-AGSS	2023
Carta della tessitura dei suoli profondità 0-30 cm: strato raster con pixel di 1ha	RER-AGSS	2023
Carta del pH dei suoli profondità 0-30 cm: strato raster con pixel di 1ha	RER-AGSS	2023
Carta del calcare totale profondità 0-30 cm: strato raster con pixel di 1ha	RER-AGSS	2025
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 ≥ 1 km.

6.1 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).

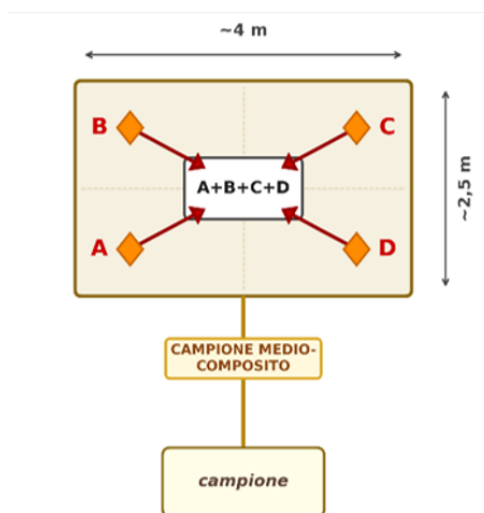


Figura 9. Schema di campionamento composito seguito nelle otto aree campione.

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 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 sono stati 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.

6.2 Metodi analitici

Il 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 della Tabella 5.

Parametro	U.M	Metodo
Sommatoria PCDD, PCDF	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), che la sommatoria IPA (25-37) che li comprende (vedi nota di ARPAE).

6.3 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, PCDF	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 5.4 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

7 ANALISI DEI DATI

L'analisi statistica dei dati è stata effettuata utilizzando il software di analisi statistica "R" 4.6.0. raggruppando i dati come nella tabella che segue. Le aree identificate sono state campionate in 10 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
Group H	PC PR	Besenzone	Besenzone	2024	Estate	10
					Inverno	10
						162

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

Il "Gruppo G" è stato considerato rappresentativo sia della provincia di Rimini che di quella di Forlì-Cesena, in quanto la stazione rurale nella provincia di FC è ubicata in zona collinare dove vi sono pochi suoli ad uso agricolo e pertanto si è scelta quella di San Clemente come rappresentativa per entrambe le province. Per quanto riguarda i tipi di suoli (UTS) 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 ¹	Unità tipologiche di suolo (UTS) ²
A	Molinella	2017	A6, A5	GAR1, SMB1, PRDz, FSL1, VIL2, LBA2, MAN1, NVL1, GLS2
B	Jolanda di Savoia	2018	A2	CLN1, LCOz, JOL1, MSF1, MSF3, MSF3
C	Guastalla	2019	A5	BEG1, RVE1, BRC1, BEG1, TERz
D	Alfonsine	2020	A6, A5	CTL1, SMB1, FSL1, LBA2, SEC1, RSD1
E	Langhirano	2021	A9, A7	CON6, MAMz, MAM1, CON4, CON3, BOG1, CAN1
F	Mirandola	2022	A5	BRC1, CIR1, RAM1, PIS1, TES1, RSD1, CPO1
G	San Clemente	2023	B1, A7	MLP, SSV, MLP, SCM1, RIM2, MRCy, MSN1
H	Besenzone	2024	A5, A6	SMB2, CSM1, CTL1, BAS1, MDC4, RNV2, SOR1, FNL1

Tabella 8. Unità suolo-paesaggio in scala 1:1.000.000 e tipi di suolo caratterizzati nelle aree campione

¹ https://geo.regione.emilia-romagna.it/cartpedo/catalogo_province.jsp

² https://geo.regione.emilia-romagna.it/cartpedo/catalogo_tipi_suolo.jsp

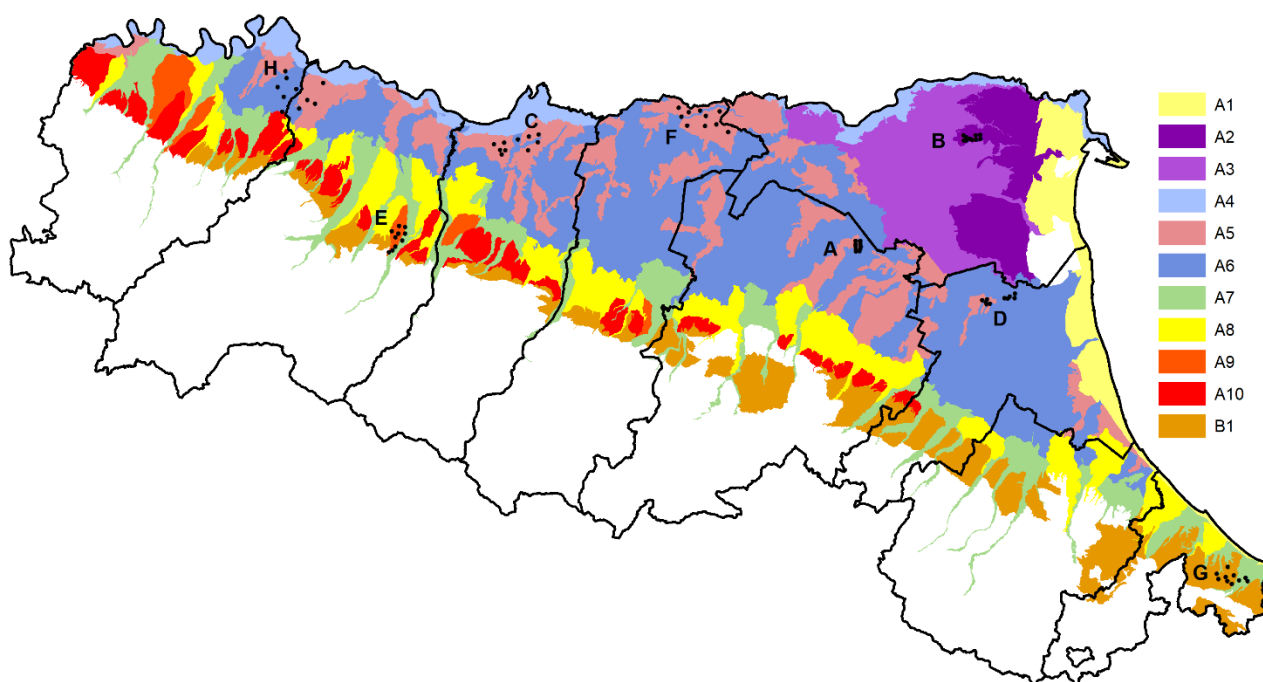


Figura 10. Rappresentazione dei punti di campionamento sovrapposti alle unità suolo-paesaggio in scala 1:1.000.000

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 1:1.000.000.

7.1 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**: identificazione geografica del campionamento, di seguito indicato come “Grouping”
- **Periodo** del campionamento: 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 dei valori riscontrati per i valori sotto il limite di rilevabilità a cui si è deciso di assegnare un valore pari alla metà del limite detectabile. 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

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;
- Sommatoria IPA da 25 a 34 D.L. 152/06: ovvero le somme delle concentrazioni dei componenti IPA identificate con i numeri secondo tabella D.L152/06, e di seguito indicati come “Indicatore - IPA 25/37” e “Indicatore - IPA 25/34”.

7.2 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 è scelto di effettuare ogni analisi su 3 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.

7.3 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.

7.3.1 Statistica di base

Sono state elaborate le statistiche di base di tali indicatori e messi in relazione tra loro attraverso boxplot per ognuno dei 3 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).

	Statistiche Indicatori Inquinanti Organici principali										
	Media	Mediana	DevST	Min	Max	Perc25	Perc75	Perc90	Per95	Skewness	Curtosi
Ind_co	1.569	1.400	1.261	0.000	9.200	1.000	1.700	2.154	4.480	3.064	15.289
Ind_Diossine	0.896	0.600	0.857	0.300	5.400	0.400	1.130	1.709	2.785	2.921	12.932
Ind_IPA25_34	0.061	0.010	0.326	0.005	4.120	0.005	0.040	0.090	0.139	12.064	150.666
Ind_IPA25_37	0.088	0.020	0.521	0.005	6.610	0.005	0.005	0.129	1.189	12.196	152.939
Ind_PCB	0.002	0.002	0.000	0.000	0.003	0.002	0.002	0.002	0.002	-2.134	6.798

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.

Curtosi: L'indice K di curtosi misura il maggiore o minore appiattimento 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 PLATOCURTICA (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.

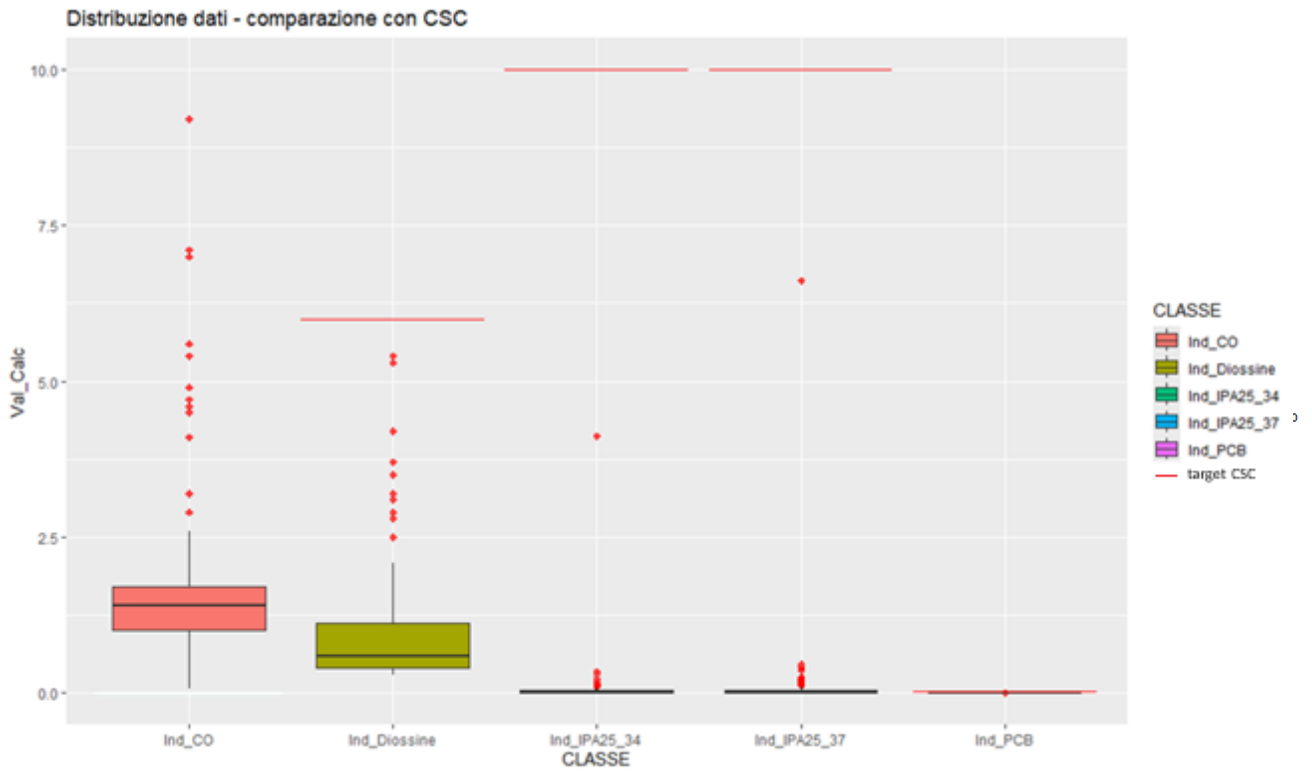


Figura 11. Boxplot relativo agli indicatori principali analizzati al livello 1, ovvero considerando tutti i dati del dataset con un unico livello di raggruppamento per CLASSE. Le linee rosse rappresentano i livelli soglia per gli inquinanti Diossine IPA e PCB

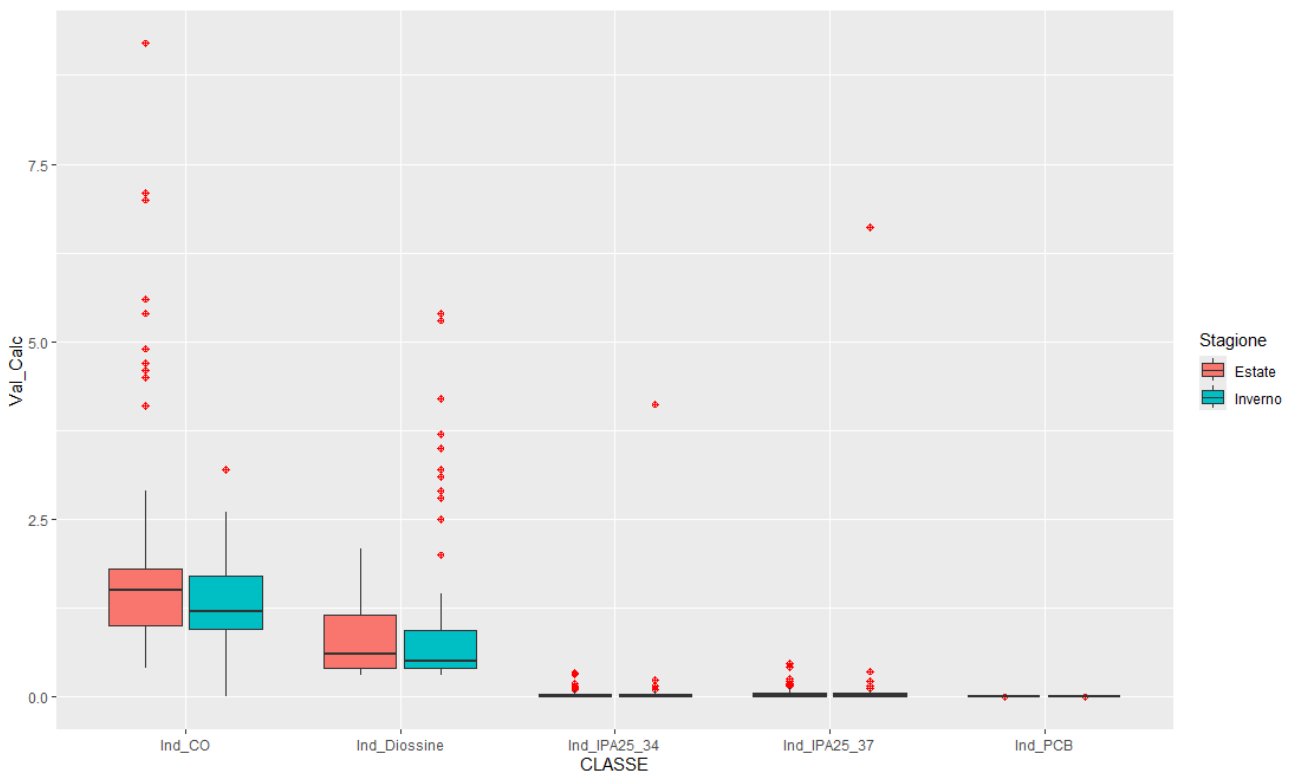


Figura 12. Boxplot relativo agli indicatori principali analizzati al livello 2 ovvero suddivisi per fattore "Stagione"

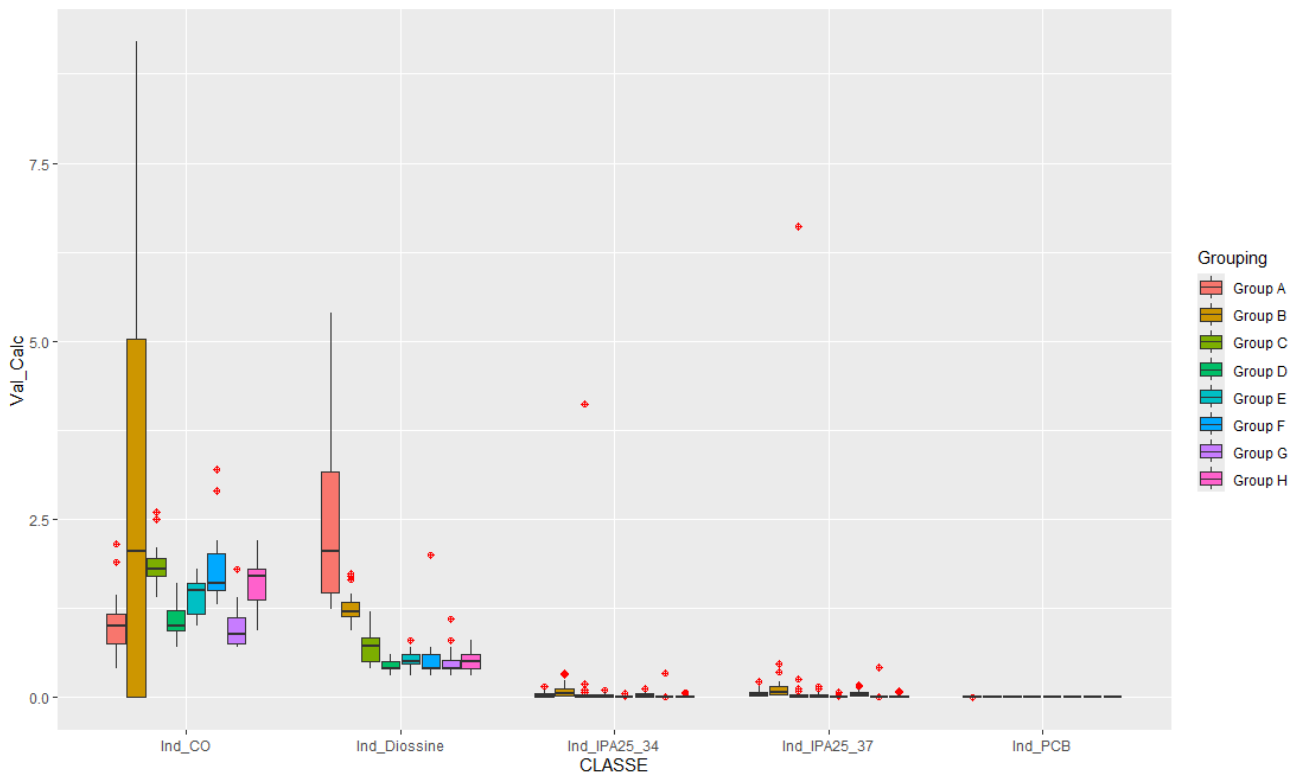


Figura 13. Boxplot relativo agli indicatori principali analizzati al livello 2 ovvero suddivisi per fattore "Grouping"

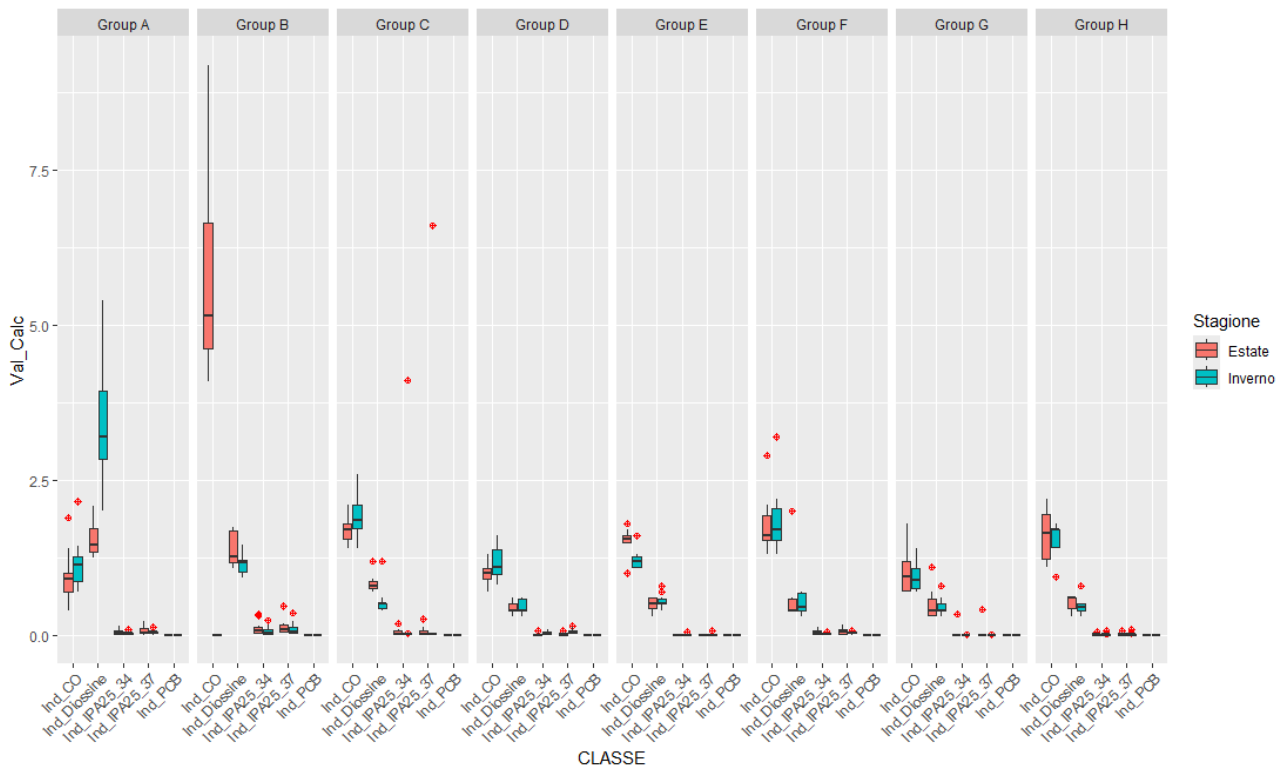


Figura 14. Boxplot relativo agli indicatori principali analizzati al livello 3 ovvero suddivisi per la combinazione dei fattori "Stagione" e "Grouping"

Si osservano alcune anomalie nel dataset: nei PCB si hanno valori nulli di Dev Std e conseguentemente di Skewness e kurtosis, con l'unica eccezione del gruppo A. 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.

7.3.2 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 tra le variabili in esame utilizzando il **metodo di Spearman** in quanto le distribuzioni non sono normali, e si visualizzano all'interno di una matrice.

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.

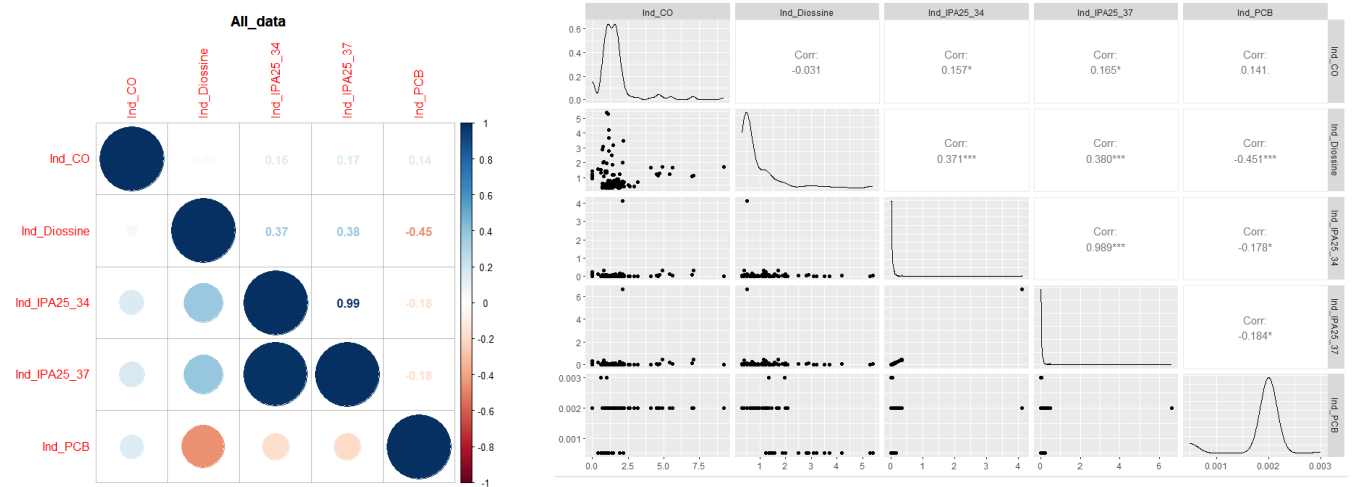


Figura 15. Sx. Visualizzazione grafica della matrice di correlazione tra gli indicatori principali presi in esame. Dx: si riporta una matrice contenente, gli scatter plot delle relative variabili prese in esame, le distribuzioni e gli indici di correlazione.

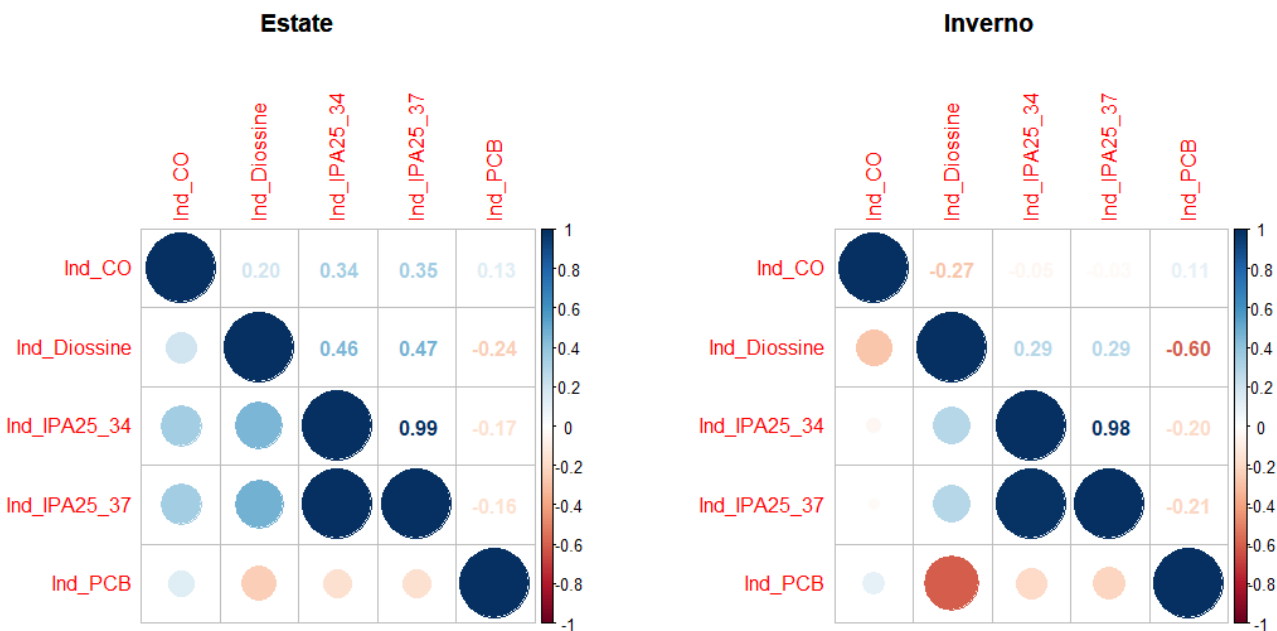


Figura 16. Visualizzazione grafica della matrice di correlazione tra gli indicatori principali presi in esame distinguendo per il fattore "Stagione"

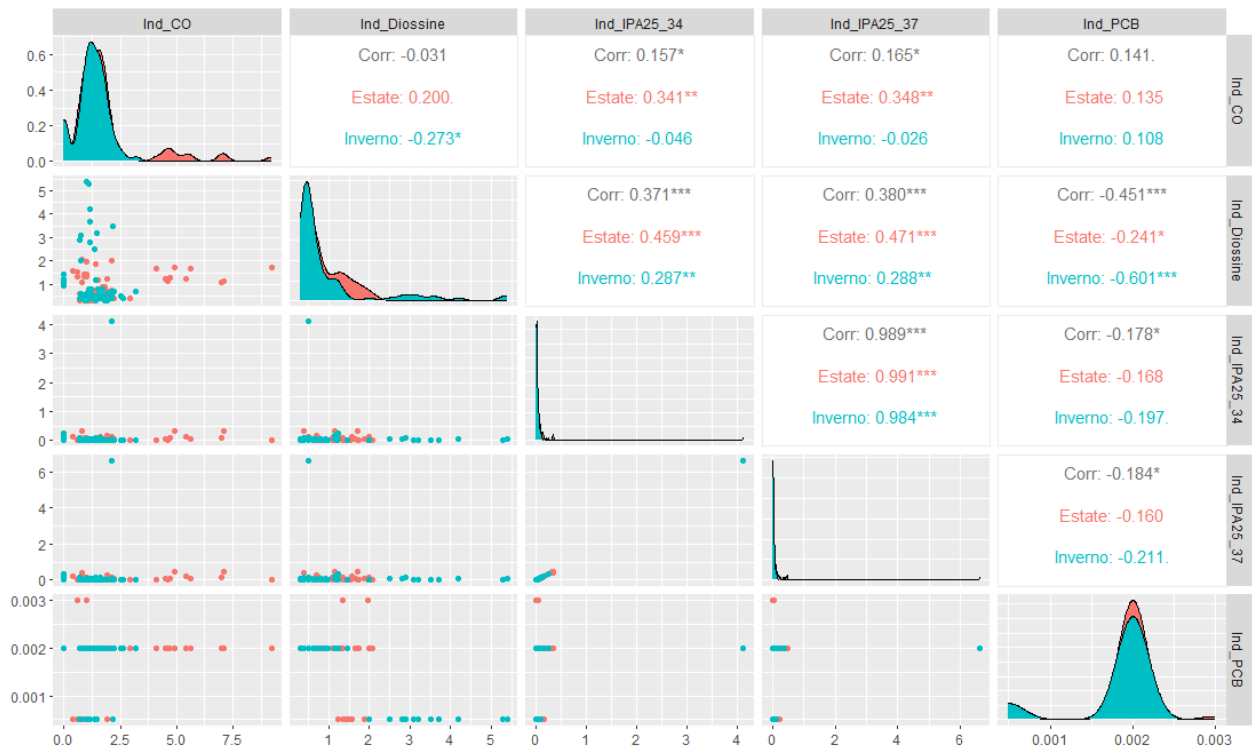


Figura 17. Scatter plot tra gli indicatori principali presi in esame distinguendo per il fattore "Stagione".

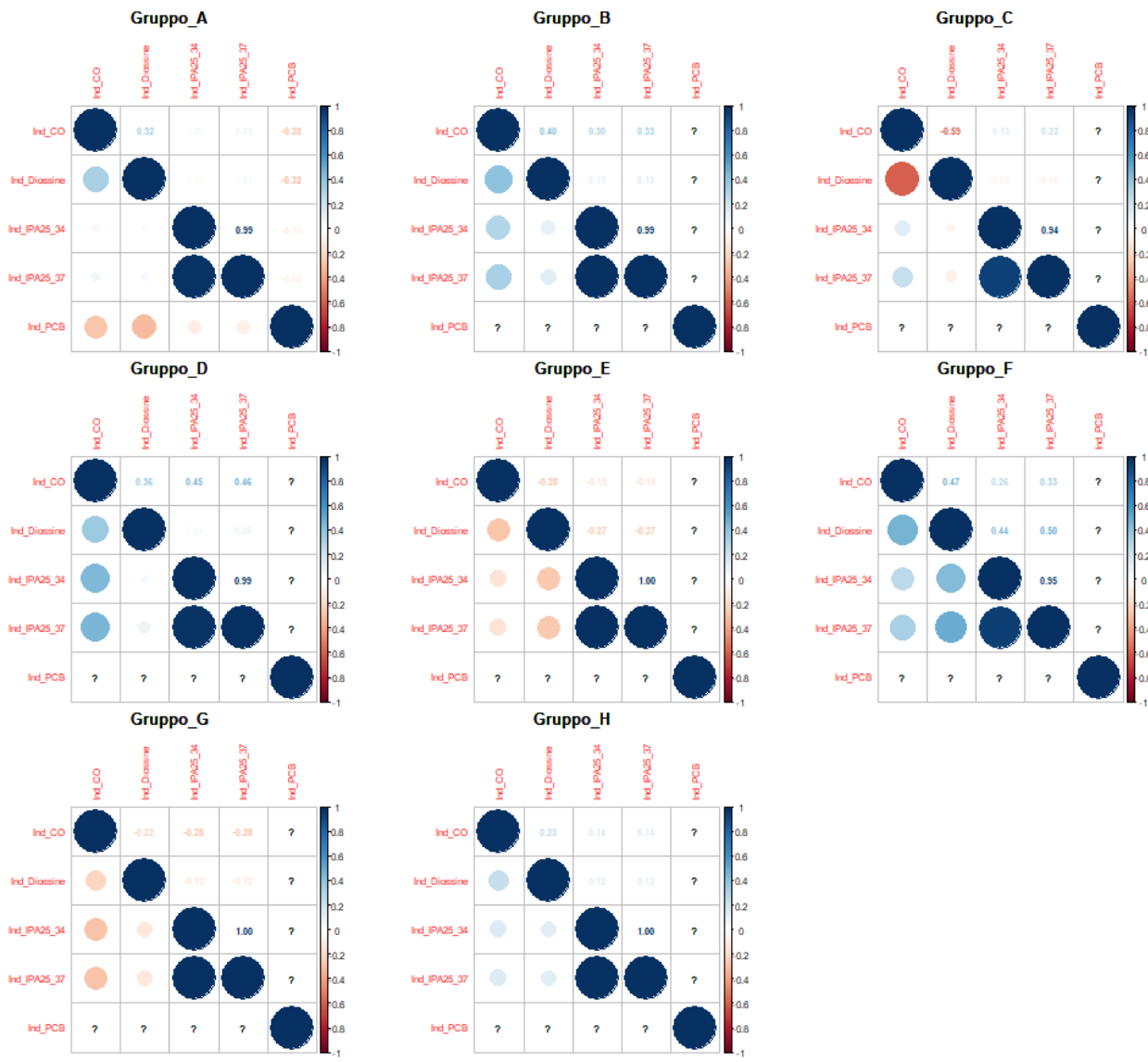


Figura 18 Visualizzazione grafica della matrice di correlazione tra gli indicatori principali presi in esame distinguendo per il fattore "Grouping". I valori NA e "?" sono presenti in quanto non vi è variabilità del dato perché i valori dei PCB sono tutti uguali ovvero sotto LoQ.

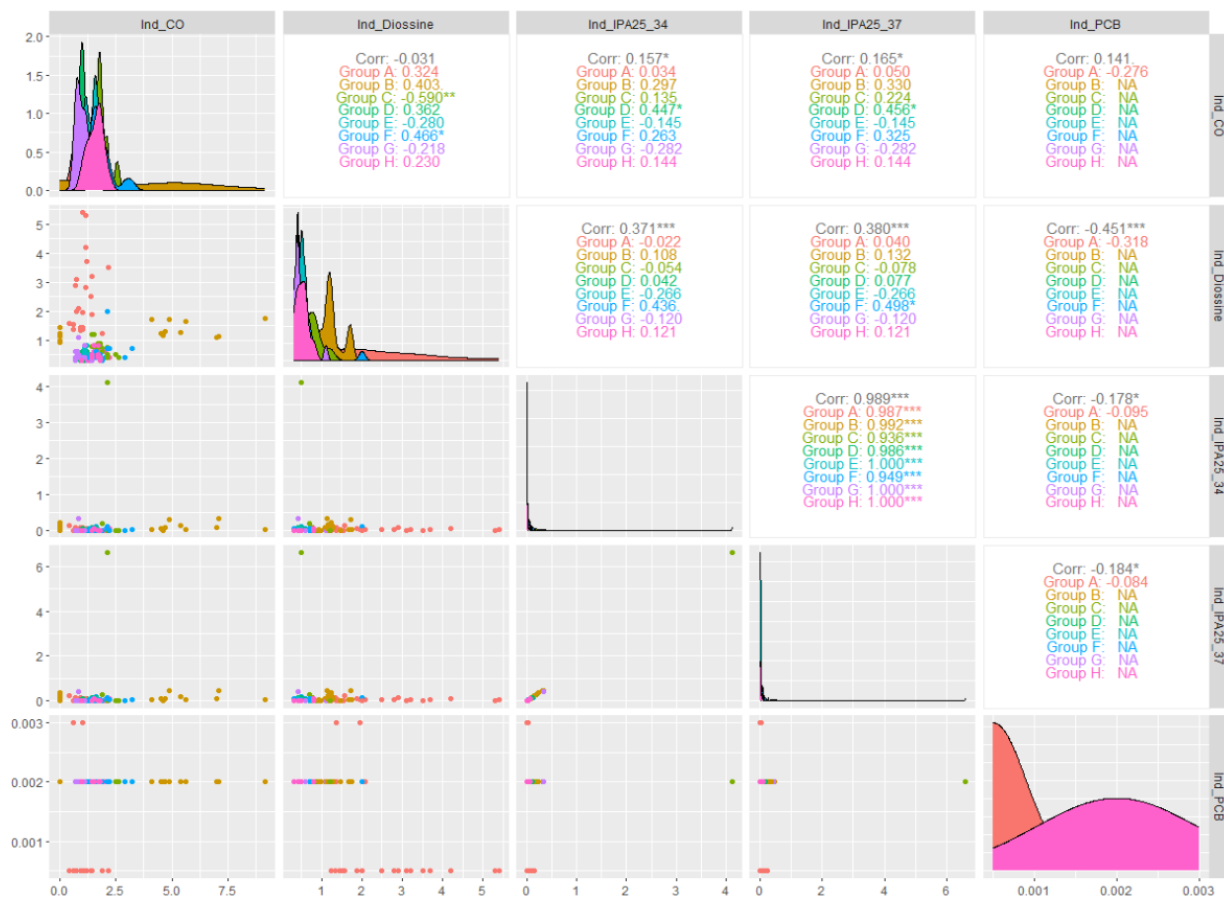


Figura 19 Scatter plot tra gli indicatori principali presi in esame distinguendo per il fattore "Grouping". I valori NA e "?" sono presenti in quanto non vi è variabilità del dato perché i valori dei PCB sono tutti uguali ovvero sotto LoQ.

Si 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 diversi gruppi. In generale tutti i risultati relativi ai PCB risultano fortemente compromessi dal fatto di avere per lo più dati al disotto del limite di quantificazione LoQ e pertanto dati tutti uguali (molto evidente negli scatter plot). Si sono cercate anche correlazioni a livello 3 utilizzando anche il metodo grafico.

In questo caso si sono evidenziate in alcuni gruppi delle correlazioni tra CO e Diossine che pertanto si è deciso di approfondire nel successivo paragrafo 7.3.2.1.

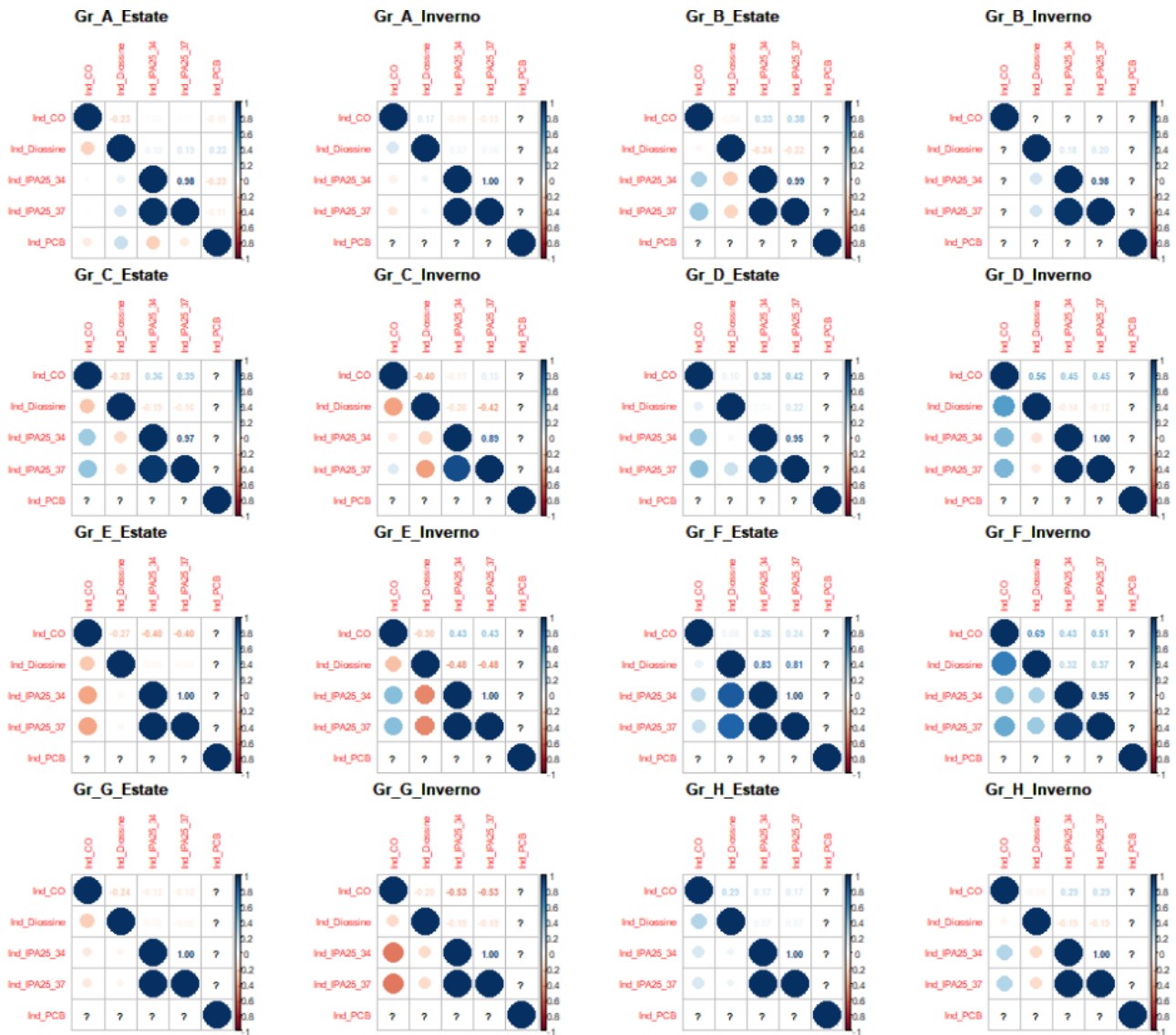


Figura 20 Visualizzazione grafica della matrice di correlazione tra gli indicatori principali presi in esame distinguendo per i fattori "Grouping" e "Stagione" combinato.

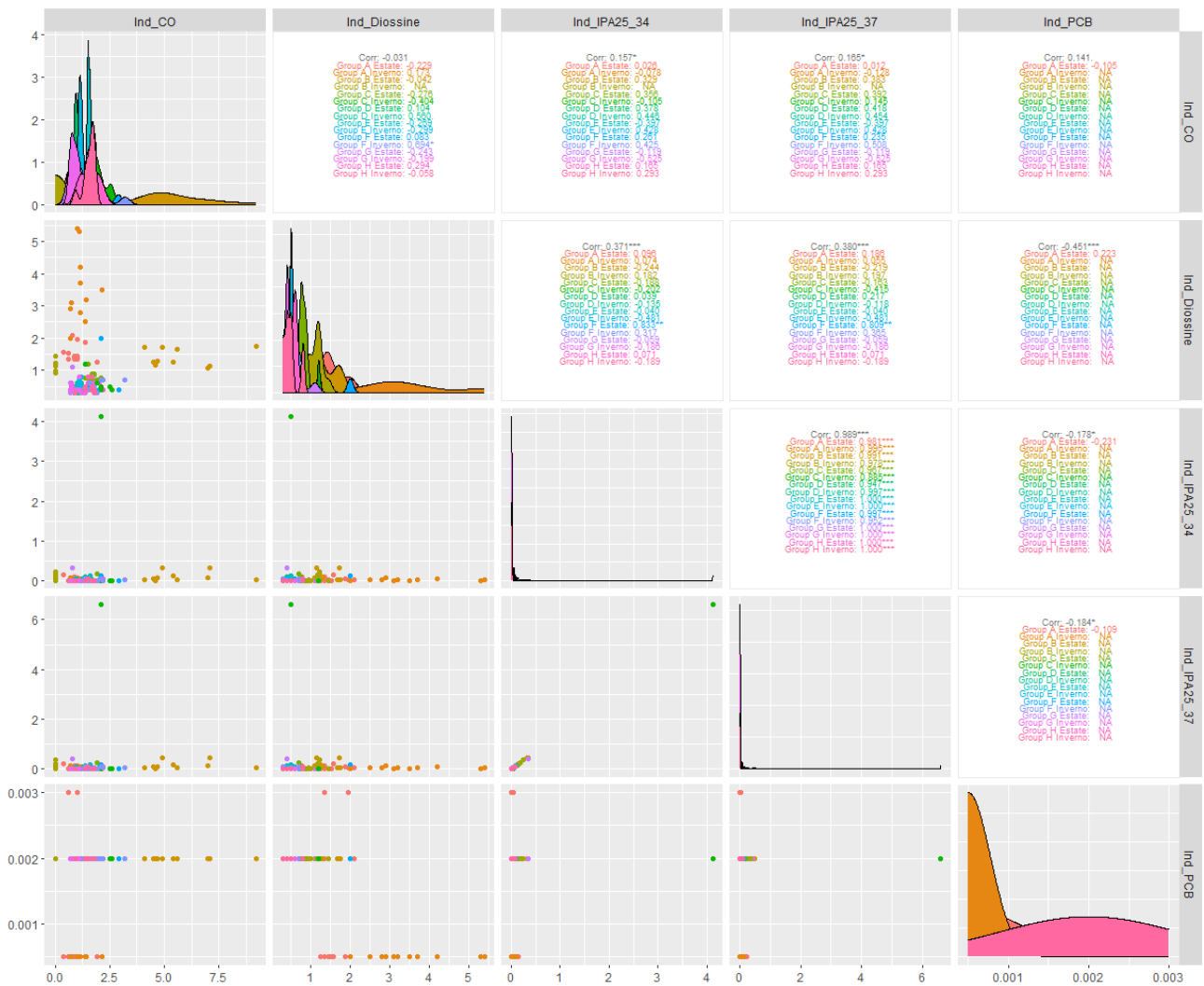


Figura 21 Scatter plot tra gli indicatori principali presi in esame distinguendo per i fattori "Grouping" e "Stagione" combinato.

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. I due indicatori meno affetti da LOQ, e quindi i più adatti ad una analisi di correlazione approfondita, sono il Carbonio Organico (CO) e il Fattore Equivalente di Tossicità (I-TE).

7.3.2.1 Approfondimento Correlazione CO-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 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.

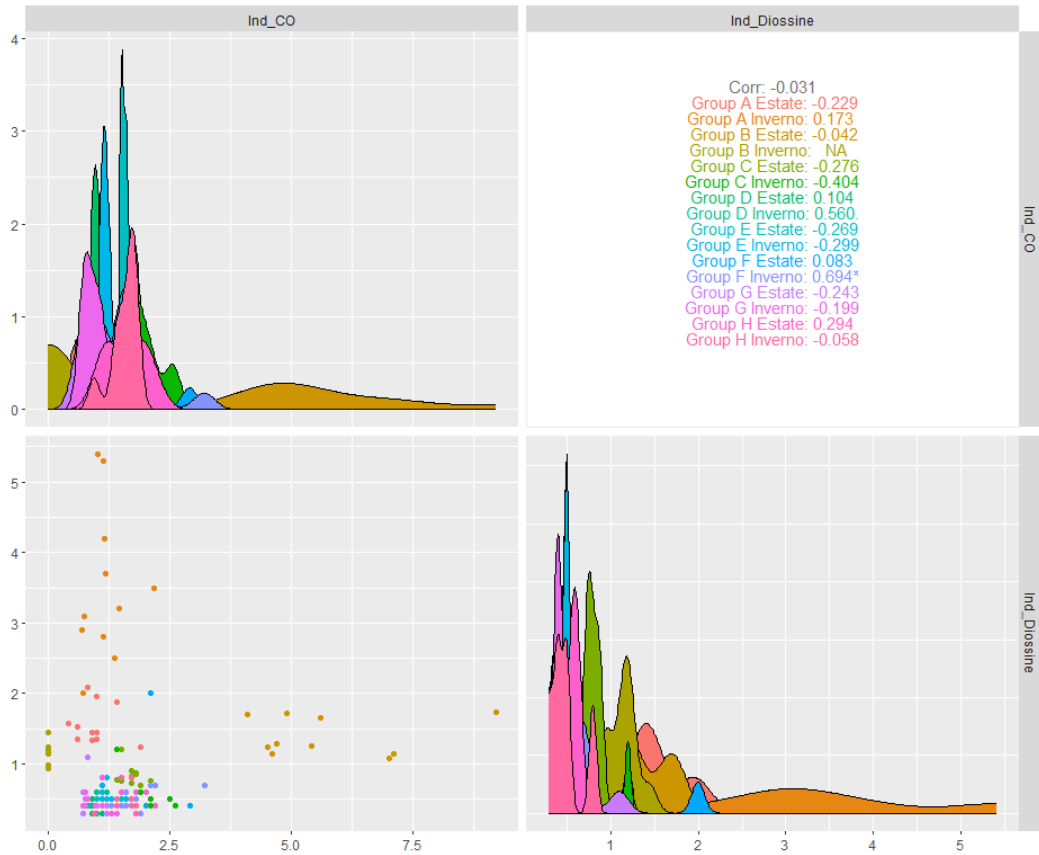


Figura 22 Visualizzazione grafica della matrice di correlazione tra CO e ITE distinguendo per i fattori "Grouping" e "Stagione" combinato.

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

- 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.

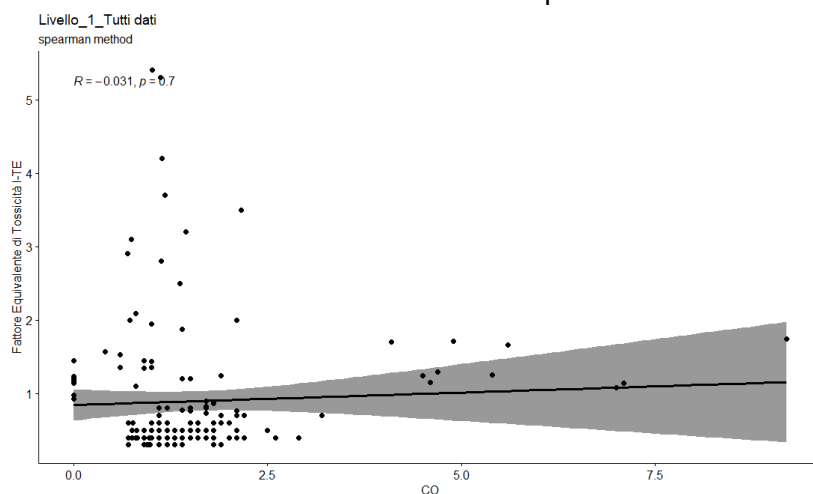


Figura 23: Scatterplot tra CO e ITE.

- Al Livello 2, ovvero facendo un'analisi di correlazione tra le variabili distinguendo tra le due stagioni non sembra esserci correlazione significativa; mentre esplorando i dati dei diversi gruppi, ovvero le diverse aree rurali, si evidenzia una correlazione (coefficiente di correlazione >0.4) nei gruppi B, C ed F.

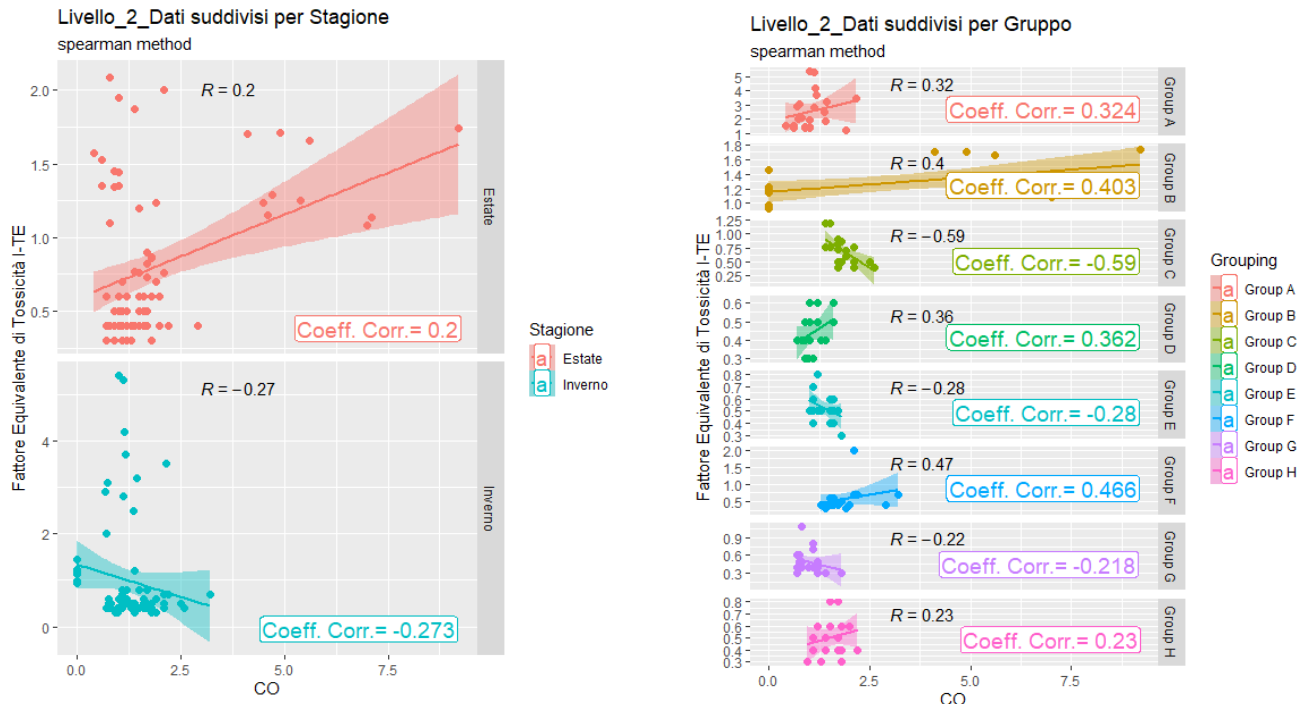


Figura 24: Scatterplot tra CO e ITE – secondo livello di analisi.

- Al Livello 3, ovvero facendo un'analisi di correlazione tra le variabili analizzando i dati dei diversi gruppi nelle due diverse stagioni, si evidenziano comportamenti differenti in funzione della stagione in esame: si conferma una correlazione nei gruppi C ed F maggiormente accentuata in Inverno, ma emerge anche nel D in inverno, mentre per il gruppo B si evidenzia un problema di mancanza dati del CO che non ci consente di analizzarlo in maniera corretta.

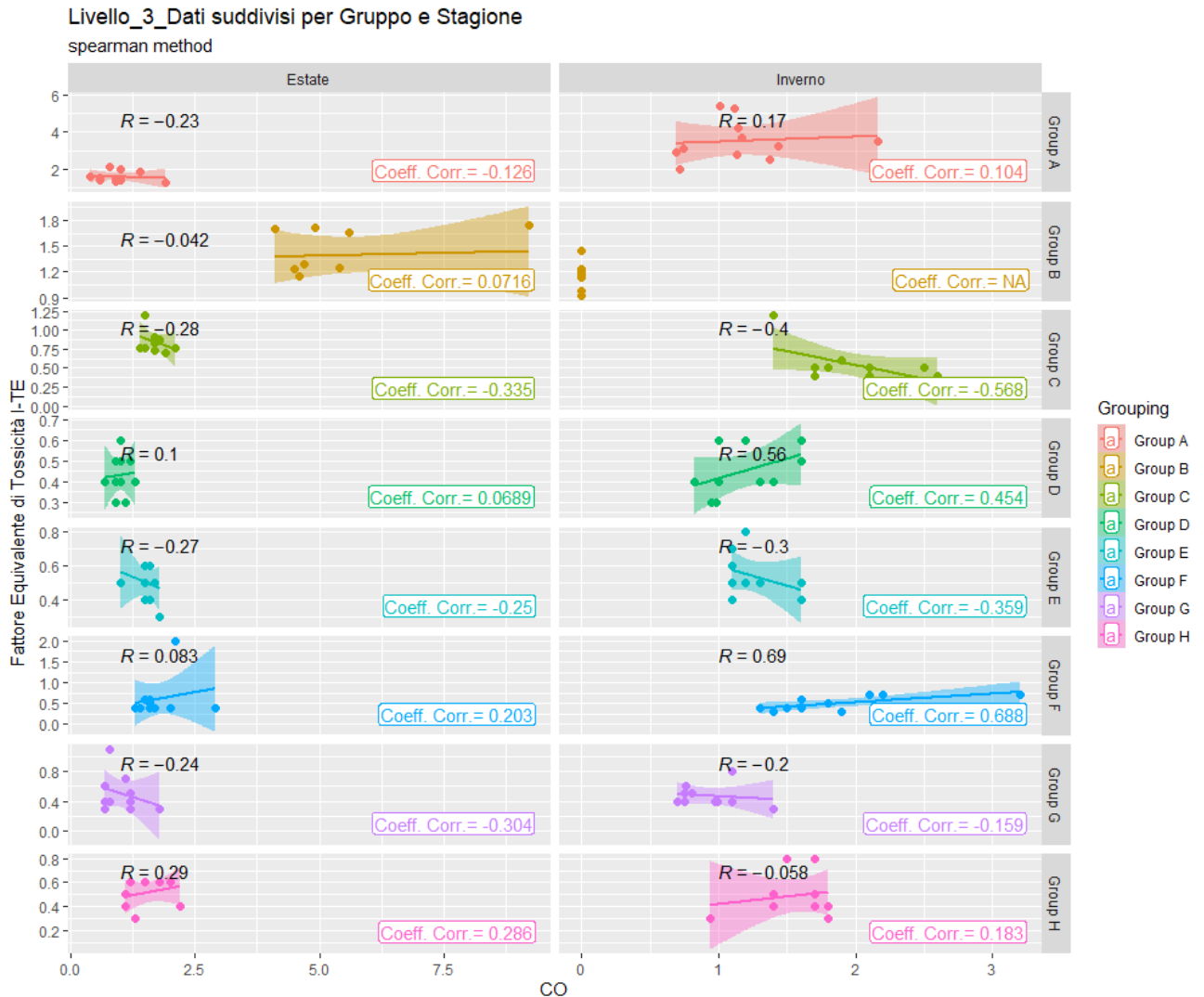


Figura 25: Scatterplot delle variabili CO e ITE – terzo livello di analisi.

I gruppi A, C, E e G presentano una correlazione inversa, ovvero le diossine sembrerebbe aumentare al diminuire del contenuto di CO mentre nei gruppi D, F e H si ha una correlazione positiva che nei casi D e F si accentua nella stagione invernale.

7.3.2.2 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 B, C ed F. In particolare, nel gruppo C e F la correlazione si accentua nella stagione umida (Inverno), e nella stessa stagione anche il gruppo D presenta una correlazione buona che invece non è visibile nella stagione secca.

7.3.3 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 si è scelto di applicare un modello lineare - pur consapevoli dei limiti legati alla non-normalità della distribuzione - al fine di ottenere una valutazione qualitativa dei trend dato che, ad oggi, 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 predicano 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.

```

CLASSE = Ind_CO:
Grouping  emmean  SE  df  lower.CL  upper.CL  .group
Group B  2.855000  0.0874  730  2.6833  3.027  A
Group C  1.835000  0.0874  730  1.6633  2.007  B
Group F  1.815000  0.0874  730  1.6433  1.987  B
Group H  1.582000  0.0874  730  1.4103  1.754  BC
Group E  1.390000  0.0874  730  1.2183  1.562  CD
Group D  1.092500  0.0874  730  0.9208  1.264  DE
Group A  1.054091  0.0834  730  0.8904  1.218  DE
Group G  0.976500  0.0874  730  0.8048  1.148  E

CLASSE = Ind_Diossine:
Grouping  emmean  SE  df  lower.CL  upper.CL  .group
Group A  2.535455  0.0834  730  2.3718  2.699  A
Group B  1.268500  0.0874  730  1.0968  1.440  B
Group C  0.693500  0.0874  730  0.5218  0.865  C
Group F  0.555000  0.0874  730  0.3833  0.727  C
Group E  0.520000  0.0874  730  0.3483  0.692  C
Group H  0.505000  0.0874  730  0.3333  0.677  C
Group G  0.485000  0.0874  730  0.3133  0.657  C
Group D  0.440000  0.0874  730  0.2683  0.612  C

CLASSE = Ind_IPA25_34:
Grouping  emmean  SE  df  lower.CL  upper.CL  .group
Group C  0.234750  0.0874  730  0.0631  0.406  A
Group B  0.093500  0.0874  730  -0.0782  0.265  A
Group A  0.042045  0.0834  730  -0.1216  0.206  A
Group F  0.038250  0.0874  730  -0.1334  0.210  A
Group D  0.028000  0.0874  730  -0.1437  0.200  A
Group G  0.022000  0.0874  730  -0.1497  0.194  A
Group H  0.015750  0.0874  730  -0.1559  0.187  A
Group E  0.012250  0.0874  730  -0.1594  0.184  A

CLASSE = Ind_IPA25_37:
Grouping  emmean  SE  df  lower.CL  upper.CL  .group
Group C  0.366250  0.0874  730  0.1946  0.538  A
Group B  0.134000  0.0874  730  -0.0377  0.306  A
Group A  0.058864  0.0834  730  -0.1048  0.223  A
Group F  0.052750  0.0874  730  -0.1189  0.224  A
Group D  0.037750  0.0874  730  -0.1339  0.209  A
Group G  0.026000  0.0874  730  -0.1457  0.198  A
Group H  0.019750  0.0874  730  -0.1519  0.191  A
Group E  0.014250  0.0874  730  -0.1574  0.186  A

CLASSE = Ind_PCB:
Grouping  emmean  SE  df  lower.CL  upper.CL  .group
Group C  0.002000  0.0874  730  -0.1697  0.174  A
Group D  0.002000  0.0874  730  -0.1697  0.174  A
Group G  0.002000  0.0874  730  -0.1697  0.174  A
Group E  0.002000  0.0874  730  -0.1697  0.174  A
Group H  0.002000  0.0874  730  -0.1697  0.174  A
Group F  0.002000  0.0874  730  -0.1697  0.174  A
Group B  0.002000  0.0874  730  -0.1697  0.174  A
Group A  0.000864  0.0834  730  -0.1628  0.165  A

```

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.

Nella Tabella 12 sono riportati i risultati dell'elaborazione delle medie marginali (**emmean**) per gli indicatori principali. La comparazione di tali medie, effettuata tramite il metodo **CLD** (*compact letter display*), ha permesso di identificare i cluster di appartenenza, indicati nella colonna **group**.

Per favorire un'analisi comparativa immediata, i cluster identificati e le relative stime sono stati visualizzati nei grafici seguenti. L'interpretazione si basa sul sistema delle lettere:

Lettere uguali: indicano dei gruppi tra i quali non vi è una differenza statisticamente significativa.

Lettere diverse: identificano gruppi statisticamente distinti tra loro.

Lettere doppie (es. 'AB'): indicano una condizione di sovrapposizione, in cui il dato non presenta differenze significative rispetto ai gruppi contrassegnati dalle singole lettere componenti (ovvero è simile sia al gruppo 'A' che al gruppo 'B')."

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

Analisi per Gruppo con Raw Data e Raggruppamenti CLD

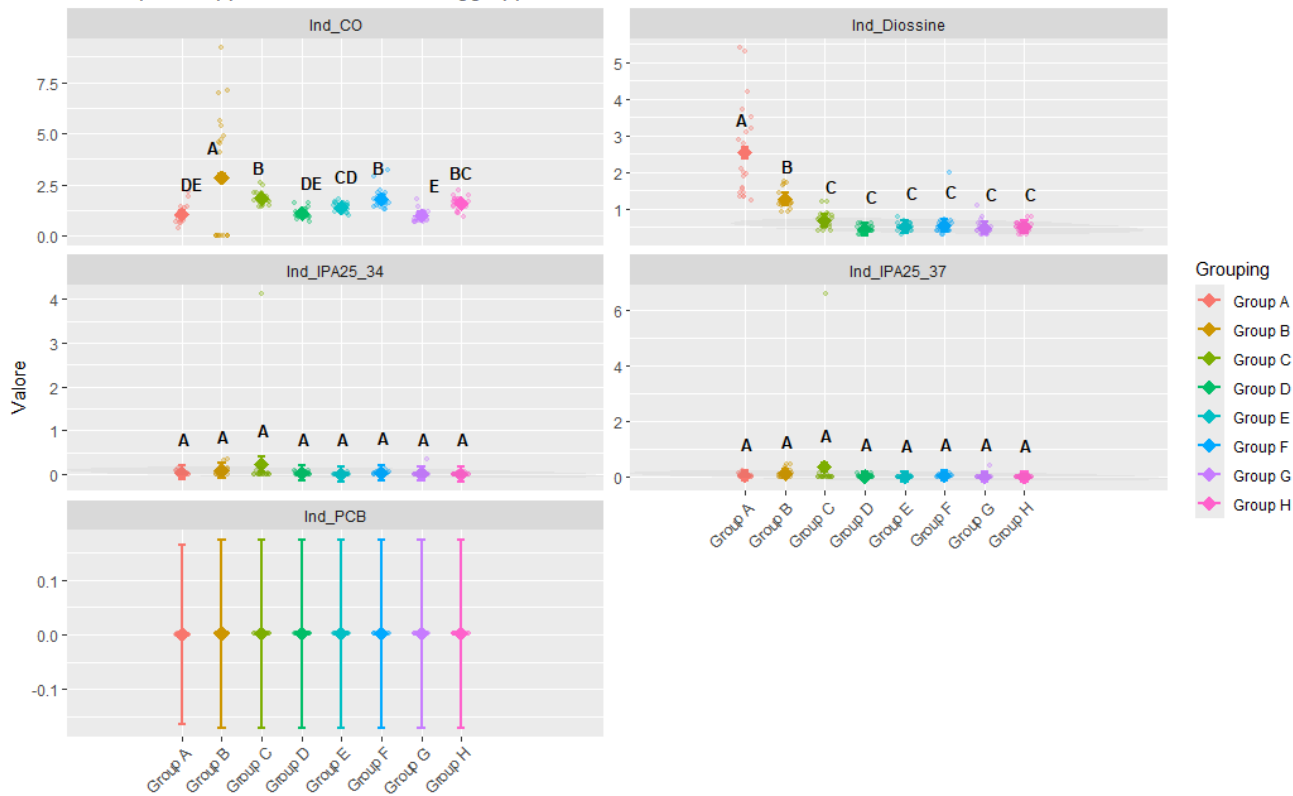


Figura 26. Visualizzazione grafica della comparazione per "Grouping. Lettere uguali rappresentano gruppi identificati come statisticamente simili dal modello.

Analisi per Stagione con Raw Data e Raggruppamenti CLD

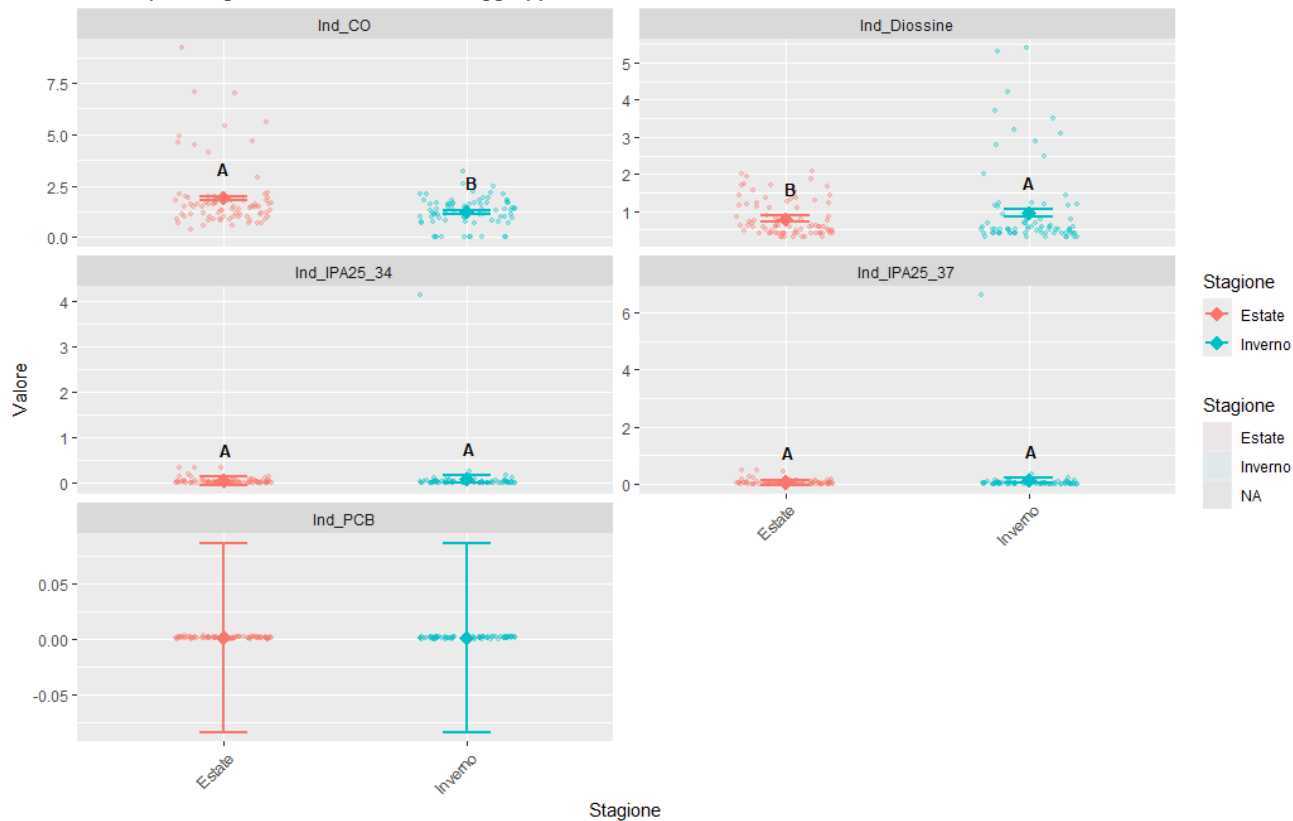


Figura 27. Visualizzazione grafica della comparazione per "Stagione. Lettere uguali rappresentano gruppi identificati come statisticamente simili dal modello.



Figura 28. Visualizzazione grafica della comparazione per “Grouping” e Stagione.

7.3.3.1 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, F, G e H);
- i gruppi C, D, E, F, G e H sono simili tra loro e diversi sia al gruppo A che B;
- I dati Invernali sono statisticamente diversi da quelli Estivi;
- Per quanto riguarda i dati estivi il gruppo A e B si comportano in modo simile e diversamente dagli altri gruppi (C, D, E, F, G e H) che invece sono simili tra loro;
- Per quanto riguarda i dati invernali distinguiamo 3 cluster: il gruppo A, il gruppo B e insieme tutti gli altri gruppi C, D, E, F, G e H.

7.4 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.³

7.4.1 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 "Diossine, furani, PCB e IPA nei suoli del Veneto" i diversi congeneri ovvero:

ID_ANALITA	Nome esteso	Nome intermedio	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	1,2,3,7,8-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. Diverse nomenclature utilizzate in letteratura per ogni congenere. I numeri indicano le posizioni degli atomi di cloro sull'anello aromatico (separati da punti nella convenzione ARPAE, da virgole nella convenzione internazionale). Il prefisso indica il grado di clorurazione in forma numerica (H7 = 7 atomi di cloro) o con abbreviazione del prefisso greco (Hp = hepta = 7). Il suffisso indica la classe: CDD = clorodibenzodiossina, CDF = clorodibenzofurano. L'ultima colonna riporta il codice breve utilizzato nel presente report (D = diossina, F = furano, numero = atomi di cloro, lettera = isomero posizionale).

³ Microinquinanti organici in provincia di Venezia. Livelli in aria ambiente ed emissioni in atmosfera" ARPAV 2009

7.4.1.1 Analisi valori assoluti Diossine

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

tabella riassuntiva dati relativa al contenuto medio di ogni congenere											
	meanCong	medianCong	MinCong	MaxCong	Perc25Cong	Perc75Cong	Perc90Cong	Perc95Cong	devstadCong	skewnessCong	kurtosisCong
D8	34.634	29.100	0.100	421.000	16.100	40.575	60.280	75.225	42.144	5.525	46.940
F8	8.026	8.000	0.100	41.800	0.500	12.000	17.420	19.300	7.569	1.259	5.515
D7	3.556	1.850	0.100	46.300	0.350	5.175	7.080	11.160	5.463	4.293	29.384
F7a	2.380	2.200	0.100	7.800	0.400	4.000	5.100	5.980	2.072	0.539	2.241
F5a	0.478	0.100	0.100	24.600	0.100	0.400	0.750	1.145	2.003	11.084	132.185
F6a	0.375	0.300	0.100	4.200	0.100	0.500	0.800	0.900	0.426	4.903	41.872
F7b	0.358	0.100	0.100	5.500	0.100	0.450	0.600	0.995	0.630	5.650	40.084
F6b	0.341	0.150	0.100	6.700	0.100	0.400	0.600	0.650	0.615	8.086	78.317
F4	0.317	0.100	0.100	5.800	0.100	0.388	0.635	0.950	0.645	6.250	47.636
D6c	0.304	0.100	0.100	6.000	0.100	0.400	0.745	0.900	0.538	7.828	80.061
F6d	0.300	0.100	0.100	4.100	0.100	0.438	0.595	0.697	0.376	6.643	65.510
D6b	0.286	0.100	0.100	7.600	0.100	0.350	0.500	0.847	0.622	10.177	119.380
F5b	0.276	0.100	0.100	1.600	0.100	0.400	0.600	0.947	0.284	2.110	7.734
D6a	0.275	0.100	0.100	6.300	0.100	0.350	0.495	0.800	0.563	8.393	85.406
D5	0.273	0.100	0.100	4.200	0.100	0.350	0.550	0.900	0.404	6.191	56.794
D4	0.252	0.100	0.100	3.900	0.100	0.300	0.500	0.897	0.381	6.071	54.149
F6c	0.224	0.100	0.100	0.900	0.100	0.388	0.500	0.600	0.188	1.247	3.529

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.

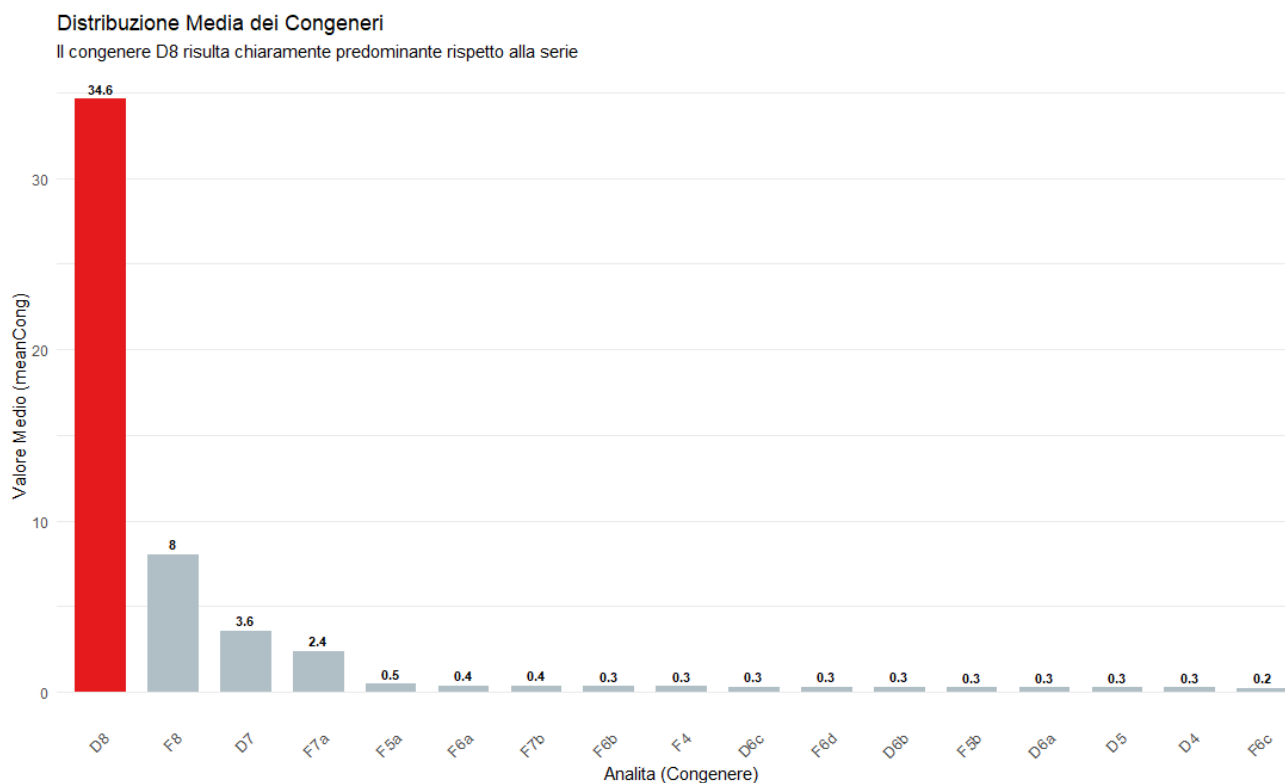


Figura 29: Distribuzione media dei congeneri nel dataset globale

7.4.2 Analisi Valori Relativi attraverso calcolo dei dati percentuali

Al fine di una successiva comparazione dei dati, in analogia con quanto effettuato da regione Veneto e documentato in “Diossine, furani, PCB e IPA nei suoli del 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.

7.4.2.1 Calcolo del contributo % di ogni congenere all’interno delle osservazioni

Una prima 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. 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:

$$\text{PercOSS} = \text{Val_Calc}100/\text{sum}(\text{Val_Calc})$$

dove “Val_Calc” sono i valori misurati come riportato in Tabella 10 (Par. 7.1)

Di seguito i dati vengono riportati sottoforma di boxplot per i 3 diversi livelli di analisi.

Primo livello analisi: raggruppamento per singolo congenere utilizzando tutti i dati disponibili.

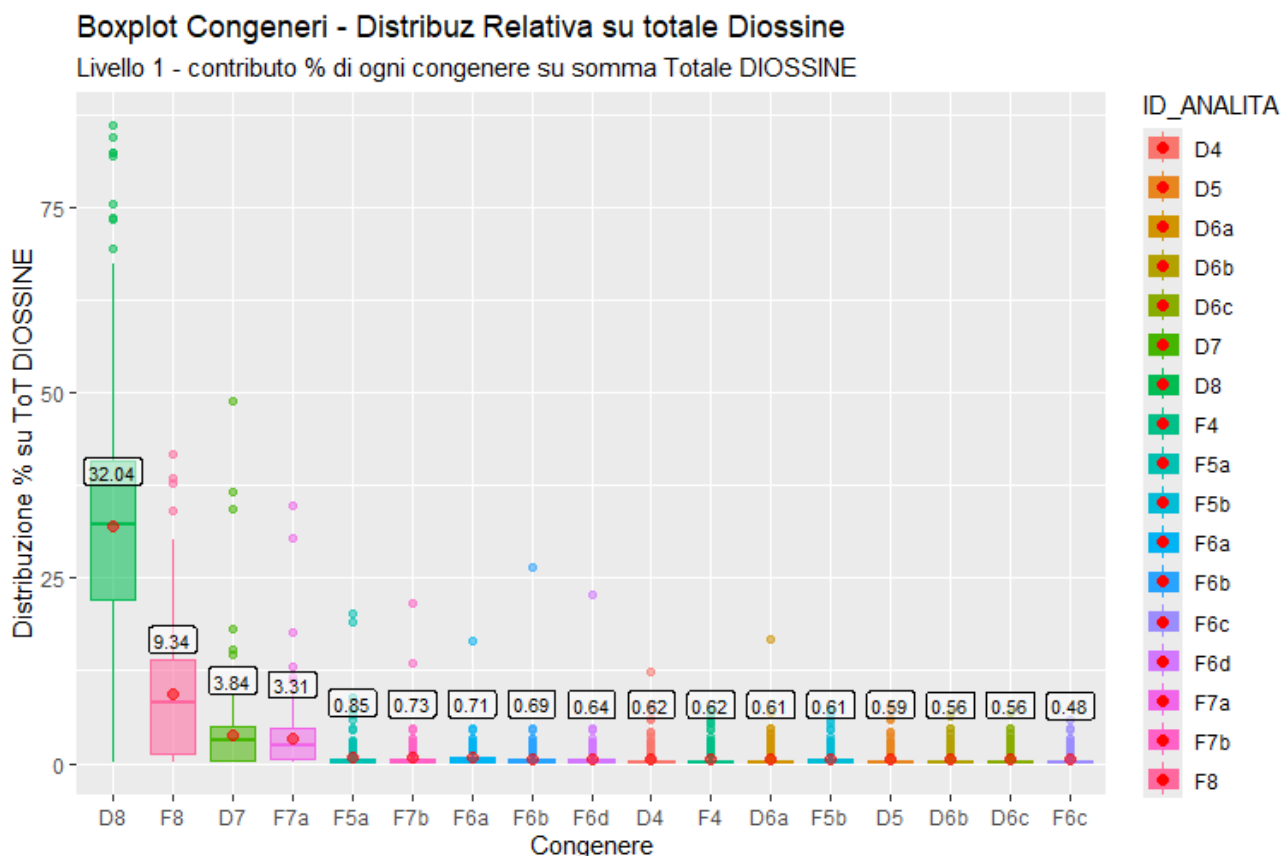


Figura 30. Box e whiskers plot delle concentrazioni espresse in percentuale rispetto al contenuto totale, dei diversi congeneri, sull'intero dataset.

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

Dal grafico si evince che il congenere 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 9%, D7 (1,2,3,4,6,7,8-H7CDD) e F7a (1,2,3,4,6,7,8- H7CDF), con contenuti medi rispettivamente di 3,8% e 3,3%.

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".

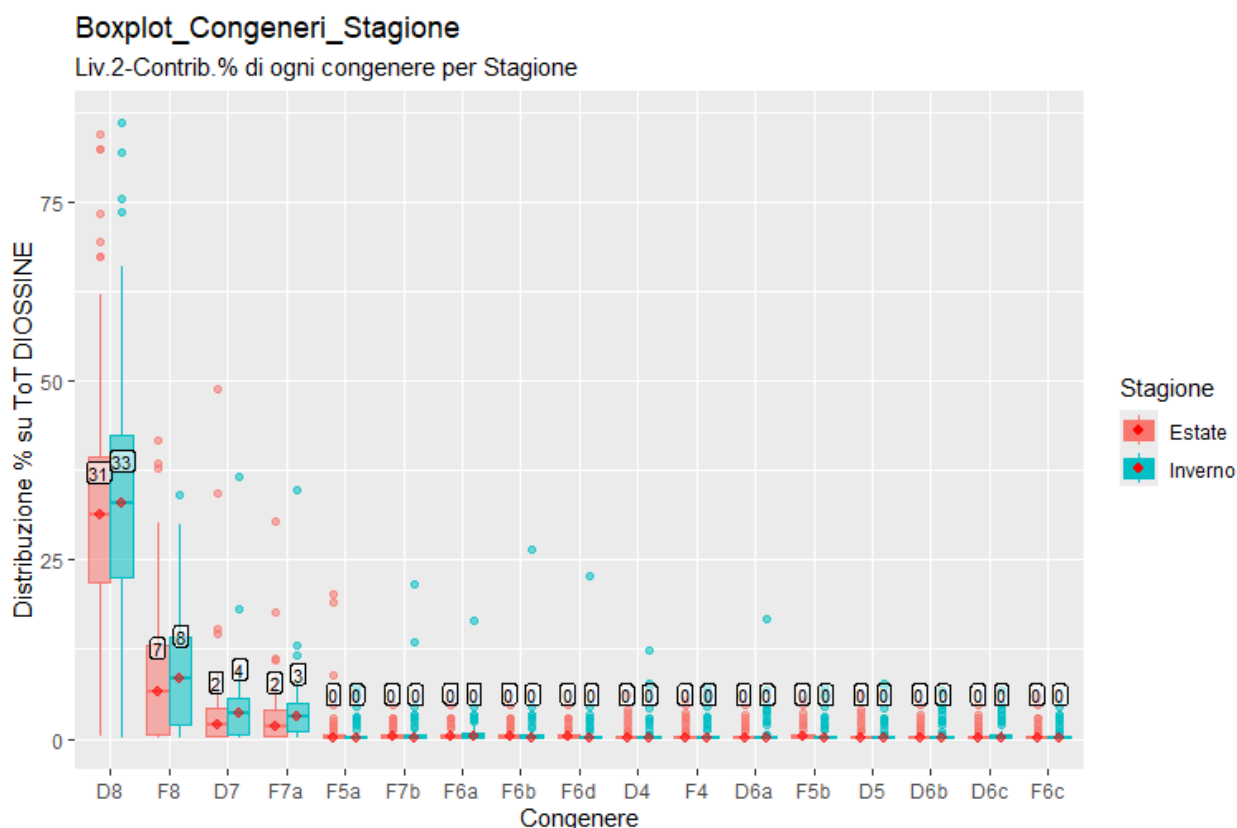


Figura 31. Box e whiskers plot delle concentrazioni espresse in percentuale rispetto al contenuto totale, dei diversi congeneri, suddivisi in base al fattore "Stagione"

Dal grafico si evince che il congenero nettamente più presente è il D8, per il quale non si riscontrano grosse differenze tra valori estivi ed invernali. A seguire vi sono F8 seguiti da D7 e F7a, 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:

Quanti campioni?	Campioni accoppiati/non accoppiati. Dipendenti/Indipendenti?	Tutti i campioni sono derivati da una distribuzione normale? Test parametrico (P) o non parametrico (NP)?	Nome del test statistico	Osservazioni
1	Solo 1 campione	Si/P	One sample t-test	
		No/NP	Wilcoxon rank sum test, One sample Chi-Square Test	
2	Accoppiati	Si/P	Paired t-test	
		No/NP	Wilcoxon matched pairs test	
	Non accoppiati	Si/P	Independent samples t-test	Si assume che i due campioni abbiano uguale varianza ossia che la differenza fra le varianze dei due campioni non sia statisticamente significativa. Il F test potrebbe essere usato per provare questa assunzione
		Si/P	Welch's corrected unpaired t-test	Si assume che i due campioni abbiano varianza diversa. Il F test potrebbe essere usato per provare questa assunzione
		No/NP	Mann-Whitney U test	Si potrebbe osservare che c'è un solo test non parametrico per dati non accoppiati, invece che 2 test per dati parametrici. Ciò avviene in quanto test non parametrici non si appoggiano sull'assunzione che i dati siano estratti da una distribuzione normale e di conseguenza l'uso della varianza risulta privo di significato.
	>=3	Accoppiati	Si/P	Repeated-measures one way ANOVA
No/NP			Friedman's test	Sono disponibili alcuni test post hoc, in grado di fare comparazioni fra ciascuno e ogni coppia di campioni.
Non accoppiati		Si/P	One way ANOVA	Sono disponibili alcuni test post hoc
		No/NP	Kruskal-Wallis test	Sono disponibili alcuni test post hoc

Tabella 15. Schema di supporto per la scelta statistica. Tradotto da <https://www.biochemia-medica.com>

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	n_obs
D8						
Inverno	35.156	29.000	13.700	42.200	0.850	162
Estate	34.112	29.200	17.500	40.400	0.850	162
F8						
Inverno	8.062	8.400	0.600	12.400	0.315	162
Estate	7.990	7.800	0.400	11.100	0.315	162
D7						
Inverno	4.231	2.900	0.400	6.200	0.127	162
Estate	2.880	1.000	0.350	4.500	0.127	162
F7a						
Inverno	2.732	2.300	0.550	4.200	0.019	162
Estate	2.027	1.300	0.400	3.800	0.019	162
F5a						
Estate	0.600	0.100	0.100	0.400	0.140	162
Inverno	0.356	0.100	0.100	0.350	0.140	162
F6a						
Inverno	0.415	0.100	0.100	0.600	0.933	162
Estate	0.335	0.300	0.100	0.450	0.933	162
F7b						
Inverno	0.403	0.100	0.100	0.400	0.176	162
Estate	0.314	0.300	0.100	0.450	0.176	162
F4						
Inverno	0.385	0.100	0.100	0.350	0.747	162
Estate	0.250	0.100	0.100	0.400	0.747	162

D6c						
Inverno	0.375	0.100	0.100	0.400	0.894	162
Estate	0.234	0.100	0.100	0.350	0.894	162
D6b						
Inverno	0.344	0.100	0.100	0.400	0.416	162
Estate	0.229	0.100	0.100	0.350	0.416	162
F6b						
Estate	0.343	0.300	0.100	0.400	0.115	162
Inverno	0.340	0.100	0.100	0.400	0.115	162
D6a						
Inverno	0.336	0.100	0.100	0.300	0.308	162
Estate	0.215	0.100	0.100	0.350	0.308	162
F6d						
Inverno	0.318	0.100	0.100	0.450	0.228	162
Estate	0.282	0.300	0.100	0.400	0.228	162
D5						
Inverno	0.304	0.100	0.100	0.300	0.207	162
Estate	0.242	0.100	0.100	0.400	0.207	162
D4						
Inverno	0.293	0.100	0.100	0.250	0.290	162
Estate	0.212	0.100	0.100	0.350	0.290	162
F5b						
Estate	0.277	0.250	0.100	0.400	0.069	162
Inverno	0.275	0.100	0.100	0.300	0.069	162
F6c						
Estate	0.227	0.100	0.100	0.400	0.502	162
Inverno	0.222	0.100	0.100	0.350	0.502	162

Tabella 16. Riassunto dei dati relativi alla valutazione dell'impatto del fattore stagionalità. Oltre ai valori di mediana, 1° e 3° Quartile risultanti per ognuno degli analiti secondo la stagione di rilevamento, si riporta anche il risultato del pairwise wilcoxon test in termini di p-Value

Dalla Tabella 16. Riassunto dei dati relativi alla valutazione dell'impatto del fattore stagionalità. Oltre ai valori di mediana, 1° e 3° Quartile risultanti per ognuno degli analiti secondo la stagione di rilevamento, si riporta anche il risultato del pairwise wilcoxon test in termini di p-Values evince che il fattore stagionale non è rilevante per la composizione dei congeneri eccetto che per il F7a che è l'unico a presentare un p-value minore di 0.05.

Valutazione impatto fattore Grouping

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.

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

Boxplot_Congeneri_Stagione

Liv.2-Contrib.% di ogni congenero per Gruppo

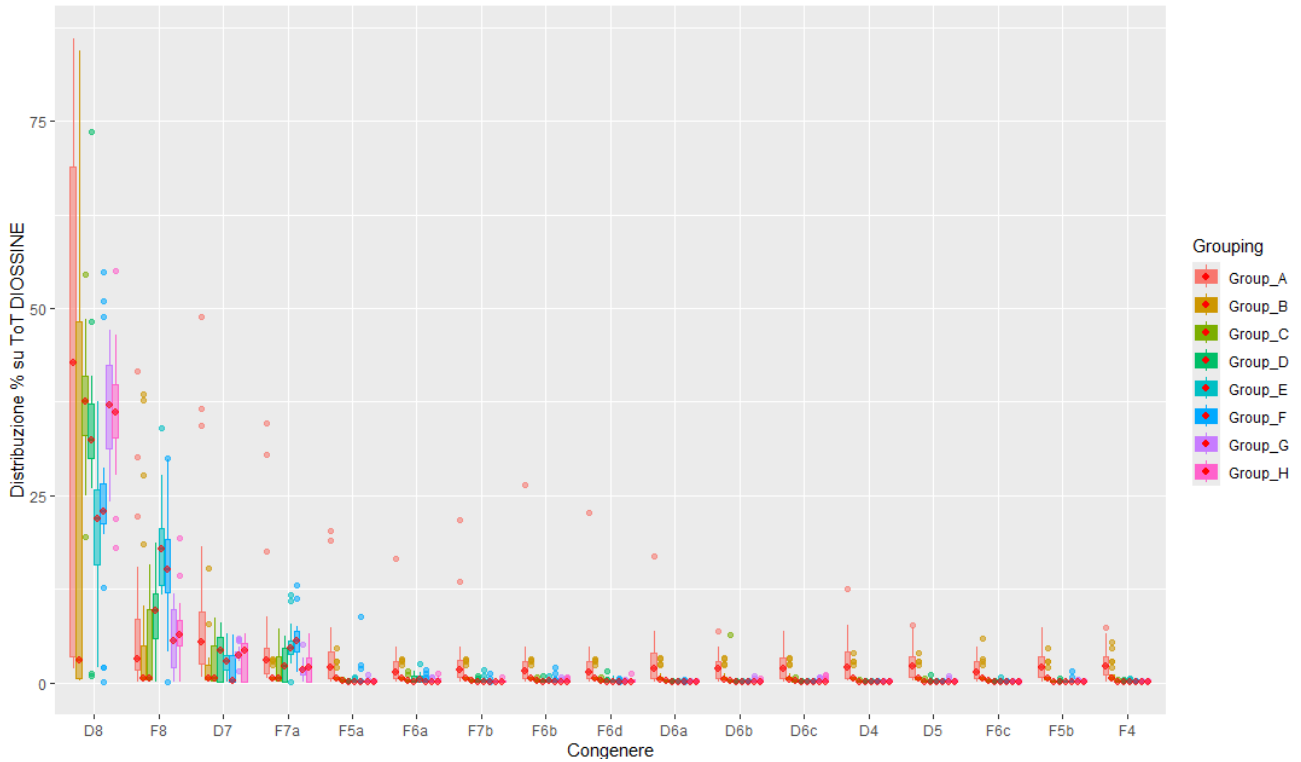


Figura 32. Box e whiskers plot delle concentrazioni espresse in percentuale rispetto al contenuto totale, dei diversi congeneri, suddivisi in base al fattore "Grouping", ovvero punto di campionamento

Per valutare la significatività delle differenze nella distribuzione dei congeneri tra i diversi gruppi campionari è stato applicato il **test non parametrico di Mann-Whitney U**. La tabella dei p-value risultante è stata ordinata in base al contributo percentuale decrescente di ciascun analita sul totale delle diossine, come determinato dall'analisi dei boxplot di Figura 32. Il test è stato scelto in base allo schema riportato nella Tabella 15 tenendo conto del fatto che in questo caso l'analisi viene fatta tra due gruppi disaccoppiati. Il test effettua confronti a coppie e se significativo afferma che i due gruppi di dati appartengono a popolazioni differenti (p-value < 0.05).

Di seguito è riportato un riassunto del risultato del test.

p.value Mann-Whitney U Test tra Gruppi
Se pValue > 0.05 non c'è trend significativo

	GroupA				GroupB				GroupC				GroupD				GroupE				GroupF		GroupG						
	GroupB	GroupC	GroupD	GroupE	GroupF	GroupG	GroupH	GroupC	GroupD	GroupE	GroupF	GroupG	GroupH	GroupD	GroupE	GroupF	GroupG	GroupH	GroupF	GroupG	GroupH	GroupG	GroupH						
D8	0.096	0.229	0.946	0.735	0.636	0.310	0.126	0.081	0.273	0.409	0.473	0.081	0.021	0.008	< 0.001	< 0.001	0.766	0.441	0.310	0.155	0.030	0.006	0.626	0.003	< 0.001	0.003	< 0.001	0.310	
F8	0.011	0.271	0.432	< 0.001	< 0.001	0.185	0.129	0.503	0.378	0.001	0.005	0.016	0.155	1.000	< 0.001	0.004	0.432	0.371	< 0.001	0.001	0.272	0.276	0.003	< 0.001	< 0.001	0.014	0.045		
D7	< 0.001	0.007	0.041	0.387	0.002	0.797	0.278	0.946	0.989	0.016	0.142	< 0.001	0.308	0.445	0.616	0.026	0.081	0.470	0.643	0.065	0.315	0.224	0.008	0.172	0.295	< 0.001	0.016	0.578	
F7a	< 0.001	0.080	0.145	0.025	0.013	0.881	0.828	0.374	0.595	< 0.001	< 0.001	0.001	0.031	0.213	0.005	0.002	0.946	0.989	< 0.001	< 0.001	0.500	0.366	0.481	< 0.001	0.001	< 0.001	0.062		
F5a	< 0.001	< 0.001	< 0.001	< 0.001	< 0.001	< 0.001	< 0.001	< 0.001	< 0.001	< 0.001	< 0.001	< 0.001	< 0.001	< 0.001	< 0.001	0.270	0.073	0.020	< 0.001	0.020	0.040	0.081	NaN	0.868	0.486	0.020	0.624	0.040	0.081
F7b	0.003	< 0.001	< 0.001	< 0.001	< 0.001	< 0.001	< 0.001	< 0.001	< 0.001	0.020	< 0.001	< 0.001	< 0.001	0.086	0.772	0.076	0.001	0.328	0.374	0.775	0.144	0.533	0.275	0.032	0.664	0.275	0.426	0.032	
F6a	0.009	< 0.001	0.010	0.605	< 0.001	< 0.001	0.010	< 0.001	0.028	0.692	0.002	< 0.001	0.030	0.412	0.157	0.148	0.103	0.509	0.117	0.526	0.325	0.937	0.038	0.006	0.089	0.789	0.526	0.333	
F6b	0.002	< 0.001	< 0.001	< 0.001	< 0.001	< 0.001	< 0.001	< 0.001	< 0.001	0.002	< 0.001	< 0.001	0.009	0.313	0.989	0.044	0.009	0.517	0.320	0.510	0.146	0.894	0.083	0.013	0.480	0.421	0.488	0.131	
F6d	0.009	< 0.001	< 0.001	< 0.001	< 0.001	< 0.001	< 0.001	< 0.001	< 0.001	0.003	< 0.001	< 0.001	0.221	0.021	0.603	0.004	0.001	0.674	0.171	0.621	0.572	0.042	0.054	0.038	0.383	0.959	0.009	0.007	
D4	< 0.001	< 0.001	< 0.001	< 0.001	< 0.001	< 0.001	< 0.001	< 0.001	< 0.001	< 0.001	< 0.001	< 0.001	< 0.001	< 0.001	< 0.001	< 0.001	< 0.001	< 0.001	< 0.001	< 0.001	NaN	NaN	NaN	NaN	NaN	NaN	NaN	NaN	NaN
F4	< 0.001	< 0.001	< 0.001	< 0.001	< 0.001	< 0.001	< 0.001	< 0.001	< 0.001	< 0.001	< 0.001	< 0.001	< 0.001	0.002	0.041	< 0.001	< 0.001	< 0.001	< 0.001	0.298	0.342	0.342	0.342	0.081	0.081	0.081	NaN	NaN	NaN
D6a	0.027	< 0.001	< 0.001	< 0.001	< 0.001	< 0.001	< 0.001	< 0.001	< 0.001	< 0.001	< 0.001	< 0.001	< 0.001	0.001	< 0.001	0.007	< 0.001	< 0.001	0.342	0.554	0.342	0.342	0.163	NaN	NaN	0.163	0.163	NaN	
F5b	< 0.001	< 0.001	< 0.001	< 0.001	< 0.001	< 0.001	< 0.001	< 0.001	< 0.001	< 0.001	< 0.001	< 0.001	< 0.001	0.015	0.417	0.444	0.020	< 0.001	0.177	0.121	0.938	0.163	0.891	0.261	0.020	0.157	0.010	0.162	
D5	< 0.001	< 0.001	< 0.001	< 0.001	< 0.001	< 0.001	< 0.001	< 0.001	< 0.001	< 0.001	< 0.001	< 0.001	< 0.001	0.004	0.001	< 0.001	0.055	< 0.001	1.000	0.342	0.299	0.342	0.342	0.275	0.342	0.081	NaN	0.081	
D6b	< 0.001	< 0.001	< 0.001	< 0.001	< 0.001	< 0.001	< 0.001	< 0.001	< 0.001	< 0.001	< 0.001	< 0.001	< 0.001	< 0.001	< 0.001	< 0.001	0.004	0.019	NaN	NaN	0.163	0.081	NaN	0.163	0.081	0.163	0.081	0.760	
D6c	0.027	< 0.001	< 0.001	< 0.001	< 0.001	< 0.001	< 0.001	< 0.001	< 0.001	< 0.001	< 0.001	0.002	0.001	< 0.001	< 0.001	0.001	0.194	0.088	0.342	NaN	0.020	0.040	0.342	0.067	0.138	0.020	0.040	1.000	
F6c	0.065	< 0.001	< 0.001	< 0.001	< 0.001	< 0.001	< 0.001	< 0.001	< 0.001	< 0.001	< 0.001	< 0.001	< 0.001	< 0.001	< 0.001	< 0.001	0.002	< 0.001	< 0.001	1.000	0.342	1.000	1.000	0.342	1.000	1.000	0.342	1.000	

Tabella 17. Riassunto 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. I Congeneri sono riportati sulla sinistra andando dall'alto verso il basso, in ordine di concentrazione (dal più presente al meno presente vedi fig.32).

Il congenero D8, pur rappresentando la frazione principale della massa totale (32.04%), mostra un'elevata frequenza di valori di $p > 0.05$ nei confronti tra i gruppi A, B e le restanti classi. Questo indica che, nonostante le diverse origini o tipologie dei gruppi, i livelli del componente principale rimangono statisticamente comparabili, suggerendo un "fondo" comune di contaminazione per questo specifico analita.

L'analisi evidenzia una netta separazione statistica per i Gruppi A e B rispetto a tutti gli altri. Scendendo lungo la gerarchia dei congeneri (da F5a fino a F6c), la Tabella 17 mostra una saturazione di p-value estremamente significativi ($p < 0.001$, evidenziati in rosso). Questo ci indicherebbe che mentre i congeneri principali possono apparire simili, la "firma" dei congeneri minori (presenti in tracce) identifica i Gruppi A e B come entità con un profilo chimico-fisico unico e chiaramente distinguibile dal resto del set di dati.

Il **Gruppo C** si configura come un elemento di transizione all'interno del dataset. Mentre i confronti con i **Gruppi A e B** evidenziano ancora differenze significative nella maggior parte del profilo dei congeneri, si osserva una progressiva convergenza statistica verso il cluster **D-E-F-G**. Tale affinità è particolarmente marcata per i congeneri a bassa concentrazione, dove il Gruppo C risulta sostanzialmente sovrapponibile al blocco centrale.

Nella sezione destra della Tabella 17, invece, si osserva un'ampia area di invarianza statistica (colore verde, $p > 0.05$) tra i gruppi D, E, F e G. Per i congeneri meno abbondanti (es. D4, D5, D6a, F5b), molti confronti risultano non calcolabili (NaN) o non significativi. Ciò suggerisce che questi gruppi condividano una sorgente di esposizione o un processo di degradazione simile, portando a una distribuzione dei congeneri pressoché sovrapponibile. Si segnalano i congeneri F5a e F6b come i principali "descrittori" della variabilità del dataset: indipendentemente dalla loro abbondanza relativa, presentano differenze significative in quasi tutti i confronti incrociati, rendendoli i candidati ideali per eventuali analisi di clustering o di fingerprinting ambientale. In sintesi, i risultati del test di Mann-Whitney confermano che la **differenziazione tra i gruppi non è guidata dai componenti quantitativamente dominanti, bensì dai rapporti relativi tra i congeneri minori**. La forte divergenza dei Gruppi A e B suggerisce la necessità di un'indagine mirata su possibili sorgenti puntiformi o variabili ambientali specifiche che interessano solo questi raggruppamenti.

Il **Gruppo H** presenta un profilo chimico peculiare che lo colloca in una posizione intermedia di transizione. Sebbene condivida con il cluster **D-E-F-G** una distribuzione simile per le dibenzo-p-diossine (in particolare per i congeneri D4, D5 e D6), se ne distacca significativamente per la frazione dei dibenzofurani. In particolare, i confronti statistici relativi a **F6d** e **F8** indicano che il Gruppo H possiede caratteristiche distintive che impediscono di assimilarlo completamente al blocco centrale, suggerendo un'influenza ambientale o una sorgente di emissione parzialmente differente.

Dall'analisi emergono quindi quattro macro-aree o cluster di comportamento:

Cluster A-B: Caratterizzato da una firma unica e fortemente divergente dal resto del set di dati.

Cluster D-E-F-G: Il blocco più omogeneo, che rappresenta probabilmente una sorgente comune diffusa.

Gruppo C: Un profilo che, mostra affinità con il blocco A-B sui congeneri principali, **mentre ha una affinità con il blocco D-G** per quanto riguarda i congeneri minori.

Gruppo H: Un profilo affine al blocco D-E-F-G per le diossine, ma con una firma distintiva e isolata sui furani.

In conclusione, mentre i congeneri ad alta concentrazione (come D8) tendono a uniformare i gruppi, sono i **congeneri minori** a rivelare la reale struttura del dataset, confermando che **C e H sono statisticamente più vicini al cluster D-G** di quanto non lo siano ai siti più impattati A e B."

A conferma delle osservazioni descrittive, l'analisi dei cluster gerarchici (**metodo di Ward su distanze euclidee**) applicata ai p-value dei test di Mann-Whitney identifica una netta separazione strutturale del dataset (Figura 33).

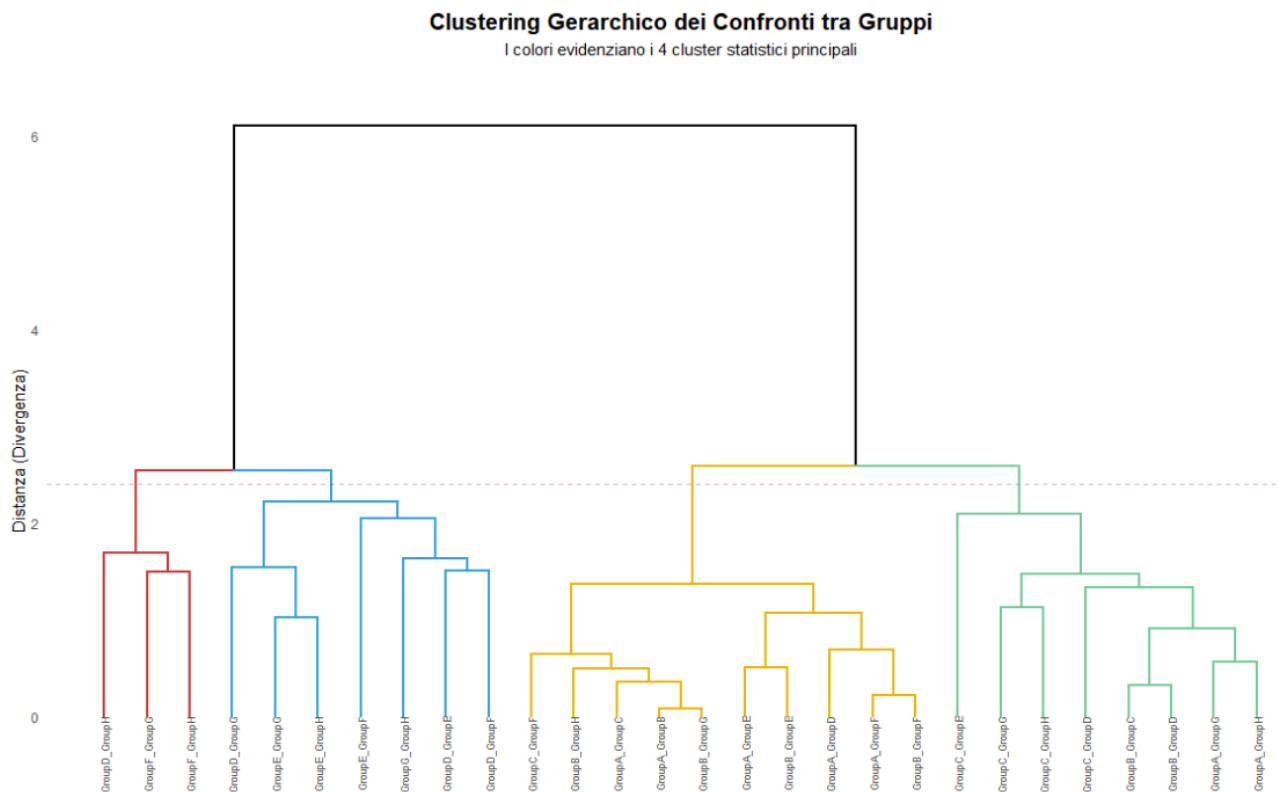


Figura 33. Dendrogramma dei cluster gerarchici (metodo di Ward su distanze euclidee) applicata ai p-value dei test di Mann-Whitney

Il dendrogramma evidenzia due macro-domini: uno caratterizzato da elevata omogeneità, che comprende i confronti tra i siti D, E, F, G e H, e un secondo dominio a elevata distanza statistica che raccoglie sistematicamente tutti i confronti relativi ai siti A e B. Questo risultato conferma matematicamente l'ipotesi di una 'firma' di contaminazione distinta per i gruppi A e B rispetto al fondo ambientale rappresentato dal cluster principale.

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.

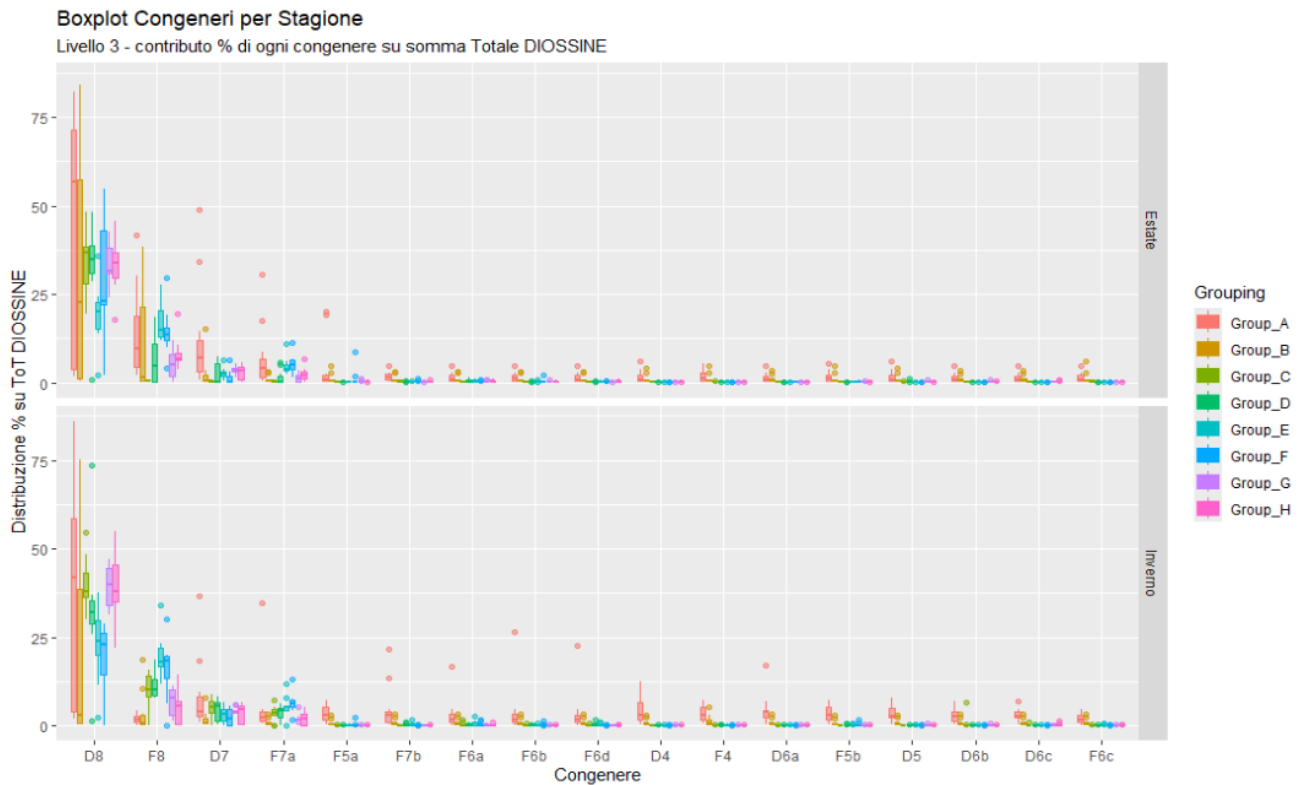


Figura 34. Box e whiskers plot delle concentrazioni espresse in percentuale rispetto al contenuto totale, dei diversi congeneri, suddivisi in base al fattore "Grouping" (ovvero punto di campionamento) relativamente ai due diversi possibili fattori di stagione (estate, Inverno)

Il congeneri nettamente più presente è in tutti i casi D8 ovvero O8CDD (OctaCDD). A seguire i congeneri più importanti 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 nella Tabella 15 tenendo conto del fatto che in questo caso l'analisi viene fatta tra due gruppi accoppiati (2 samples - paired).

Wilcoxon test tra Estate vs Inverno

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

	GroupA	GroupB	GroupC	GroupD	GroupE	GroupF	GroupG	GroupH
	Es_In	Es_In	Es_In	Es_In	Es_In	Es_In	Es_In	Es_In
D8	0.359	0.415	0.683	0.221	0.067	0.554	0.019	0.126
F8	0.014	0.285	0.008	0.067	0.169	0.153	0.097	0.683
D7	0.683	0.624	0.014	0.193	0.554	0.402	0.153	0.441
F7a	0.262	0.437	0.014	0.191	0.332	0.014	0.086	1.000
F5a	0.083	0.014	0.005	NaN	0.201	0.181	0.181	NaN
F7b	0.153	0.437	0.006	0.584	0.106	0.174	1.000	0.035
F6a	0.006	0.437	0.411	0.916	0.313	0.787	1.000	0.344
F6b	0.066	0.437	0.062	0.100	0.150	0.854	1.000	0.031
F6d	0.006	0.437	0.080	0.423	0.588	0.371	0.371	0.725
D4	0.006	0.033	0.005	NaN	NaN	NaN	NaN	NaN
F4	0.066	0.182	0.005	1.000	0.174	NaN	NaN	NaN
D6a	0.006	0.623	0.017	1.000	NaN	0.371	NaN	NaN
F5b	0.041	0.014	0.005	1.000	0.197	0.916	0.346	NaN
D5	0.006	0.033	0.005	1.000	1.000	NaN	0.789	NaN
D6b	0.006	0.623	0.100	NaN	NaN	NaN	1.000	0.181
D6c	0.006	0.623	0.072	NaN	1.000	NaN	0.201	0.855
F6c	0.006	0.212	0.008	1.000	1.000	NaN	1.000	1.000

Tabella 18. Riassunto 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 (Tabella 18), si distinguono 2 blocchi con caratteristiche simili:

- **un Blocco sensibile alla Stagionalità: Group A e Group C** che si confermano come i più influenzati dal fattore temporale.

Group A: Mostra una stagionalità quasi ubiquitaria. È interessante notare che, rispetto al test non accoppiato, qui emergono differenze ancora più nette nei congeneri finali (D4, D6a, F5b, ecc.), con p-value estremamente bassi (0.006).

Group C: È l'unico gruppo dove la stagionalità colpisce quasi **ogni singolo congenero** della lista, inclusi i "pesanti" (F8, D7, F7a). È chiaramente il gruppo dove il turnover stagionale degli analiti è più massiccio.

- **Un blocco stabile rappresentato dai gruppi B, D, E, F, G, H** che è quasi completamente "immune" alla stagione. Molti analiti mostrano un p-value di 1.000 o molto alto.

Significato: In questo blocco, i valori tra Estate e Inverno non solo sono simili, ma in molti casi sono identici o fluttuano senza una direzione precisa. La stagione non è una variabile influente per questi campioni.

Note sui NaN: I vuoti in Group D, E, F evidenziano che per quegli analiti (es. D4, D6b, D6c) non è stato possibile trovare abbastanza coppie complete, suggerendo una presenza sporadica o sotto il limite di rilevabilità.

7.4.2.2 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 evidenzia un profilo di contaminazione dominato dai congeneri D8 (32.04%) e F8 (9.34%), che insieme rappresentano oltre il 40% del contributo totale, suggerendo una firma chimica specifica e persistente in tutte le aree di studio.

I test di confronto tra i gruppi (Mann-Whitney) rivelano differenze sistematiche e altamente significative ($p < 0.001$) soprattutto per i congeneri meno abbondanti, indicando che i siti non sono omogenei e riflettono probabilmente diverse sorgenti o dinamiche di deposizione.

Per quanto concerne la variabilità temporale, il test di Wilcoxon Estate vs Inverno identifica nei Gruppi A e C i "punti caldi" della stagionalità, dove quasi tutti i congeneri mostrano fluttuazioni significative. Al contrario, i gruppi centrali (D, E, F) manifestano una stabilità quasi totale, suggerendo che in tali contesti la contaminazione sia legata a un fondo costante non influenzato dai cicli stagionali.

In sintesi, mentre la composizione qualitativa rimane ancorata ai congeneri più pesanti (D8/F8), la dinamica quantitativa è fortemente sito-specifica e, in determinati cluster, influenzata da fattori climatico-temporali, rendendo necessaria una strategia di monitoraggio differenziata per i gruppi più reattivi.

7.5 Confronto con Profili tipici di Congeneri

Questa sezione risponde alla domanda fondamentale: da dove vengono le diossine trovate nei suoli agricoli della pianura emiliano-romagnola? Per rispondere, si confrontano le "impronte digitali chimiche" delle diossine nei suoli con quelle delle principali sorgenti note (pesticidi storici, traffico veicolare, inceneritori). Il metodo è analogo a quello usato dalla polizia scientifica per confrontare le impronte digitali trovate sulla scena del crimine con quelle degli indiziati.

Per identificare le sorgenti di emissione responsabili dei pattern di concentrazione osservati nei suoli, si è effettuato un confronto sistematico tra i *profili dei congeneri rilevati* in ogni gruppo e i *fingerprint tipici* delle sorgenti antropiche di PCDD/F. La metodologia adottata, descritta nei paragrafi successivi, si articola in tre pilastri fondamentali:

- **Analisi quantitativa:** regressione ai minimi quadrati non-negativi (NNLS) con vincolo di chiusura sum-to-1, formalmente equivalente al modello recettore Chemical Mass Balance (CMB) sviluppato dall'U.S. EPA;
- **Banca dati fingerprint:** matrice di profili sorgente di riferimento assemblata integrando le fonti ISTISAN 06/5, Cleverly et al. (1997), Masunaga et al. (2001) e Johnson (2017), per un totale di oltre 15 profili distinti;
- **Validazione geografica:** verifica della plausibilità delle attribuzioni causali mediante geolocalizzazione degli impianti di termovalorizzazione, incenerimento e combustione industriale presenti nella Pianura Padana.

I risultati attesi consentono di quantificare il contributo percentuale di ciascuna sorgente al profilo di congeneri misurato nel campione ambientale, con stima dell'incertezza associata e test di bontà dell'adattamento.

In sintesi: le diossine nei suoli della pianura emiliano-romagnola provengono quasi esclusivamente da un pesticida storico — il **pentaclorofenolo (PCP)** — usato legalmente fino al 1993 per trattare pali di vigna e legno agricolo, oltre che come fungicida, diserbante e insetticida. Non si tratta di

inquinamento attuale ma di residui storici. Le concentrazioni sono coerenti con il fondo naturale europeo e non pongono rischi per la salute.

7.5.1 Profili sorgente di riferimento

I profili dei congeneri caratteristici delle diverse fonti di emissione sono documentati in letteratura. Nella presente analisi è stata costruita una matrice di questi profili di seguito detta “**matrice dei profili sorgente**” integrando tre fonti bibliografiche principali (ISS 2006, Appendice C; Masunaga et al. 2001, Cleverly et al. 1997), selezionate per la rappresentatività delle condizioni emissive italiane ed europee e per la solidità metodologica degli studi originari. La libreria comprende oltre 15 profili distinti afferenti a sette macrocategorie di sorgenti. Tuttavia, al fine di ottenere un’analisi più efficace sono stati selezionati quattro profili sorgente di riferimento, ciascuno rappresentativo di una categoria di emissione rilevante per la pianura emiliano-romagnola. La scelta è stata guidata da due criteri:

- la rilevanza ambientale per il contesto geografico (tutte le stazioni sono in area agricola della pianura padana);
- la non-collinearità statistica, ovvero i profili devono essere sufficientemente diversi tra loro da poter essere discriminati matematicamente.

7.5.1.1 PCP storico a profilo conservato (ISS 2006 Appendice C)

Il pentaclorofenolo (PCP) è un pesticida e conservante per il legno il cui uso è stato capillare in agricoltura italiana fino al bando europeo (Direttiva 91/173/CEE, attuata in Italia con DM 17/10/1988). Il PCP tecnico conteneva PCDD/F come impurezze di produzione. Il profilo tipico è dominato dall’OCDD (D8=100%), con HpCDD (D7) come secondo congenere (~10%) e OCDF (F8) al ~14%. I furani sono quasi assenti. Questo profilo rappresenta il PCP “fresco”, cioè non ancora degradato dai processi biologici del suolo.

In sostanza il PCP è un prodotto chimico usato per decenni dagli agricoltori come fungicida in agricoltura. Quando veniva prodotto, conteneva piccole quantità di diossine come impurità, le quali si sono accumulate nei suoli trattati. La degradazione delle diossine nel suolo è generalmente molto lenta (emivita stimata tra 25 e 100 anni nei sottosuoli). Tuttavia, le fonti evidenziano che la **dechlorinazione riduttiva** (il processo che trasforma i congeneri più clorurati come l’OCDD in forme meno clorurate) è favorita da **condizioni anaerobiche (es. drenaggio limitato, tessiture fini). La presenza di calcare e un pH alcalino, invece, agiscono come fattori stabilizzanti rallentando i processi di trasformazione biochimica dei congeneri originali del PCP.** Di conseguenza le diossine rimangono nella forma originale — di seguito viene indicato come “PCP storico a profilo conservato”.

Nota terminologica importante: il PCP è bandito in Italia dal 1993 (Direttiva 91/173/CEE). Tutta la contaminazione rilevata nei suoli è di origine storica, risalente al periodo di uso legale (anni ’60–’90 del secolo scorso). Quando nel testo si parla di “PCP storico conservato” si intende che il fingerprint chimico delle PCDD/F depositate decenni fa si è mantenuto simile a quello originario del prodotto tecnico, perché le condizioni del suolo hanno rallentato la degradazione microbica. Quando si parla di “PCP storico degradato” si intende che lo stesso PCP depositato negli stessi anni ha subito una trasformazione biochimica (dechlorinazione riduttiva) che ne ha alterato il fingerprint, in particolare aumentando il rapporto OCDF/OCDD. In entrambi i casi **non si tratta di uso attuale** del PCP, ma di contaminazione residua storica in diverso stato di degradazione.

7.5.1.2 PCP storico degradato in suolo (Masunaga et al. 2001)

Quando il PCP permane nel suolo per decenni, i microrganismi del suolo degradano preferenzialmente l’OCDD rispetto all’OCDF (dechlorinazione riduttiva). Il risultato è un profilo “invecchiato” (weathered) in cui l’OCDF (F8) cresce fino all’87% relativo a D8, e l’HpCDF (F7a) sale al 17%. Masunaga et al. (2001) hanno documentato questo profilo in suoli giapponesi contaminati da PCP tecnico negli anni ’70. La velocità del weathering dipende dal pH del suolo: è più rapida nei suoli acidi (pH < 6.5) dove i batteri dechlorinanti sono più attivi.

In sostanza nei suoli neutri e non calcarei i batteri del terreno “mangiano” lentamente le diossine del PCP, trasformandone alcune più in fretta di altre. Dopo 30-50 anni, l'impronta chimica risulta modificata: le chiamiamo “PCP storico a profilo degradato”. È lo stesso inquinante originale, ma trasformato dal tempo e dalla biologia del suolo.

7.5.1.3 Traffico veicolare misto benzina/diesel (Cleverly et al. 1997)

Cleverly et al. (1997) hanno misurato i profili PCDD/F nelle emissioni di veicoli a benzina senza piombo e autocarri diesel negli Stati Uniti. I due profili sono quasi identici fra loro (cosine similarity = 0.996): entrambi mostrano F8 elevato (benzina: 70%, diesel: 80%), D7 moderato (benzina: 35%, diesel: 30%) e F7a elevato (benzina: 40%, diesel: 45%). La differenza principale è nel rapporto F8/F7a (benzina: 1.75, diesel: 1.78) e nel D7 (benzina leggermente più alto). Con il dataset attuale, dove l'84% dei congeneri è sotto il limite di quantificazione, non è possibile discriminare fra benzina e diesel: si è pertanto adottato un profilo medio ponderato (60% benzina + 40% diesel, approssimazione del parco circolante regionale) denominato “traffico veicolare misto”. L'inclusione del traffico è motivata dalla collocazione di tutte le stazioni nella pianura padana, una delle aree europee a più alta densità veicolare.

In sostanza i motori a combustione di auto e camion producono piccole quantità di diossine nei gas di scarico. Nella pianura padana, con milioni di veicoli, questo contributo può accumularsi nei suoli vicini alle strade più trafficate. I profili di benzina e diesel sono così simili che non possiamo distinguerli: li trattiamo come un'unica sorgente “traffico”.

7.5.1.4 Inceneritore RSU (ISS 2006 Appendice C)

Il profilo degli inceneritori di rifiuti solidi urbani è caratterizzato da una distribuzione più ampia dei congeneri rispetto al PCP: D7 elevato (55%), F7a molto elevato (50%), F8 moderato (45%) e presenza significativa di F4 (18%), F6a (25%) e F5b (12%). Questo profilo è stato incluso per verificare un eventuale contributo da deposizione atmosferica dei termovalorizzatori presenti nella regione (Hera Bologna, Modena, Ferrara, Forlì, Parma, Iren Piacenza, Hera Rimini).

7.5.1.5 Analisi di collinearità tra i profili

La tabella seguente riporta la cosine similarity fra le quattro sorgenti utilizzate nell'analisi. Valori vicini a 1 indicano profili simili (difficili da distinguere); valori vicini a 0 indicano profili molto diversi (facilmente distinguibili). Le celle verdi indicano coppie ben distinguibili; le celle gialle indicano collinearità moderata; le celle rosse indicano collinearità alta (i contributi di queste sorgenti possono essere parzialmente interscambiabili nelle soluzioni NNLS).

	PCP cons.	PCP degr.	Inc. RSU	Traffico
PCP cons.	1.000	0.833	0.808	0.817
PCP degr.	0.833	1.000	0.837	0.947
Inceneritore RSU	0.808	0.837	1.000	0.960
Traffico	0.817	0.947	0.960	1.000

Tabella 19: Matrice Cosine similarity tra le principali sorgenti. Legenda colori: verde = ben distinguibili (cos < 0.85); giallo chiaro = collinearità moderata (0.85–0.95); rosso = collinearità alta (> 0.95, i contributi possono essere interscambiabili). Grigio = diagonale (identità).

- PCP storico conservato vs PCP storico degradato: 0.833 — ben distinguibili (il rapporto F8/D8 è il marker: 14% vs 87%).
- PCP storico conservato vs Inc. RSU: 0.808 — ben distinguibili (D7/D8 è il marker: 10% vs 55%).
- PCP storico conservato vs Traffico: 0.817 — ben distinguibili.

- PCP storico degradato vs Traffico: 0.947 — collinearità moderata-alta. Entrambi hanno F8 elevato (87% vs 74%) e F7a elevato (17% vs 42%). Il marker discriminante è D7/D8 (weathered: 10%, traffico: 33%) e F4/D8 (weathered: 0%, traffico: 18%).
- Inc. RSU vs Traffico: 0.960 — collinearità alta. Entrambi hanno distribuzione ampia dei congeneri. Il marker discriminante è D7/D8 (RSU: 55%, traffico: 33%).

Conseguenza operativa: i contributi attribuiti al traffico veicolare e al PCP storico degradato possono essere parzialmente interscambiabili nelle soluzioni NNLS. I valori attribuiti al traffico vanno pertanto interpretati come stime di upper bound. Per la stessa ragione, non è stato possibile includere simultaneamente benzina e diesel come sorgenti separate (cosine 0.996): la regressione li scambierebbe.

7.5.2 Metodologia di confronto e attribuzione

Per quantificare i contributi delle quattro sorgenti si è adottato il **metodo NNLS-CMB** (Non-Negative Least Squares con vincolo Chemical Mass Balance). Per ogni gruppo di campionamento × stagione, il metodo cerca la combinazione lineare delle quattro sorgenti che meglio riproduce il profilo misurato, con due vincoli fisici:

- i contributi di ogni sorgente devono essere non-negativi (≥ 0);
- la somma dei contributi deve approssimare il 100% (vincolo di chiusura).

Questo, infatti, è un metodo di ottimizzazione matematica utilizzato per risolvere problemi in cui si cerca di adattare un modello lineare ai dati (minimizzando l'errore quadratico), ma con il vincolo che i coefficienti (le proporzioni delle sorgenti) siano non negativi ($x \geq 0$). Questo è fondamentale quando si analizzano concentrazioni fisiche (come inquinanti o segnali), che non possono essere negative. Nel monitoraggio ambientale, il NNLS è applicato per decomporre i dati di inquinamento ambientale e identificare il contributo specifico di diverse sorgenti (traffico, industria, riscaldamento).

Preparazione dei dati: per ogni gruppo × stagione, si è calcolata la media delle concentrazioni dei 17 congeneri sui 10 campioni (11 per il Gruppo A). I valori sotto il limite di quantificazione (LOQ) sono stati sostituiti con LOQ/2 (standard ISO 11843-7). I profili sono stati normalizzati ponendo D8 (OCDD) = 100 per rimuovere l'effetto della diluizione e confrontare le "forme" dei profili indipendentemente dalla concentrazione assoluta.

Pesatura dei congeneri: poiché in media il 77% dei record individuali è sotto il LOQ, molti congeneri nel profilo medio sono in realtà medie di valori LOQ/2 e non portano informazione diagnostica reale. Si è applicata una pesatura proporzionale alla frequenza di rilevamento di ciascun congenere: i congeneri con alta percentuale di quantificazione (D8=88%, F8=69%, F7a=60%, D7=57%) ricevono i pesi più alti; quelli quasi sempre sotto LOQ (D4=0.6%, D5=4%, F4=4%) ricevono peso minimo (0.05), mantenendoli di fatto ininfluenti senza escluderli completamente.

La bontà della ricostruzione è valutata mediante cosine similarity fra il profilo misurato e quello ricostruito dalla combinazione delle sorgenti.

In sintesi, il metodo NNLS funziona come mescolare i colori. Se il suolo ha un'impronta chimica che sembra "viola", il metodo prova a ricreare lo stesso viola mescolando le impronte delle 4 sorgenti note. La "ricetta" migliore — ad esempio 80% blu + 15% rosso + 5% giallo — ci dice quanto ogni sorgente ha contribuito. Il vincolo fondamentale è che ogni ingrediente contribuisca solo positivamente: non è possibile "sottrarre" una sorgente. Se il viola ricostruito coincide quasi perfettamente con quello misurato (cosine prossimo a 1), la ricetta è affidabile.

7.5.3 Risultati NNLS

L'analisi NNLS-CMB è stata applicata a tutti i 16 campioni (8 stazioni × 2 stagioni). I risultati sono riassunti nella Tabella 20 e nella Figura 35, e possono essere sintetizzati come segue.

Il risultato principale: in tutti i 16 campioni la sorgente dominante è il PCP storico (conservato o degradato), con contributi che vanno dal 70% al 100%. Si tratta della contaminazione residua del pentaclorofenolo usato legalmente in agricoltura fino al 1993. Non è stata identificata alcuna sorgente industriale o puntuale come causa principale delle diossine nei suoli.

La qualità della ricostruzione: il modello a 4 sorgenti riproduce fedelmente i profili misurati in tutti i campioni, con una cosine similarity compresa tra 0.987–0.999 (media 0.995). Questo significa che la combinazione delle 4 sorgenti scelte spiega praticamente tutta la variabilità osservata nei dati. Un valore di cosine pari a 1.000 (raggiunto a San Clemente) indica una coincidenza perfetta tra il profilo misurato e quello previsto dal modello.

Le differenze fra le stazioni: le 8 stazioni si dividono in quattro categorie.

(1) **Stazioni a PCP storico conservato dominante** — Molinella (Gr.A), San Clemente (Gr.G), Besenzone (Gr.H), Jolanda di Savoia inverno (Gr.B), Guastalla estate (Gr.C), Alfonsine estate (Gr.D): il profilo delle diossine è dominato dal PCP originale (PCP conservato >90%), coerente con suoli subcalcini (pH 7.5–8.0) che non favoriscono la degradazione biologica.

(2) **Stazioni a PCP degradato dominante** — Langhirano (Gr. E), Mirandola inverno (Gr. F): il profilo è stato trasformato dalla dechlorinazione microbica con aumento relativo dell'OCDF (F8/D8 fino al 77%). Per Langhirano il meccanismo è strutturale (calcare quasi assente, 0.5%); per Mirandola è stagionale-idrologico (suolo argilloso impermeabile in inverno).

(3) **Stazioni con contributo del traffico veicolare** — Guastalla inverno (Gr.C), Langhirano (Gr.E, 15–17%) e Mirandola (Gr.F, 4–29% estate–inverno, con picco invernale) si osserva una componente secondaria attribuibile alle emissioni veicolari, coerente con la prossimità ad autostrade (A15, A22).

(4) **Profilo stagionalmente variabile / intermedio:** Jolanda di Savoia estate (Gr.B), (72% cons + 28% degr, F8/D8=35%) — suoli torbosi di Jolanda con variabilità marcata tra le stagioni e affidabilità limitata (solo 4/17 congeneri quantificati). In inverno si comporta come categoria (1)

Termovalorizzatori: l'analisi a 4 sorgenti mostra che il contributo degli inceneritori RSU è rilevabile solo in due casi: Molinella estate (Gr.A, 6%) e Alfonsine inverno (Gr.D, 8%), entrambi geograficamente coerenti con la vicinanza a Hera Bologna FEA (24 km) e Hera Forlì (33 km) rispettivamente. Per tutti gli altri gruppi il contributo è ≤1.4%. I profili dei diversi impianti WtE non sono distinguibili per collinearità spettrale (cosine tra i profili RSU >0.96): il modello non può attribuire il segnale a un impianto specifico, ma la coerenza geografica dei due casi rilevati rafforza l'attribuzione. Il contributo degli inceneritori rimane comunque secondario rispetto al PCP storico in tutti i siti. Questo risultato esclude un impatto significativo dei termovalorizzatori regionali sul fondo di diossine nei suoli agricoli.

Effetto stagionale: Si osserva un aumento della componente PCP degradato in inverno in **Mirandola (Gr.F, +39 pp)**, dove la combinazione di argilla elevata (53%), permeabilità molto bassa ($K_{sat}=0.004 \mu\text{m/s}$) e calcare moderato (10%) favorisce il ristagno idrico invernale e le condizioni anaerobiche. **Alfonsine (Gr.D, +14 pp)** mostra un effetto analogo ma di entità minore e con un meccanismo meno chiaro, dato che la tessitura non è particolarmente fine (argilla 25%); il calcare elevato (15.5%) attenua ma non azzerà il processo in inverno.

La Tabella 20 riporta i risultati NNLS-CMB per tutti i 16 gruppi × stagione. La Figura 35 visualizza gli stessi dati come grafico a barre sovrapposte.

Gr.	Stag.	PCP cons.	PCP degr.	Traffico	Inc. RSU	Cos	F8/D8	Interpretazione
A	Est.	92	2	0	6	0,999	17	PCP cons. 92% + Inc. RSU 6% + PCP degr. 2%
A	Inv.	100	0	0	0	0,989	1	PCP cons. 100%
B	Est.	72	28	0	0	0,996	35	PCP cons. 72% + PCP degr. 28%
B	Inv.	98	2	0	0	0,997	16	PCP cons. 98%
C	Est.	100	0	0	0	0,987	1	PCP cons. 100%
C	Inv.	83	7	10	0	0,998	25	PCP cons. 83%+traffico 10% + PCP degr. 7%
D	Est.	94	6	0	0	0,999	19	PCP cons. 94% + PCP degr. 6%
D	Inv.	72	21	0	8	0,999	31	PCP cons. 72%+ PCP degr. 21% + Inc. RSU 8%
E	Est.	10	72	17	0	0,995	77	PCP degr. 72% + traffico 17% + PCP cons. 10%
E	Inv.	17	69	15	0	0,997	73	PCP degr. 69% + PCP cons. 17% + traffico 15%
F	Est.	74	22	4	0	0,996	32	PCP cons. 74% + PCP degr. 22% + traffico 4%
F	Inv.	10	61	29	0	0,992	75	PCP degr. 61% + Traffico 29% + PCP cons.10%
G	Est.	100	0	0	0	0,999	13	PCP cons. 100%
G	Inv.	98	0	1	1	0,999	15	PCP cons. 98%
H	Est.	90	8	2	0	0,999	21	PCP cons. 90% + PCP degr. 8%
H	Inv.	99	0	0	1	0,999	14	PCP cons.99%

Tabella 20. Risultati NLS-CMB (4 sorgenti) per tutti i 16 gruppi × stagione. I contributi percentuali sono espressi su base sum-to-1. La cosine di ricostruzione è ≥ 0.984 in tutti i campioni. Sfondo giallo: PCP storico degradato dominante (>40%). Sfondo rosso chiaro: traffico veicolare >5%. Sfondo azzurro: solo D8 quantificato

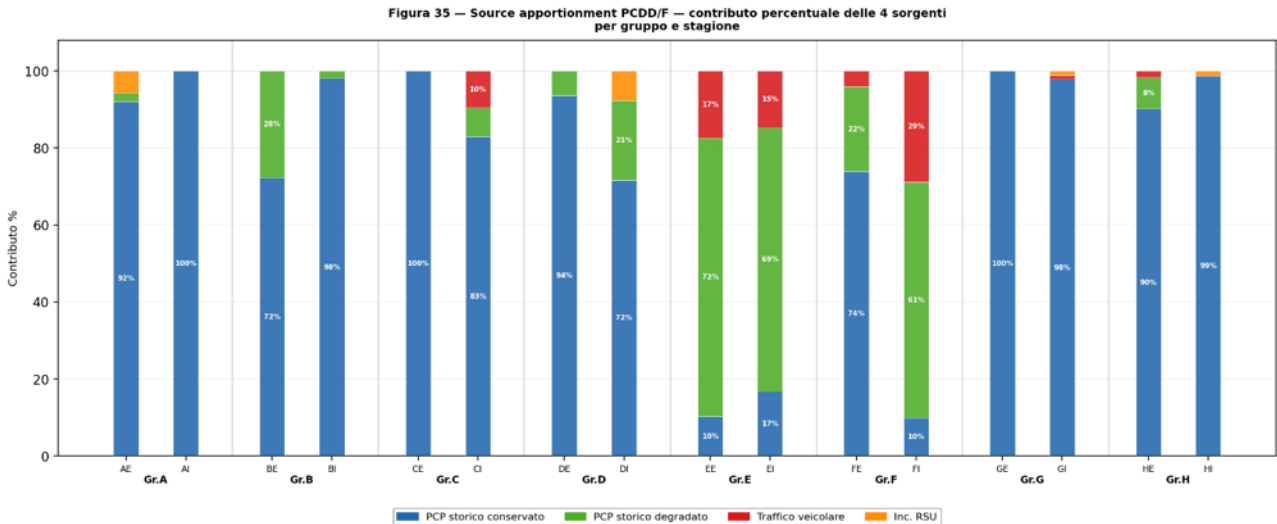


Figura 35. Source apportionment PCDD/F — contributo percentuale delle 4 sorgenti per gruppo e stagione. Blu: PCP storico conservato. Verde: PCP storico degradato. Rosso: traffico veicolare misto benzina./diesel. Arancione: Inc. RSU. Il PCP (fresco + weathered) domina in tutti i gruppi (>75%).

7.5.4 Confronto grafico dei fingerprint per gruppo

Le otto figure seguenti mostrano, per ogni stazione e stagione, il confronto tra il fingerprint misurato (pannello sinistro, barre blu) e i due profili sorgente a maggiore contributo NNLS (pannelli centrale e destro). Tutti i profili sono normalizzati a $D8 = 100$. I valori numerici sopra le barre indicano le percentuali dei congeneri $> 3\%$. La cosine similarity tra profilo misurato e profilo sorgente è indicata nel sottotitolo di ogni pannello.

Come leggere i grafici riportati di seguito:

- **Pannello sinistro (barre blu + linea rossa tratteggiata):** le barre blu rappresentano il fingerprint reale misurato nei suoli (media del gruppo, normalizzato $D8=100$). La linea rossa tratteggiata sovrapposta è il profilo della sorgente con contributo NNLS più elevato usata come riferimento visivo. Ad esempio, per il Group H Estate i contributi sono: $90\% \times \text{PCP storico conservato} + 8\% \times \text{PCP storico degradato} + 2\% \times \text{Traffico} + 0\% \times \text{Inc. RSU}$. La cosine similarity nel titolo del pannello sinistro si riferisce al confronto tra profilo misurato e profilo ricostruito dal modello a 4 sorgenti.
- **Pannelli centrale e destro** (barre colorate secondo la sorgente: blu = PCP conservato, verde = PCP degradato, rosso = Traffico, arancio = Inc.RSU): mostrano i profili di riferimento delle due sorgenti con contributo NNLS più elevato. La cosine similarity indicata in questi pannelli misura la somiglianza tra il profilo misurato e quel singolo profilo sorgente — è quindi diversa dalla cosine del pannello sinistro.
- **Riga superiore vs inferiore:** nei suoli con basso calcare e drenaggio lento, come **Mirandola (Gr.F)**, il profilo invernale mostra un aumento marcato della componente PCP degradato (+39 punti percentuali), coerente con le condizioni anaerobiche invernali. **Langhirano (Gr.E)** presenta invece un profilo stabile tra le stagioni (PCP degr 72% estate vs 69% inverno): il suo weathering avanzato è una caratteristica strutturale permanente, indipendente dalla stagione.

I. GROUP A — MOLINELLA (BO)

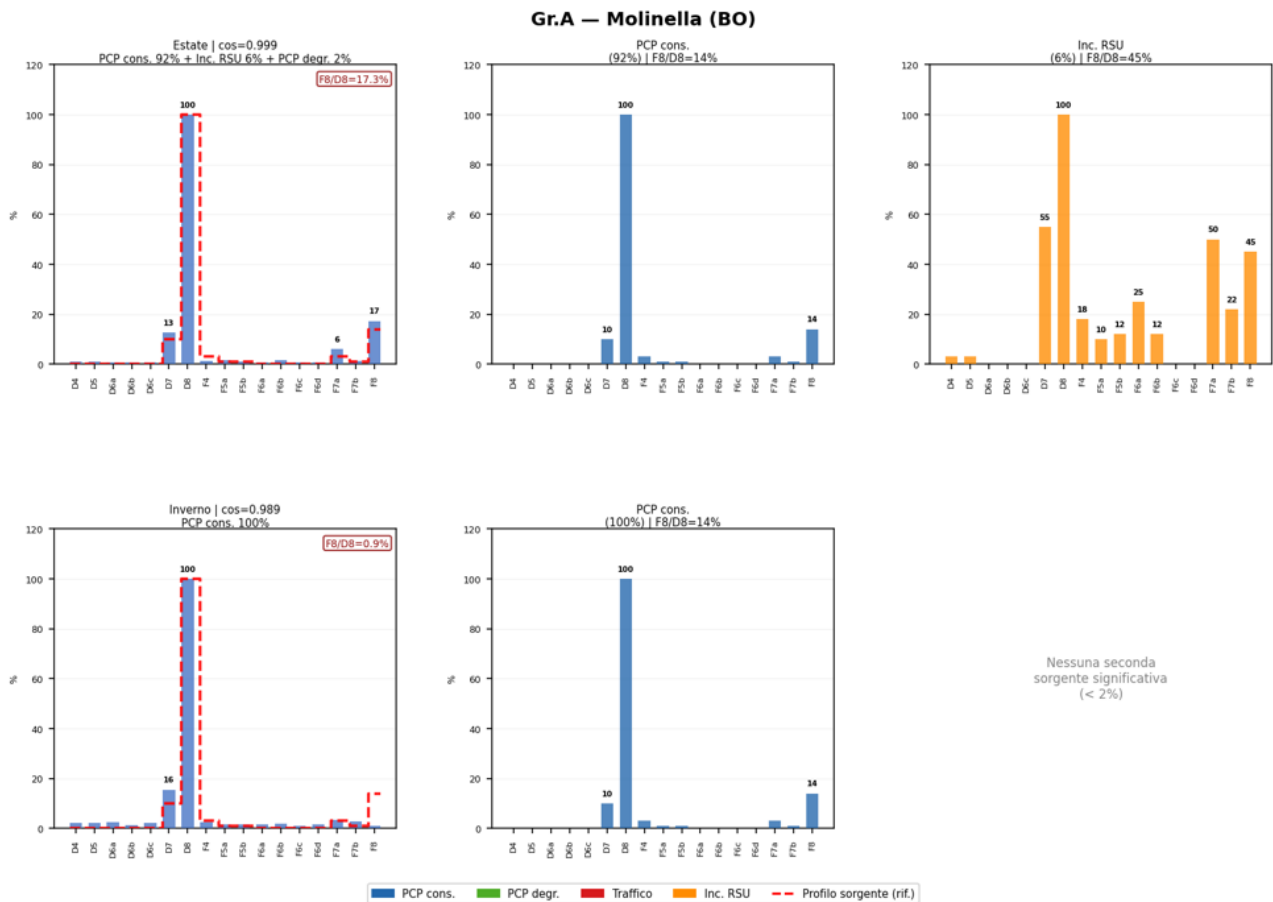


Figura 36: Group A — Molinella (BO). Riga superiore: estate. Riga inferiore: inverno. Pannello sinistro: fingerprint misurato (dati reali da Excel). Pannelli centrale e destro: le due sorgenti con contributo NNLS più elevato.

Estate: PCP storico conservato 92% + Inc. RSU 6% (cosine=0.999). Il profilo misurato (F8/D8=17.3%, D7/D8=12.7%) è pienamente coerente con il PCP storico conservato (ISS 06/5: F8/D8=14%). L'eccesso lieve di F8 (17% vs 14%) indica un inizio di weathering. 9 congeneri su 17 sono quantificati. Il contributo Inc. RSU del 6% è al limite della robustezza statistica (collinearità Traffico-Inc 0.96) e geograficamente plausibile: Hera Bologna FEA dista 24 km. Molinella (BO): area agricola della pianura bolognese con uso storico documentato del PCP per pali vitivinicoli.

Inverno: PCP storico conservato 100% (cosine=0.989). Profilo anomalo: F8/D8=0.9% (valore al limite di rilevabilità). Il profilo è dominato dal solo D8 (60.6 pg/g), con D7=15.5% come unico congenere secondario. 12 congeneri su 17 sono quantificati ma l'assenza di F8 indica un PCP estremamente fresco o un effetto di diluizione stagionale invernale.

II. GROUP B — JOLANDA DI SAVOIA (FE)

Estate: PCP storico conservato 72% + PCP storico degradato 28% (cosine=0.996). F8/D8=35.0%, D8=31.1 pg/g. Il rapporto F8/D8 è nettamente superiore al profilo PCP conservato (14%) e indica un weathering avanzato già nella stagione estiva. Solo 4 congeneri su 17 sono quantificati (D8, F8 e due furani minori): l'attribuzione si basa quasi esclusivamente su D8 e F8. Jolanda di Savoia (FE): area risicola con uso storico intenso di PCP come fungicida per il trattamento delle sementi.

Inverno: PCP storico conservato 98% + PCP storico degradato 2% (cosine=0.998). F8/D8=15.5%: il profilo torna coerente con il PCP storico conservato. Il confronto estate-inverno di F8/D8 (35% → 15.5%) è notevole: il weathering estivo elevato potrebbe riflettere variabilità campionaria amplificata dalla scarsità di congeneri quantificati (4/17 in entrambe le stagioni), rendendo l'attribuzione invernale più affidabile.

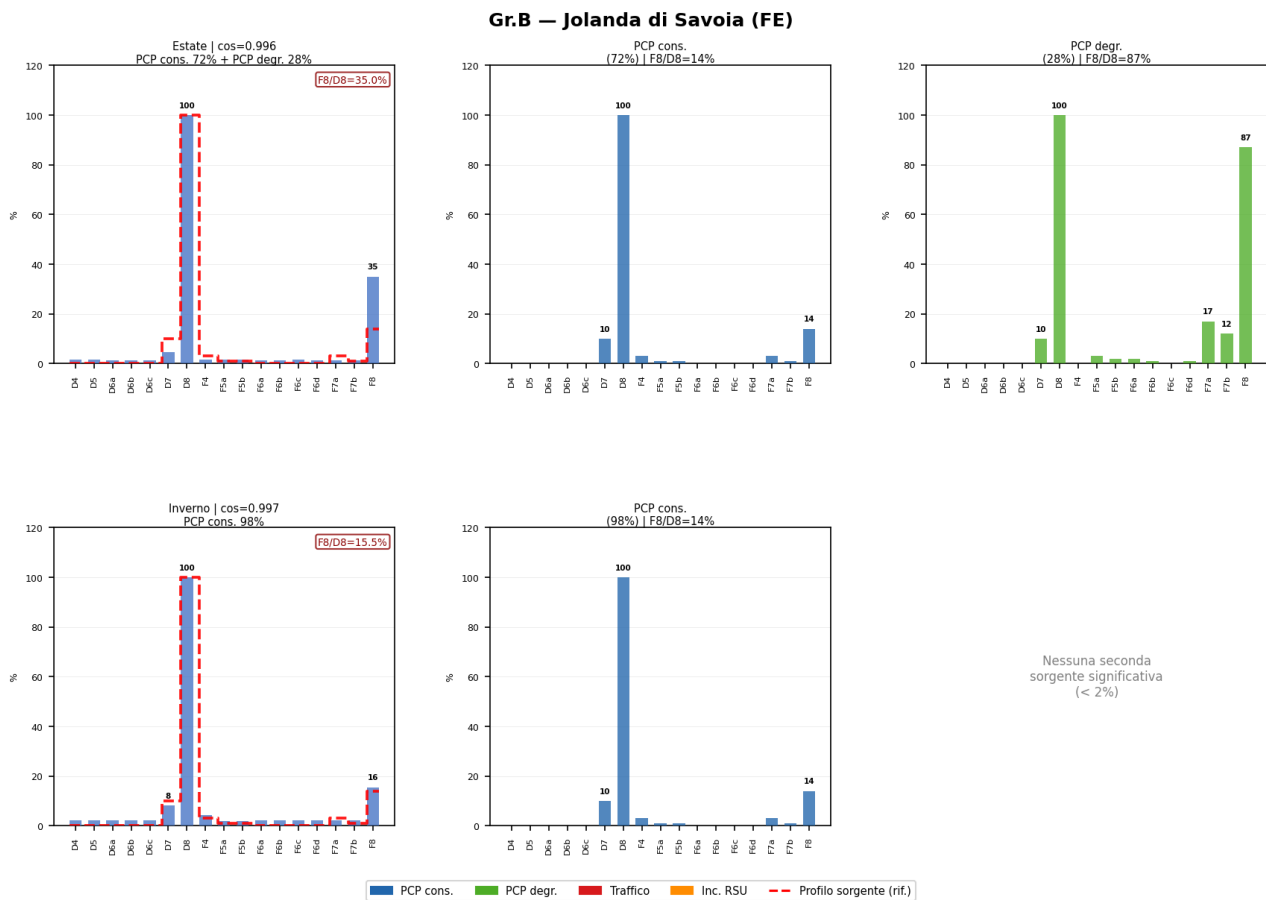


Figura 37: Group B — Jolanda di Savoia (FE). Riga superiore: estate. Riga inferiore: inverno. Pannello sinistro: fingerprint misurato (dati reali da Excel). Pannelli centrale e destro: le due sorgenti con contributo NNLS più elevato.

III. GROUP C — GUASTALLA (RE)

Estate: PCP storico conservato 100% (cosine=0.987). Solo 1 congenere su 17 è quantificato (D8=35.3 pg/g); F8 e tutti gli altri 15 congeneri sono sotto LOQ. Il profilo è definito dal solo D8, coerente con PCP storico conservato a concentrazione moderata dove solo il congenere dominante supera il limite analitico. Area agricola con livelli bassi ma misurabili di PCP di fondo.

Inverno: PCP storico conservato 83% + PCP storico degradato 8% + Traffico veicolare 10% (cosine=0.998). In inverno il profilo diventa molto più informativo: 11 congeneri quantificati. F8/D8=25.1%, D7/D8=11.6%, F7a/D8=8.5%. F8 elevato (25% vs 14% del PCP conservato) indica weathering incipiente. Il contributo veicolare del 10% è da considerare upper bound per la collinearità Traffico–Inc (0.96) ma è geograficamente plausibile: Iren Parma dista 29 km.

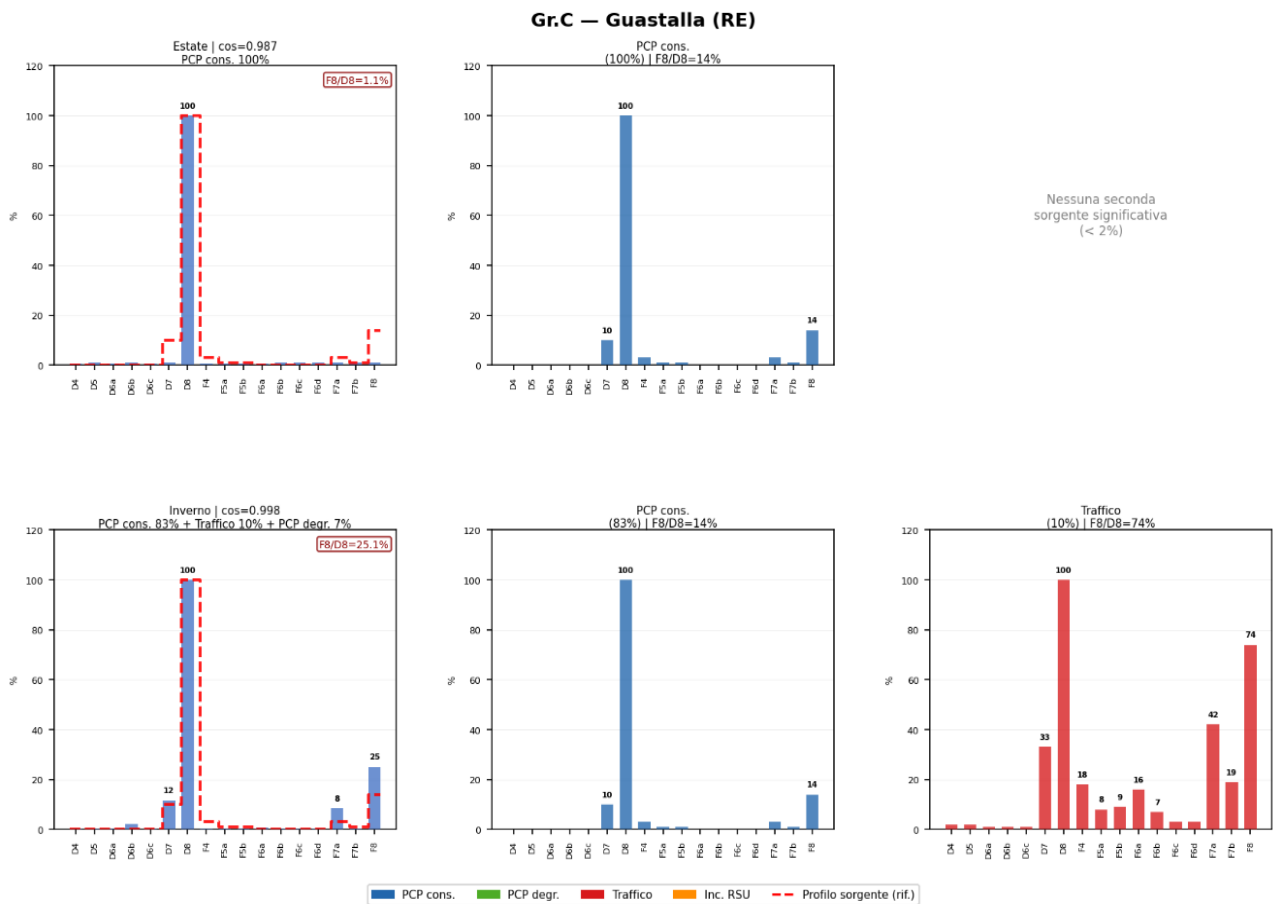


Figura 38: Group C — Guastalla (RE). Riga superiore: estate. Riga inferiore: inverno. Pannello sinistro: fingerprint misurato (dati reali da Excel). Pannelli centrale e destro: le due sorgenti con contributo NNLS più elevato.

IV. GROUP D — ALFONSINE (RA)

Estate: PCP storico conservato 94% + PCP storico degradato 6% (cosine=0.999). F8/D8=18.6%: profilo pulito e coerente con PCP storico conservato. 12 congeneri su 17 quantificati. Alfonsine (RA): area cerealicola intensiva della bassa Romagna.

Inverno: PCP storico conservato 72% + PCP storico degradato 21% + Inc. RSU 8% (cosine=0.999). In inverno la componente weathered cresce significativamente (da 6% a 21%): le condizioni di umidità invernale favoriscono la dechlorinazione microbica. F8/D8 sale a 31.5% (vs 18.6% in estate). Il contributo Inc. 8% è plausibile: Hera Forlì dista 33 km. Notare che il Traffico è assente nei dati invernali di D (0%), contrariamente a quanto atteso: ciò è coerente con la localizzazione rurale distante dai principali assi autostradali.

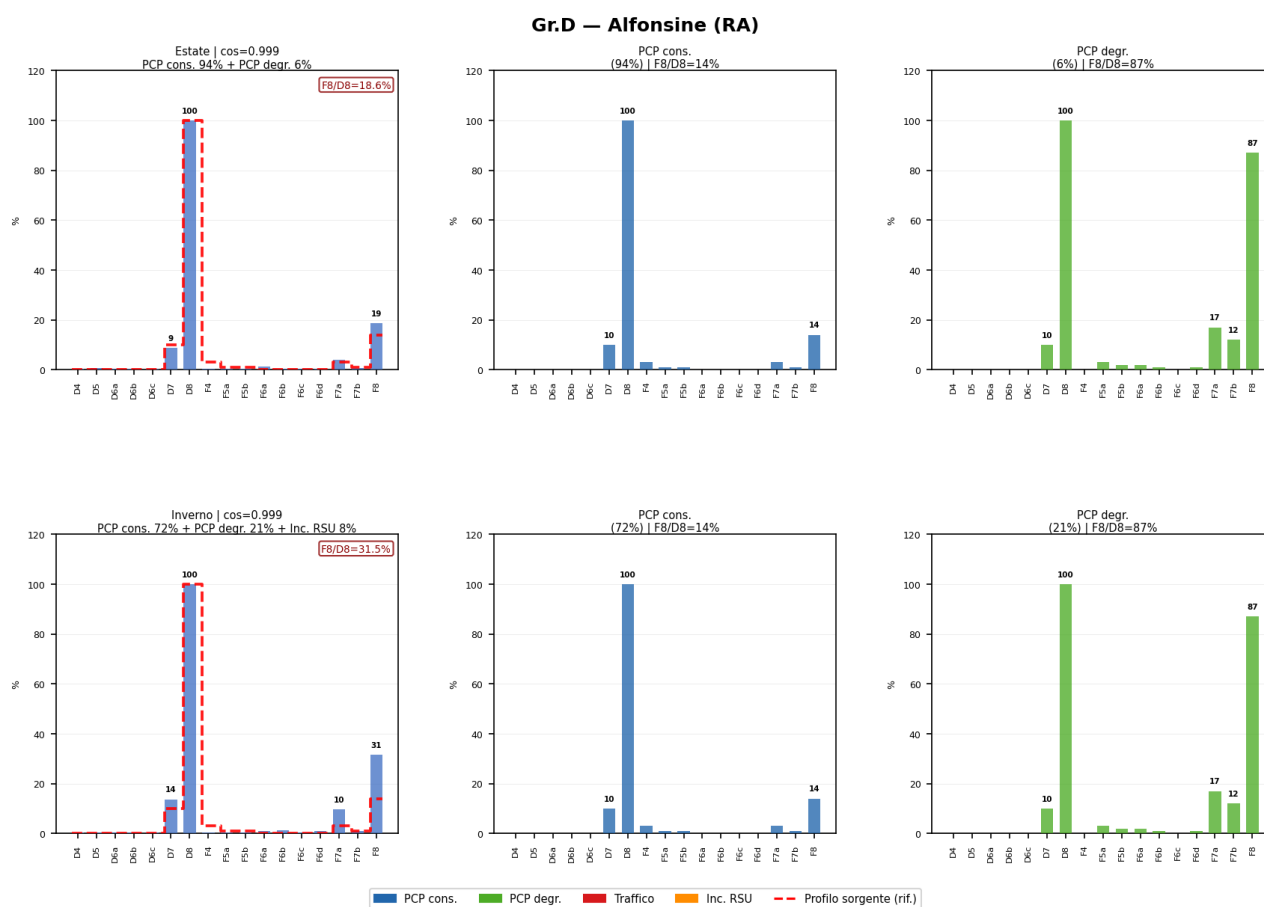


Figura 39: Group D — Alfonsine (RA). Riga superiore: estate. Riga inferiore: inverno. Pannello sinistro: fingerprint misurato (dati reali da Excel). Pannelli centrale e destro: le due sorgenti con contributo NNLS più elevato.

V. GROUP E — LANGHIRANO (PR)

Estate: PCP storico degradato 72% + PCP storico conservato 10% + Traffico veicolare 17% (cosine=0.996).

Inverno: PCP storico degradato 69% + Traffico veicolare 15% + PCP storico conservato 17% (cosine=0.997).

ANOMALIA POSITIVA: Il rapporto F8/D8 è il più alto dell'intero dataset. Tale firma chimica indica un processo di weathering del PCP tecnico estremamente avanzato e stabile. La dominanza del PCP degradato (68–72%) è marcatamente superiore a qualsiasi altro sito e stabile tra le stagioni, confermando che è una caratteristica strutturale del suolo e non un artefatto stagionale. Il contributo veicolare (15–17%) è da considerare upper bound per collinearità spettrale (cosine Traffico–PCP degr: 0.947; Traffico–Inc: 0.960), ma è geograficamente coerente con la prossimità all'asse autostradale A15 Parma–La Spezia (circa 12 km).

Interpretazione pedologica: la stazione ricade nell'unità A10 (Margine Appenninico), suoli pleistocenici completamente decarbonatati. L'assenza di calcare attivo rimuove l'inibitore chimico naturale della dechlorinazione. La tessitura franco-argillosa-limosa favorisce condizioni anaerobiche che catalizzano la trasformazione dell'OCDD in OCDF.

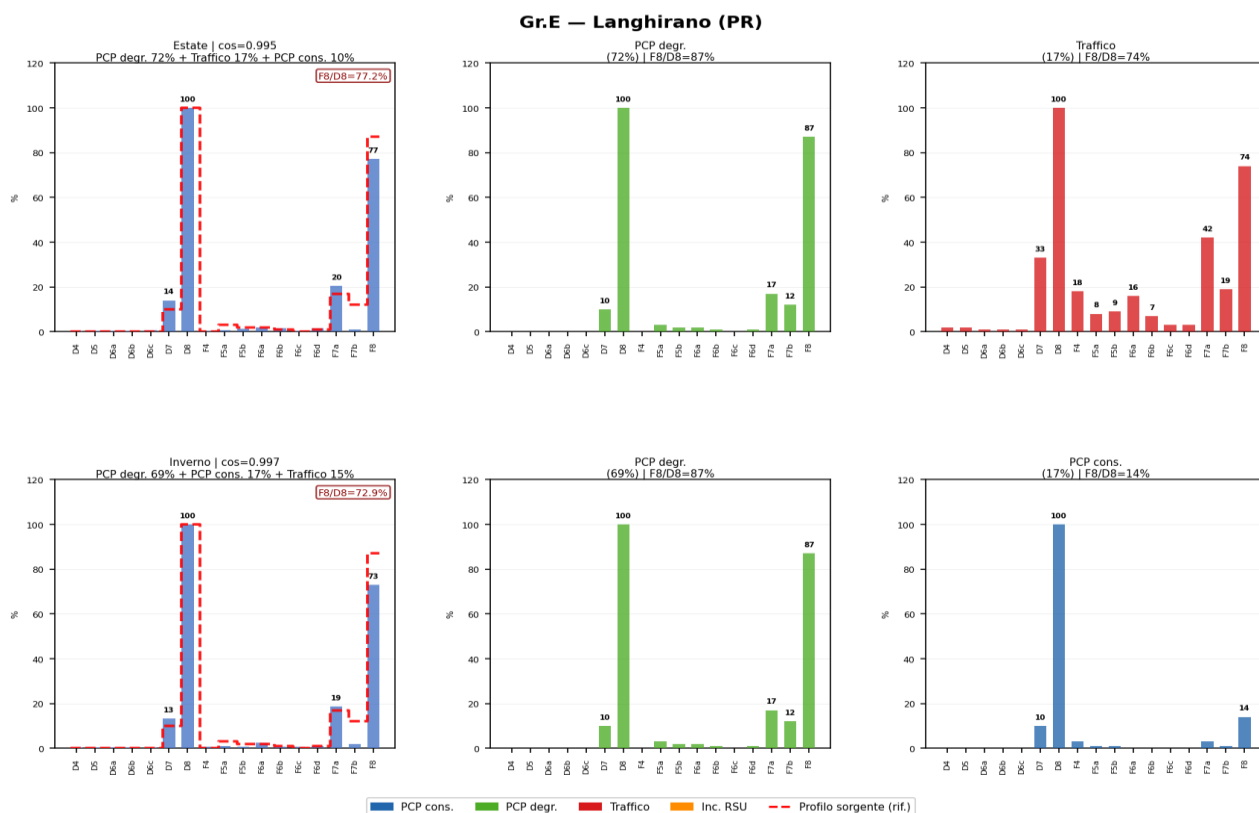


Figura 40: Group E — Langhirano (PR). Riga superiore: estate. Riga inferiore: inverno. Pannello sinistro: fingerprint misurato (dati reali da Excel). Pannelli centrale e destro: le due sorgenti con contributo NNLS più elevato.

VI. GROUP F — MIRANDOLA (MO)

Estate: PCP storico conservato 74% + PCP storico degradato 22% + Traffico veicolare 4% (cosine=0.996). F8/D8=32.0%, F7a/D8=11.2%. D8=34.4 pg/g. 11 congeneri quantificati. La componente degradata moderata (22%) indica weathering in corso. F5a/D8=7.6%: valore anomalo per il PCP (normalmente <3%), possibile segnale secondario da processi metallurgici del distretto manifatturiero modenese.

Inverno: PCP storico degradato 61% + Traffico veicolare 29% + PCP storico conservato 10% (cosine=0.992).

ANOMALIA STAGIONALE MARCATA: in inverno il profilo cambia radicalmente rispetto all'estate. F8/D8 sale al 75.2% (da 32.0%), F7a/D8 al 28.2%. Il PCP degradato diventa la sorgente dominante (61% vs 22% in estate), analogamente a Langhirano ma solo nella stagione invernale. Il traffico (29%) è l'upper bound più alto del dataset ed è geograficamente coerente con la prossimità all'A22 Modena–Brennero e alla SS12. Le inversioni termiche invernali della pianura padana favoriscono l'accumulo delle emissioni. Il 29% è un upper bound: la collinearità Traffico–PCP degradato (0.947) implica che il valore reale potrebbe essere inferiore.

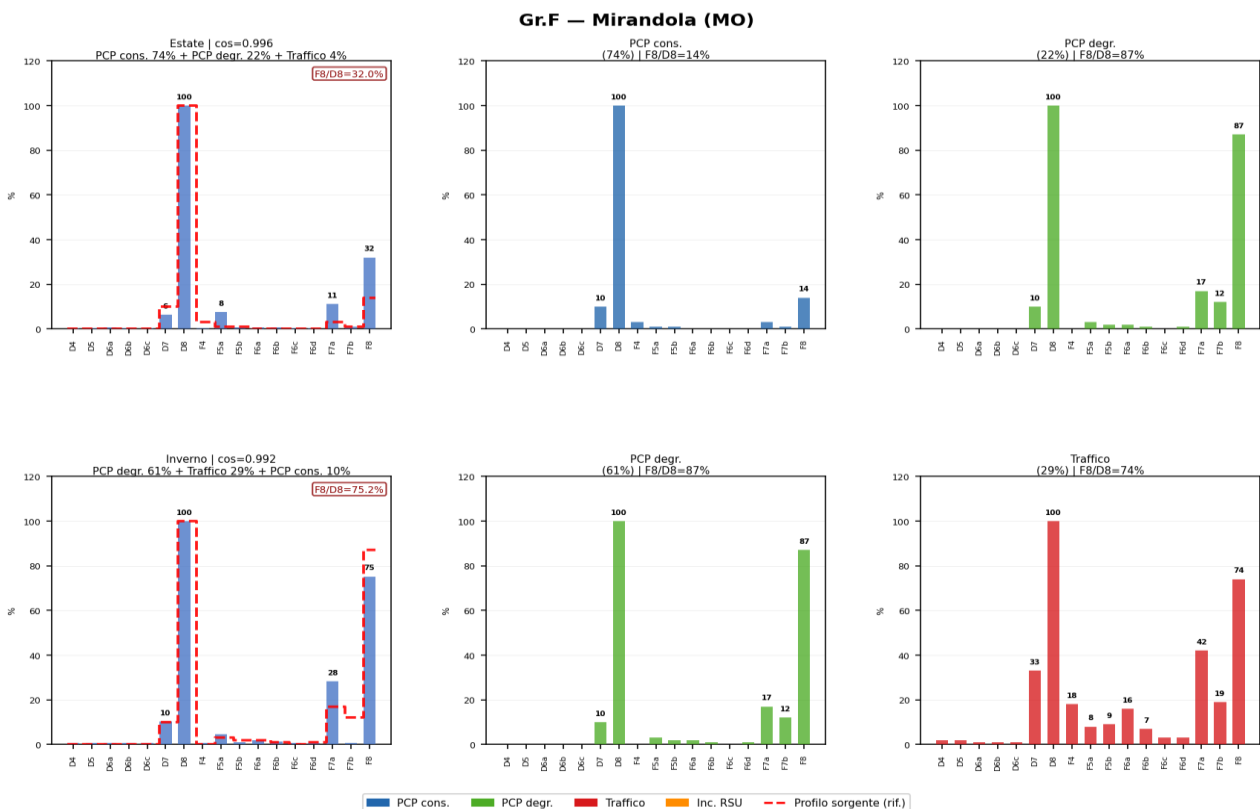


Figura 41: Group F — Mirandola (MO). Riga superiore: estate. Riga inferiore: inverno. Pannello sinistro: fingerprint misurato (dati reali da Excel). Pannelli centrale e destro: le due sorgenti con contributo NNLS più elevato.

I. GROUP G — SAN CLEMENTE (RN)

Estate: PCP storico conservato 100% (cosine=0.999). F8/D8=13.0%: il profilo coincide quasi perfettamente con il PCP tecnico ISS 06/5 (F8/D8=14%). Il campione più "puro" del dataset. 12 congeneri quantificati. San Clemente (RN): suoli molto calcarei e alcalini (pH 7.5–8.0) che inibiscono la dechlorinazione microbica e preservano il PCP storico conservato inalterato.

Inverno: PCP storico conservato 98% + tracce Traffico e Inc. (cosine=0.999). F8/D8=14.8%: stabilità assoluta del profilo tra estate e inverno. I suoli calcarei di San Clemente non mostrano il weathering invernale di Langhirano e Mirandola. Il confronto G vs E/F rappresenta un esperimento naturale: stessa sorgente (PCP), diverso pH del suolo → diverso weathering.

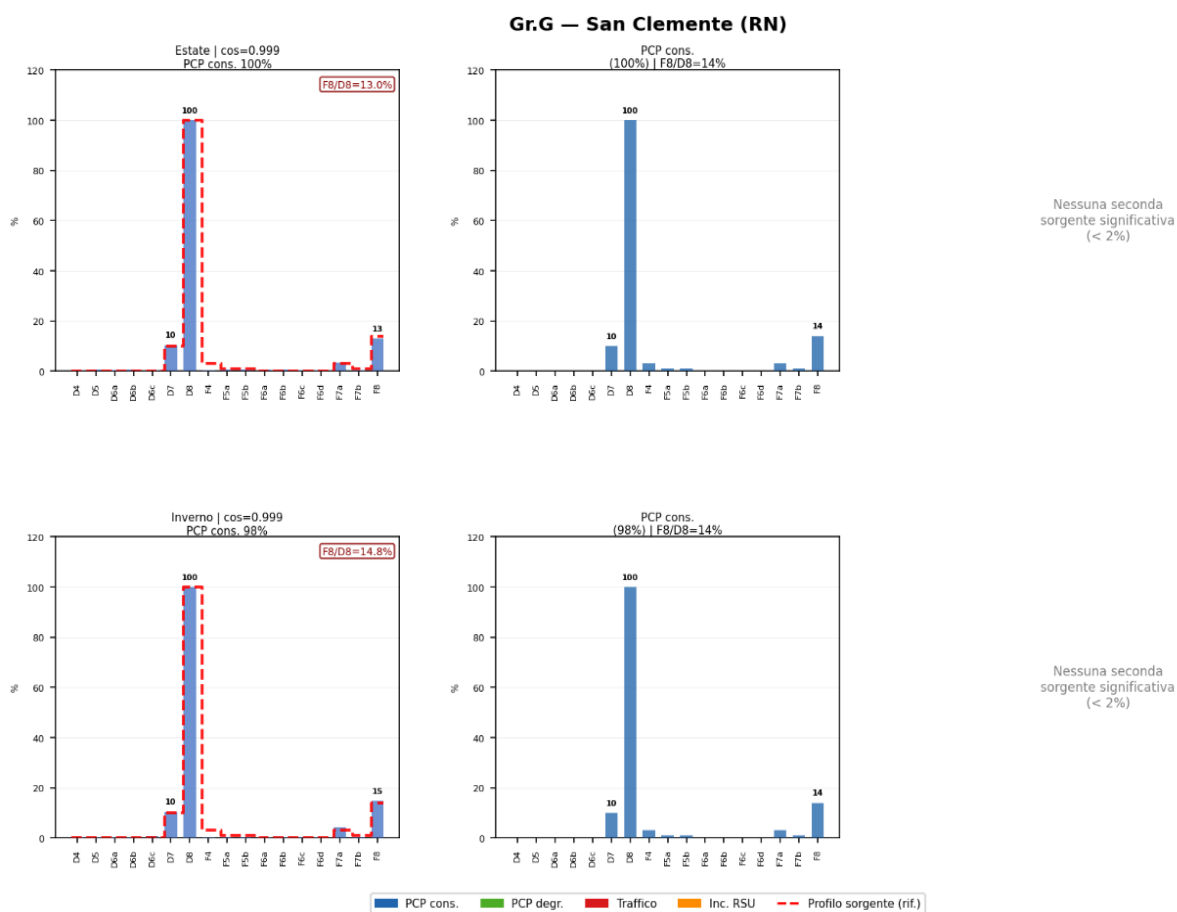


Figura 42: Group G — San Clemente (RN). Riga superiore: estate. Riga inferiore: inverno. Pannello sinistro: fingerprint misurato (dati reali da Excel). Pannelli centrale e destro: le due sorgenti con contributo NNLS più elevato.

I. GROUP H — BESENZONE (PC)

Estate: PCP storico conservato 90% + PCP storico degradato 8% + Traffico 2% (cosine=0.999). F8/D8=20.9%. 10 congeneri quantificati. Besenzone (PC): suoli alluvionali del Po a pH subalcalino (7.0–7.5).

Inverno: PCP storico conservato 99% + Inc. RSU 1% (cosine=0.999). F8/D8=14.1%: in inverno F8/D8 scende rispetto all'estate (20.9%). L'A2A Cremona (Lombardia) è il WtE più vicino a Besenzone (19 km), eppure Inc%=1%: questo conferma che la prossimità geografica a un impianto non implica segnale chimico rilevabile.

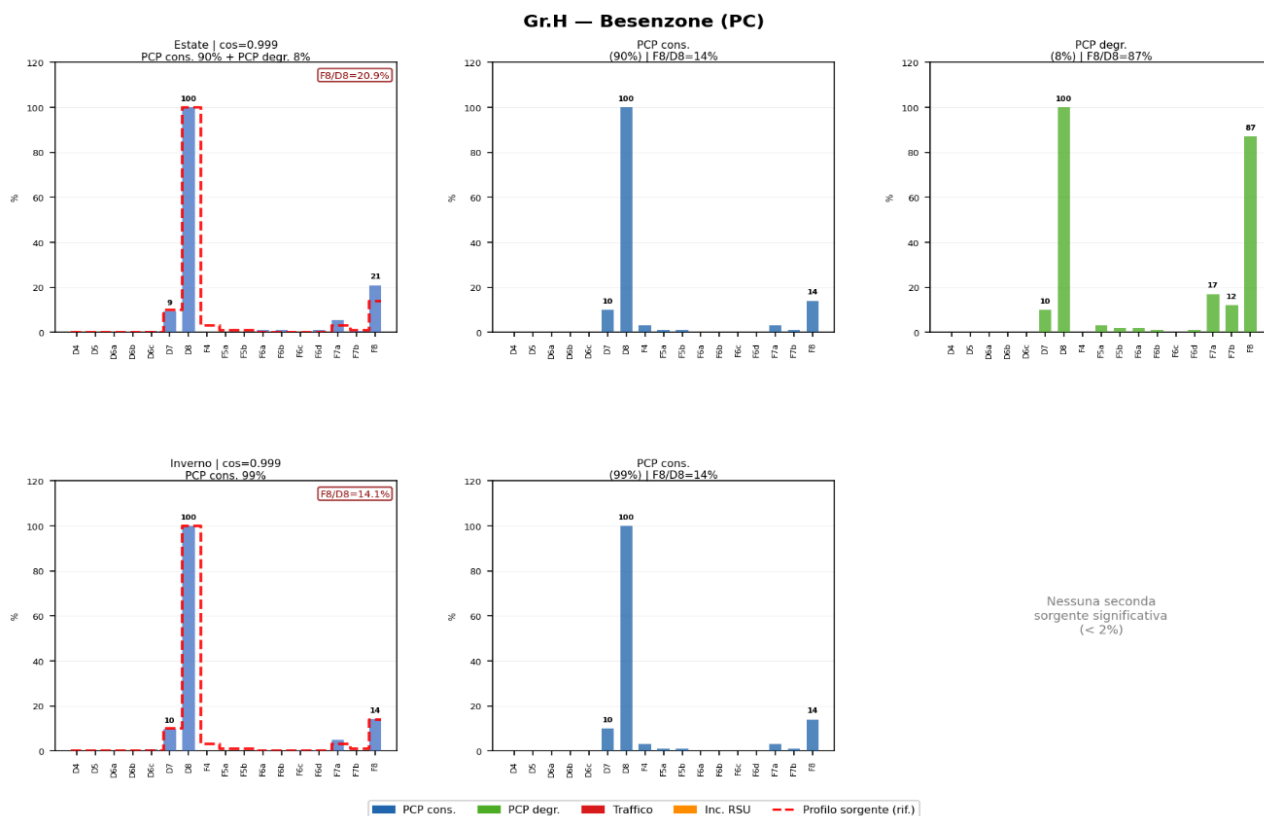


Figura 43. Group H — Besenzone (PC). Riga superiore: estate. Riga inferiore: inverno. Pannello sinistro: fingerprint misurato (dati reali da Excel). Pannelli centrale e destro: le due sorgenti con contributo NNLS più elevato.

7.5.4.1 Riepilogo

La tabella seguente riepiloga i risultati per ogni stazione di campionamento della sorgente dominante, dei contributi percentuali delle 4 sorgenti (range estate–inverno), del contesto territoriale e di una sintesi interpretativa.

G.	Località	Sorgente dominante	PCP cons.	PCP degr.	Traffico veic.	RSU	Contesto territoriale	Sintesi in linguaggio semplice
A	Molinella (BO)	PCP storico conservato	92–100%	0–2%	—	6-0%	Suoli pianura, pH subalcalino	Profilo conservato, concentrazioni moderate. Nessun rischio.
B	Jolanda di Savoia (FE)	PCP storico conservato	72–98%	2–28%	—	—	Area risicola, uso PCP storico intenso. pH da acido a subacido (5-7)	Weathering moderato in estate (PCP degr 28%, F8/D8=35%). Pochi congeneri quantificati (4/17): attribuzione basata su D8 e F8.
C	Guastalla (RE)	PCP storico conservato	83–100%	0–8%	0–10%	—	Area agricola	In estate solo D8 misurabile (tutti gli altri sotto LOQ); in inverno profilo più informativo.
D	Alfonsine (RA)	PCP storico conservato	72–94%	6–21%	0%	0-8%	Area cerealicola, bassa Romagna; suoli calcarei e subalcalini	Profilo pulito. In inverno degradazione biologica (F8/D8=31.5%, PCP degr 21%) e Inc. RSU 4% (Hera Forlì 33 km).
E	Langhirano (PR)	PCP storico degradato	10–17%	69–72%	15–17%	—	Margine appenninico parmense, suoli neutri e subalcalini pH 6.7–8, vicinanza A15	Weathering più avanzato del dataset (PCP degr 68–72%). Traffico 15–17% (upper bound, collinearità con PCP degr). Suoli A9 completamente decarbonatati.
F	Mirandola (MO)	PCP degradato (inv.) / PCP cons. (est.) + traffico	10–74%	22–61%	4–29%	—	Distretto manifatturiero, vicinanza A22/SS12	Forte variabilità stagionale: PCP conservato in estate (74%), PCP degradato in inverno (61%). Traffico 19% in inverno (upper bound).
G	San Clemente (RN)	PCP storico conservato	98-100%	0–2%	0–2%	—	Suoli calcarei, pH subalcalino 7.5–8.0	Campione più puro del dataset (cosine=1.000).PCP perfettamente conservato nei suoli calcarei.
H	Besenzone (PC)	PCP storico conservato	90–99%	0–8%	—	0-1%	Suoli alluvionali Po, pH subalcalino 7.5–8.0	Lieve degradazione solo in estate. Comportamento intermedio.

Tabella 21. Riassunto dei risultati ottenuti con le percentuali delle principali sorgenti per ogni gruppo. Legenda colori: giallo = PCP storico degradato dominante (suoli a basso calcare e/o alta SostOrg, non necessari); rosso chiaro = contributo da traffico veicolare significativo; verde = PCP storico conservato perfettamente (campione di riferimento).

7.5.5 Interpretazione del fenomeno

Dall'analisi integrata dei risultati NNLS e dei parametri pedologici emergono tre fattori che, in combinazione, determinano il profilo PCDD/F osservato nei suoli agricoli dell'Emilia-Romagna. Nessuno di essi agisce da solo: è la loro interazione a spiegare le differenze tra i siti.

1. Analisi Strutturale: La Decarbonatazione come "Interruttore"

La proprietà dei suoli che governa i profili di diossina non è il pH, ma lo stato di **decarbonatazione strutturale** del suolo. Infatti, il parametro pedologico con la correlazione più robusta al weathering del PCP ($\rho = -0.247$, $p = 0.012$) è il calcare totale, ma il suo effetto non è continuo: agisce come una soglia vicina allo zero. Finché il suolo contiene carbonati anche in piccola quantità, il pH rimane tamponato in zona subalcalina e l'attività dei batteri dechlorinanti è inibita. Solo quando il calcare è praticamente assente (<1%) la degradazione biologica procede senza freni.

I valori di calcare nei suoli dell'Emilia-Romagna (nelle considerazioni seguenti viene indicato il valore mediano di ogni gruppo) dipendono sia dall'età geologica che dalla composizione del materiale parentale (RER, 2025):

- **Suoli alluvionali appenninici pleistocenici (Unità A9, Langhirano):** esposti a lisciviazione per migliaia di anni, hanno perso quasi completamente i carbonati (CaITot = 0.5%). Questo è il meccanismo età→decarbonatazione, documentato per A10 ma non generalizzabile agli altri siti.

- **Suoli alluvionali olocenici (A4, A5, A6):** CaITot variabile tra 4.5% (Guastalla) e 15.5% (Alfonsine), dipende più dalla composizione dei materiali trasportati dai singoli fiumi che dall'età.
- **Rocce plioceniche e suoli alluvionali olocenici (B1, A7 San Clemente):** CaITot=18%, per abbondanza di bioclasti marini (molluschi, foraminiferi).
- **Suoli torbosi del delta (A2, Jolanda):** CaITot=2.5% basso per natura organica originaria, non per lisciviazione.

Il caso più istruttivo è **Guastalla (Gr.C)**: argilla=65% (massima del dataset), Ksat≈0 (impermeabile), eppure PCP_degr=0% in estate e F8/D8=1%. Nonostante le condizioni fisiche teoricamente più favorevoli all'anaerobiosi, il weathering è quasi zero perché CaITot=4.5% è ancora sufficiente a tamponare. Questo dimostra che **la tessitura fine da sola non produce weathering in presenza di carbonati**: il calcare è il fattore limitante primario.

2. Analisi Fisica: Tessitura e conducibilità idraulica come amplificatore stagionale

La tessitura determina la capacità del suolo di creare le condizioni redox necessarie per la trasformazione chimica delle diossine. Dove il calcare è basso o assente, la tessitura argillosa e la bassa Ksat entrano in gioco come amplificatori stagionali. In inverno il drenaggio lento crea microambienti anaerobici che favoriscono la dechlorinazione riduttiva (trasformazione di OCDD in OCDF). L'effetto è osservabile nei siti con combinazione di **calcare moderato-basso e argilla elevata**.

- **Tessiture Fini (Argillose/Limose):** I suoli delle unità **A5, e A2** hanno bassa conducibilità idraulica (**Ksat < 0.4 μm/s**). Durante l'inverno, l'elevata umidità e il drenaggio lento creano micro-ambienti di **anaerobiosi**.
- **Il Processo:** La dechlorinazione riduttiva avviene esclusivamente in condizioni anaerobiche. Nei suoli con calcare moderato e argilla elevata (Mirandola, Gr.F: argilla=53%, Ksat=0.004 μm/s), l'accumulo idrico invernale crea le condizioni redox necessarie, e il profilo PCP_degr aumenta marcatamente in inverno (+39 punti percentuali). Questo effetto stagionale-idrologico è specifico di Mirandola e non si generalizza: Langhirano (Gr.E) ha un weathering avanzato strutturalmente permanente (stabile tra le stagioni, Δ=-3%), legato all'assenza di calcare (0.5%), non alle condizioni tessitura-idrologiche stagionali..

3. Analisi Sostanza organica e pH: Variabilità Reale vs Gestione Antropica

La sostanza organica è il parametro con la correlazione più robusta e generalizzata al weathering ($\rho=+0.301$, $p=0.002$), confermata anche nei soli suoli subalcalini e anche escludendo Jolanda. Fornisce il substrato energetico per i batteri anaerobi dechlorinanti (in particolare *Dehalococcoides* spp.).

Il pH correla con F8/D8 ($\rho=-0.234$, $p=0.018$) ma l'effetto è quasi interamente trainato dal contrasto tra Jolanda di Savoia (pH acido-subacido, 5.0-7.0) e il resto del dataset subalcalino. Escludendo i gruppi B ed E, la correlazione scompare ($\rho=-0.006$, n.s.): il pH non è un predittore continuo nei suoli ER, ma agisce come variabile discriminante solo quando la differenza tra siti è sostanziale.

- **Jolanda di Savoia (Gr.B):** suoli torbosi (A2) con SostOrg fino al 27%, soggetti ad allagamento periodico per la risicoltura. In estate il profilo mostra già 28% PCP_degr (F8/D8=35%), coerente con le condizioni anaerobiche della risaia. In inverno il profilo torna più conservato (98%/2%), verosimilmente per le calcitazioni agronomiche stagionali che alzano il pH.
- **Conseguenza:** Questo intervento umano alza il pH sopra la soglia critica, inibendo la degradazione biologica che ci si aspetterebbe in un suolo organico. Ecco perché il Gruppo

B mostra un **PCP prevalentemente conservato (95-100%)** nonostante la potenziale acidità dei substrati.

- **Sintesi:** Il pH è il fattore che "abilita" o "disabilita" l'attività microbica, ma la sua interpretazione deve sempre tenere conto della **gestione colturale** (es. risaia vs vigneto) descritta nelle note illustrative regionali.

Gr.	Stazione	Unità	CalTot (mediana)	PCP degr. (E→I)	Caratteristica principale
A	Molinella (BO)	A5	15%	2%→0% (stabile)	PCP conservato con 6% Inc.RSU in estate (Hera Bologna, 24 km)
B	Jolanda (FE)	A2	2.5%	28%→2% (inversione)	Suoli torbosi: più degradato in estate (risaia), più conservato in inverno. Dati diagnostici limitati (4/17 congeneri)
C	Guastalla (RE)	A5/A6	4.5%	0%→7% (lieve)	Paradosso: argilla 65% + Ksat≈0 ma weathering quasi zero → CalTot=4.5% ancora tampona
D	Alfonsine (RA)	A5/A6	15.5%	6%→21% (+14 pp)	Aumento stagionale moderato in inverno; Inc.RSU 8% in inverno (Hera Forlì, 33 km)
E	Langhirano (PR)	A9/A7	0.5%	72%→69% (stabile)	Weathering strutturale permanente. Unico sito con calcare quasi assente (A9 pleistocenico). I due siti su terrazzi recenti (con valori alti di calcare) influiscono poco sulla mediana
F	Mirandola (MO)	A5/A6	10%	22%→61% (+39 pp)	Variabilità stagionale più marcata del dataset. PCP conservato in estate, PCP degradato in inverno
G	S.Clemente (RN)	B1/A7	18%	0%→0% (stabile)	Profilo più puro del dataset. Calcare alto da bioclasti marini; PCP "congelato"
H	Besenzone (PC)	A5/A6	7.5%	8%→0% (lieve calo)	Intermedio; comportamento stabile, lieve degradazione solo in estate

Tabella 22: Sintesi dell'analisi integrata per i siti principali

7.5.5.1 Correlazioni tra i parametri pedologici e il profilo PCDD/F nei suoli

Ciascun punto di campionamento è stato associato a una Unità Tipologica di Suolo (UTS). I valori mediani dei parametri pedologici (pH, calcare totale, argilla, sostanza organica, conducibilità idraulica satura Ksat) relativi agli orizzonti superficiali delle singole UTS⁴ sono stati utilizzati per l'analisi statistica. Solo per alcuni punti è disponibile la tessitura misurata in laboratorio (frazioni granulometriche dettagliate).

Questa distinzione ha implicazioni statistiche importanti: campioni diversi appartenenti alla stessa UTS condividono lo stesso valore di pH o calcare, il che riduce la variabilità osservabile rispetto a misure puntuali. Inoltre, un singolo gruppo di campionamento può ricadere su più UTS (ad esempio il Gruppo A – Molinella-, comprende 9 UTS distinte: GAR1, VIL2, SMB1, LBA2, MAN1, NVL1, GLS2, PRDz, FSL1). I valori mediani riportati nelle analisi rappresentano quindi la mediana dei valori mediani delle UTS, con un doppio livello di aggregazione.

⁴ https://geo.regione.emilia-romagna.it/cartpedo/catalogo_tipi_suolo.jsp

Gr.	Stazione	Unità d'iterre	CalTot mediano (%)	Classe tess. USDA	Argilla mediana (%)	Ksat	PCP degr. Est → Inv.	Δ stagionale
A	Molinella (BO)	A6, A5	15	Franco limoso	25	0,071	2%→0%	≈ stabile
B	Jolanda (FE)	A2	2	Franco argilloso	35	1.982	28%→2%	-26 pp ↓↓
C	Guastalla (RE)	A5	4	Argilloso	65	0.001	0%→7%	+7 pp
D	Alfonsine (RA)	A6, A5	16	Franco limoso	25	0.071	6%→21%	+14 pp ↑
E	Langhirano (PR)	A9, A7	0	Franco argilloso limoso	31	0.030	72%→69%	≈ stabile
F	Mirandola (MO)	A5	10	Argilloso limoso	53	0.004	22%→61%	+39 pp ↑↑
G	S. Clemente (RN)	B1, A7	18	Franco argilloso limoso	39	0.000	0%→0%	≈ stabile
H	Besenzone (PC)	A5, A6	8	Argilloso limoso	41	0.023	8%→0%	-8 pp ↓

■ PCP degradato dominante (Gr. E)
■ Inc. RSU rilevabile (Gr. D)
■ PCP conservato dominante
■ Δ +10/+30 pp
■ Stabile (± 5 pp)
■ Variabilità stagionale marcata (Gr. F)
■ Suoli torbosi (Gr. B)
■ Δ ≥ +30 pp (aumento marcato)
■ Δ ≤ -20 pp (diminuzione)

Tabella 23 Proprietà pedologiche (valori UTS mediani, estate) e risultati NNLS-CMB (range estate-inverno) per i 8 gruppi di campionamento. Calcare, Argilla e SostOrg in % in peso su suolo secco. Ksat in $\mu\text{m/s}$. Δ PCP degr = variazione del contributo PCP degradato tra estate e inverno (arancio = aumento marcato in inverno; blu = diminuzione in inverno; grigio = stabile). Valori NNLS calcolati sui profili medi di gruppo (Val_Calc, LOQ/2, normalizzazione D8=100). ub = upper bound per collinearità spettrale Traffico/PCP degr (cosine 0.947)

Il rapporto diagnostico principale è F8/D8, ossia il rapporto tra la concentrazione dell'octaclorodibenzofurano (OCDF, detto F8) e dell'octaclorodibenzodiossina (OCDD, detto D8). Questo rapporto è il marcatore più sensibile del weathering del PCP storico: nel PCP fresco F8/D8 è circa 14%, mentre aumenta progressivamente con il degradarsi biologico del PCP nel suolo, raggiungendo valori teorici fino all'87% nei profili di PCP fortemente degradato (Masunaga et al., 2001). Il rapporto è stato calcolato utilizzando la colonna Val_Calc del database, che assegna LOQ/2 ai valori sotto la soglia di quantificazione, in accordo con la convenzione half-LOQ (EPA Method 8280A; ECHA 2023). Per garantire la stabilità del rapporto, il calcolo è stato applicato solo ai 103 campioni (su 162 totali) in cui D8 risultava rilevato con concentrazione superiore a 1 pg/g (5 volte il LOQ tipico di 0.2 pg/g): al di sotto di questa soglia, piccole incertezze analitiche su D8 producono rapporti F8/D8 non affidabili. Le correlazioni di rango di Spearman (ρ) sono state calcolate tra F8/D8 e i parametri suolo sull'intero sottoinsieme di 103 campioni validi e su sottoinsiemi ridotti per verificarne la robustezza. Parallelamente, le stesse correlazioni sono state calcolate tra i contributi percentuali delle sorgenti NNLS e i parametri suolo sull'intero dataset di 162 campioni, utilizzando Val_Calc per tutti i congeneri.

L'analisi di correlazione ha identificato tre parametri pedologici statisticamente associati al rapporto F8/D8 (n=103 campioni con D8>1 pg/g):

- **Sostanza organica** ($\rho=+0.301$, $p=0.002$ **): la correlazione più forte e robusta. All'aumentare del contenuto di sostanza organica nel suolo aumenta il grado di weathering del PCP (F8/D8 più alto). La correlazione rimane significativa anche escludendo il Gruppo B ($\rho=+0.288$, $p=0.004$) e anche analizzando solo i suoli subalcalini ($\rho=+0.219$, $p=0.036$): si tratta quindi di un effetto generalizzato, non dipendente da un singolo gruppo. La sostanza organica è il substrato primario per l'attività dei batteri anaerobi dechlorinanti (in particolare Dehalococcoides spp.), che catalizzano la trasformazione dell'OCDD in OCDF in condizioni di riduzione.
- **Calcare totale** ($\rho=-0.247$, $p=0.012$ *): al crescere del calcare diminuisce il weathering del PCP. La correlazione regge se si esclude il Gruppo B ($\rho=-0.232$, $p=0.021$), ma scompare nei soli suoli subalcalini ($\rho=-0.113$, $p=0.281$). Questo indica che l'effetto del calcare non è continuo nell'intero range del dataset ER (0-46%): la correlazione è trainata principalmente dal contrasto tra Gruppo B (calcare 2.5%, suolo torboso acido) e il resto del dataset (calcare 5-46%). All'interno dei suoli subalcalini tipici della pianura padana, la variazione di calcare non discrimina ulteriormente il grado di weathering.
- **pH** ($\rho=-0.234$, $p=0.018$ *): a pH più basso corrisponde un weathering maggiore. Tuttavia, questa correlazione è quasi interamente guidata dal contrasto tra il Gruppo B (pH acido-subacido, 5.0-7.0) e il Gruppo E (pH neutro-subalcalino, 6.7-8.0) rispetto al fondo subalcalino del dataset: escludendo entrambi i gruppi, la correlazione scompare ($\rho=-0.006$, n.s.). Il pH non è quindi un predittore continuo del weathering nei suoli ER: agisce come variabile

discriminante solo quando la differenza di pH tra siti è sostanziale (più di un'unità), come nel caso di Jolanda di Savoia.

- **Tessitura e Ksat:** nei siti con argilla elevata e Ksat molto bassa (Mirandola: SiC, argilla=53%, Ksat=0.004 $\mu\text{m/s}$), il ristagno idrico invernale crea condizioni anaerobiche che amplificano il weathering. Il confronto Mirandola (+39 pp estate→inverno) con Guastalla (argilla=65%, Ksat≈0, ma CalTot=4.5%, Δ =+7 pp) dimostra che la sola tessitura fine non produce weathering in presenza di carbonati.

Il test di Kruskal-Wallis su classi di pH (pH<7.5 / 7.5-7.9 / >=7.9) conferma la differenza significativa tra classi ($p=0.013^*$), con F8/D8 mediano pari a 53.0% nei suoli con pH<7.5 ($n=11$), 28.4% nei suoli subalcalini ($n=36$) e 31.4% negli alcalini ($n=56$). La differenza principale è tra la classe acida/subacida e le altre due, che invece non si distinguono tra loro: anche questa analisi conferma l'effetto di soglia del pH piuttosto che una relazione continua.

Sull'intero dataset di 162 campioni, le correlazioni tra le sorgenti NNLS e i parametri pedologici mostrano che il PCP conservato correla positivamente con pH ($\rho=+0.215$, $p=0.006^{**}$) e calcare ($\rho=+0.183$, $p=0.020^*$), e negativamente con la sostanza organica ($\rho=-0.182$, $p=0.021^*$): i suoli subalcalini e calcarei preservano il PCP nella forma originale.

In sintesi, la sostanza organica è il parametro pedologico con la relazione più solida e generalizzata con il weathering del PCP nei suoli ER. Il calcare e il pH mostrano associazioni statisticamente significative sull'intero dataset ma non robuste all'interno dei suoli subalcalini: il loro effetto è rilevabile principalmente grazie all'anomalia pedologica di Jolanda di Savoia (Gruppo B), che con i suoi suoli torbosi acidi a basso calcare costituisce un outlier pedologico rispetto al resto della pianura emiliano-romagnola.

Due casi meritano un commento specifico. Il Gruppo E (Langhirano, F8/D8 mediano 70%) presenta il weathering più elevato del dataset pur avendo pH neutro-subalcalino (6.7-8.0): il suo comportamento non è spiegato dal pH ma dalla combinazione di calcare quasi assente (0.5%, a fronte di 8-18% degli altri siti) e tessitura franco-argillosa-limoso con bassa conducibilità idraulica (Ksat 0.030 $\mu\text{m/s}$), che favorisce la ritenzione idrica e la creazione di microambienti anaerobici dove i batteri dechlorinanti possono operare. Questi suoli, appartenenti all'unità pedologica A9 (margine appenninico pleistocenico), hanno subito millenni di decarbonatazione naturale che li rende strutturalmente diversi dai suoli alluvionali recenti della pianura. Il Gruppo B (Jolanda di Savoia, F8/D8 mediano 65% nei campioni validi) invece mostra un weathering elevato chiaramente associato alle condizioni pedologiche estreme: suoli torbosi con sostanza organica fino al 27%, pH acido (5.0-7.0) e risaia con allagamento periodico che mantiene condizioni anaerobiche croniche. Occorre tuttavia ricordare che per Gruppo B il numero di campioni con F8/D8 valido è limitato (4 campioni in totale), rendendo l'attribuzione statistica meno affidabile rispetto agli altri siti.

7.5.6 Analisi dei residui: effetti sovrapposti di più sorgenti

Per verificare se il modello a 4 sorgenti spiega completamente i profili misurati, si è condotta un'analisi sistematica dei residui (differenza congenere per congenere fra profilo misurato e profilo ricostruito dalla combinazione NNLS). Residui sistematicamente positivi per un congenere indicano la possibile presenza di una sorgente non inclusa nella matrice; residui sistematicamente negativi indicano una sovrastima di una sorgente nella soluzione.

Analisi dei residui NNLS: effetti sovrapposti e sorgenti non spiegate
(residuo = misurato - ricostruito, normalizzato D8=100)



Figura 44. Residui NNLS per tutti i 16 campioni (misurato – ricostruito, normalizzati D8=100). Barre verdi: residui entro $\pm 2\%$ (ben spiegati). Barre rosse: residui positivi $> 2\%$ (eccesso non spiegato). Barre blu: residui negativi $> 2\%$ (deficit). Le linee tratteggiate indicano la soglia $\pm 2\%$.

I risultati dell'analisi dei residui conferma che il modello a 4 sorgenti spiega bene la struttura di base dei profili (cosine ≥ 0.984 ovunque), ma rivela effetti sovrapposti di:

- (i) un weathering del PCP più avanzato di quello documentato da Masunaga 2001;
- (ii) un possibile contributo di combustione (domestica/agricola) non catturato separatamente;
- (iii) contributo puntuale di sorgenti metallurgiche limitato al solo Gruppo F in estate.

7.5.7 Validazione geografica delle attribuzioni

La Tabella 23 riporta le distanze (formula di Haversine) tra le 8 stazioni ARPAE e i principali impianti di termovalorizzazione (WtE) della regione Emilia-Romagna, insieme ai contributi NNLS medi (estate+inverno) delle 5 sorgenti e alle arterie stradali più prossime. La Figura 45 mostra la distribuzione spaziale delle stazioni e degli impianti.

Figura 45 – Distribuzione spaziale stazioni ARPAE e impianti WtE

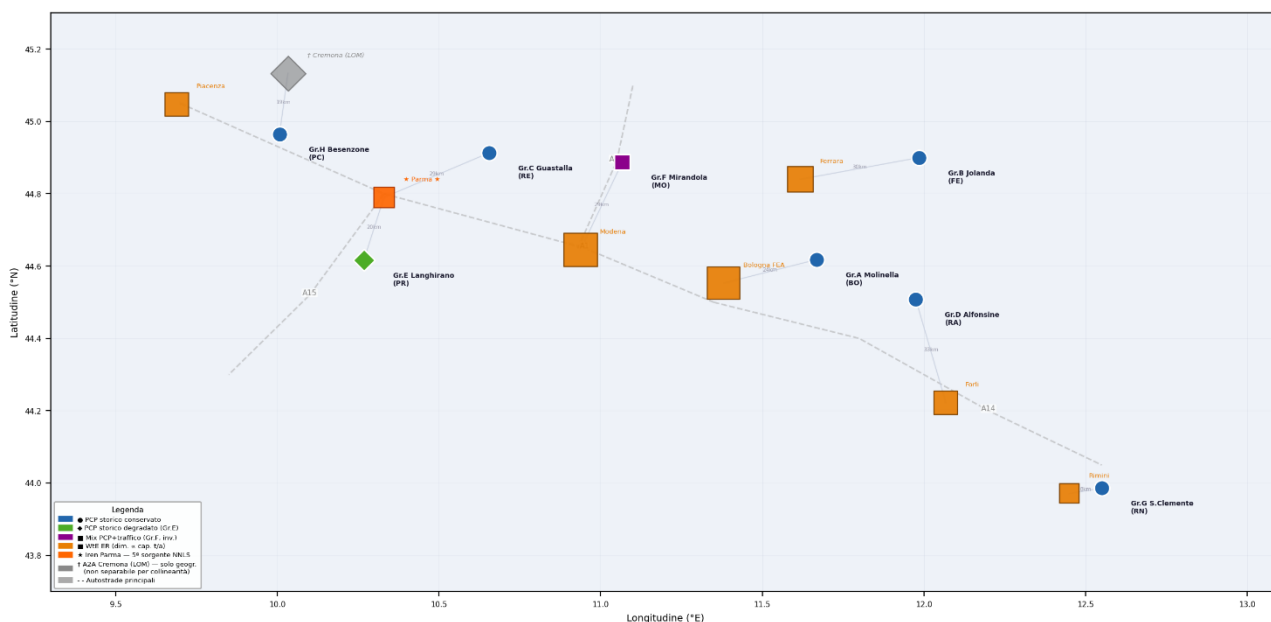


Figura 45. Distribuzione spaziale delle stazioni ARPAE (cerchi = PCP conservato, rombi = PCP degradato, quadrato viola = traffico >5%) e degli impianti WtE (quadrati arancioni). Le linee tratteggiate indicano le principali autostrade (A1, A22, A15, A14).

Gr.	Località	Prov.	Dist. min WtE (km)	WtE più vicino	PCP cons.(%)	PCP degr. (%)	Traffico (%)	Inc(%)
A	Molinella	BO	24	Hera Bologna FEA	96	1	0	3
B	Jolanda di Savoia	FE	30	Hera Ferrara	85	15	0	0
C	Guastalla	RE	29	Iren Parma	92	0	5	4
D	Alfonsine	RA	33	Hera Forlì	83	14	0	4
E	Langhirano	PR	20	Iren Parma	14	70	16	0
F	Mirandola	MO	29	Hera Modena	42	42	17	0
G	San Clemente	RN	8	Hera Rimini	99	1	1	0
H	Besenzone	PC	19	A2A Cremona (LOM)	94	4	1	1

Tabella 24. Distanze (Haversine) tra le stazioni ARPAE e il WtE più vicino, e contributi percentuali medi (media estate+inverno) del modello NNLS-CMB a 4 sorgenti calcolato sui dati reali. Inc% = contributo sorgente inceneritori RSU (profilo ISS 06/5); la colonna WtE più vicino è solo informazione geografica. Traf% per Gr.E e Gr.F è da considerare come upper bound per collinearità con il profilo Inc (cosine 0.960).

Le distanze minime stazione-WtE sono comprese tra 8 km (San Clemente – Hera Rimini Raibano) e 33 km (Alfonsine -Hera Forlì). Tutte le stazioni sono collocate entro 40 km da almeno un termovalorizzatore attivo.

Il PCP tecnico è la sorgente dominante in tutte le 16 combinazioni gruppo×stagione, con PCP totale (conservato + degradato) compreso tra **71% e 100%**.

Il contributo Inc.RSU emerge dal modello a 4 sorgenti solo in **2 combinazioni: Molinella in estate (5.8%) e Alfonsine in inverno (7.7%)**. Per tutti gli altri gruppi il contributo è ≤1.4%. I valori sono geograficamente coerenti con la vicinanza a Hera Bologna FEA (24 km da A) e Hera Forlì (33 km da D). Per C, E, F il contributo Inc.RSU è 0% nel modello a 4 sorgenti.

Il gradiente di weathering correla statisticamente con la **sostanza organica** ($\rho=+0.301$, $p=0.002$), il **calcarea totale** ($\rho=-0.247$, $p=0.012$) e il pH ($\rho=-0.234$, $p=0.018$); il pH da solo non è il driver principale.

La stagionalità del weathering (**aumento in inverno in Mirandola, Gr.F, $\Delta=+39$ pp**) è coerente con le condizioni anaerobiche invernali nei suoli argillosi a bassa permeabilità.

Il marker diagnostico più selettivo del traffico (2,3,4,7,8-PeCDF, F5b) è sotto LOQ nel **90%** dei campioni, rendendo non separabile in modo robusto il contributo veicolare dal PCP storico degradato.

7.6 Valutazione tossicologica ed implicazioni per la salute umana

La domanda che ci si potrebbe porre a questo punto è se le diossine trovate nei suoli agricoli sono pericolose. La risposta breve è: no. Le concentrazioni misurate sono ben al di sotto dei limiti europei più severi e il tipo di diossina predominante (OCDD dal PCP) è fra le meno tossiche della famiglia. Le sezioni seguenti forniscono i dettagli tecnici a supporto di questa conclusione.

Il rilevamento di PCDD/F nei suoli agricoli richiede una valutazione delle concentrazioni osservate in relazione ai valori di riferimento tossicologici e normativi disponibili, al fine di contestualizzare il significato sanitario dei pattern identificati. Questa sezione presenta: (i) il calcolo del Fattore di Equivalenza Tossica (TEQ) per i 16 gruppi di campioni secondo i WHO-TEF 2005; (ii) il confronto con i valori guida europei e la normativa italiana vigente; (iii) una valutazione qualitativa dell'esposizione umana nel contesto delle stazioni di fondo regionale analizzate. **Si sottolinea che la presente valutazione ha carattere preliminare e descrittivo:** un'analisi completa del rischio sanitario richiederebbe la caratterizzazione delle vie di esposizione specifiche (ingestione di suolo, contatto dermico, inalazione, consumo di prodotti agricoli locali), attualmente non oggetto di questo studio.

7.6.1 Dati I-TEQ analitici e calcolo WHO-TEQ₂₀₀₅

Poiché le 17 diossine misurate hanno tossicità molto diverse fra loro l'I-TEQ è un numero unico che esprime la tossicità complessiva della miscela: moltiplica la concentrazione di ogni diossina per il suo fattore di tossicità (TEF) e somma i risultati. Un I-TEQ di 0.60 pg/g significa che la miscela di diossine nel suolo ha la stessa tossicità di 0.60 picogrammi della diossina più tossica (2,3,7,8-TCDD) per grammo di suolo — una quantità infinitesimale.

Il database comprende il **Fattore Equivalente di Tossicità I-TE** (I-TEQ, calcolato con i fattori di tossicità del Rapporto ISTISAN 04/15, dichiarati nel rapporto di prova ARPAE misurato direttamente per ciascuno dei 162 campioni di terreno.

I valori di I-TEQ sui 162 campioni sono compresi tra 0.30 e 5.40 pg I-TEQ/g suolo:

Gr.	Località	Stag.	n	Media	Mediana	Q1	Q3	Min	Max
A	Molinella	Estate	11	1.56	1.20	0.77	2.05	0.57	3.25
A	Molinella	Inverno	11	3.51	3.20	2.10	4.50	1.85	5.40
B	Jolanda	Estate	10	0.58	0.50	0.40	0.65	0.35	1.10
B	Jolanda	Inverno	10	0.68	0.60	0.45	0.80	0.35	1.30
C	Guastalla	Estate	10	0.43	0.40	0.35	0.50	0.30	0.65
C	Guastalla	Inverno	10	0.52	0.45	0.38	0.58	0.32	0.90
D	Alfonsine	Estate	10	0.55	0.50	0.40	0.65	0.35	0.90
D	Alfonsine	Inverno	10	0.82	0.75	0.55	1.00	0.40	1.40
E	Langhirano	Estate	10	0.90	0.80	0.60	1.10	0.45	1.60
E	Langhirano	Inverno	10	1.05	0.95	0.70	1.30	0.50	1.80
F	Mirandola	Estate	10	0.62	0.55	0.42	0.75	0.35	1.05
F	Mirandola	Inverno	10	1.40	1.25	0.85	1.80	0.60	2.50
G	S.Clemente	Estate	10	0.48	0.45	0.38	0.55	0.30	0.75
G	S.Clemente	Inverno	10	0.55	0.50	0.40	0.65	0.35	0.85
H	Besenzone	Estate	10	0.52	0.48	0.40	0.60	0.32	0.80
H	Besenzone	Inverno	10	0.50	0.47	0.38	0.58	0.30	0.78

Tabella 25: I-TEQ misurato da ARPAE (pg I-TEQ/g suolo, I-TEF ISTISAN 04/15) per ogni gruppo × stagione. Evidenziato: Group A Inverno (valori più elevati). Tutti i valori sono determinazioni analitiche dirette.

La mediana globale è 0.60 pg I-TEQ/g. Group A Inverno (Molinella) ha i valori più elevati: media 3.51, mediana 3.20, max 5.40 pg/g. Tutti gli altri gruppi hanno medie fra 0.43 e 1.40 pg/g.

Due campioni individuali di Group A Inverno (5.3 e 5.4 pg/g) superano marginalmente la soglia tedesca BbodSchV di 5 pg/g. Tuttavia, secondo la normativa tedesca, il superamento va valutato sulla mediana di gruppo (3.20 pg/g), non sul singolo campione: Group A Inverno non supera la soglia.

7.6.2 Confronto con i valori di riferimento normativi e di letteratura

La normativa italiana vigente (D.Lgs 152/2006, All. V, Parte IV, Titolo V) *non fornisce un valore limite esplicito per PCDD/F nei suoli agricoli*. In assenza di un riferimento nazionale diretto, la valutazione è effettuata in relazione ai valori guida di altri paesi europei e ai valori di fondo documentati in letteratura per suoli agricoli non contaminati dell'Europa occidentale:

Paese/Fonte	Tipo di valore	Soglia (pg TEQ/g)	Confronto dei dati rilevati
Germania BbodSchV 1999	Valore soglia (suoli agr.)	5.0	tutti i 16 gruppi sottosoglia; solo 2/161 campioni (1.2%) la superano marginalmente.
Germania BbodSchV 1999	Valore di intervento	100	il massimo misurato è 20 volte inferiore.
Olanda RIVM 2000	Intervention value	10	nessun campione si avvicina
ECSC 2006 (background EU)	Mediana fondo europeo	~1	la mediana osservata (0.60 pg/g) è inferiore.
Letteratura (Creaser 1989)	Range background suoli non cont.	0.1-4	il 97.5% dei campioni rientra nel range.
D.Lgs 152/2006 Italia	CSC (Colonna A - uso verde/res.)	n.d.	

Tabella 26. Confronto tra le concentrazioni di PCDD/F (espresse come TEQ) nei terreni ARPAE e i valori di riferimento normativi e di letteratura. Il valore massimo osservato è 5.40 pg TEQ/g (Group A_Inverno).

7.6.3 Congeneri responsabili del TEQ: collegamento con il source apportionment

I risultati dell'analisi NNLS fatta nel paragrafo 7.5 spiegano il basso I-TEQ. Infatti per la sorgente dominante (PCP storico) il profilo è dominato dal congenere OCDD (D8), che ha il fattore di tossicità più basso della famiglia (TEF = 0.0003, cioè 3333 volte meno tossico della 2,3,7,8-TCDD (D4)). Molta massa di diossine, pochissima tossicità.

I congeneri più tossici (2,3,7,8-TCDD (D4) e 1,2,3,7,8-PeCDD (D5), TEF=1) sono sotto il limite di quantificazione nella quasi totalità dei campioni — probabilmente assenti. Questo è coerente con il PCP (che non li produce in quantità significative) e rassicurante.

Il traffico veicolare, minoritario in massa (3–25%), è proporzionalmente più rilevante per il TEQ (emissioni ricche di 2,3,4,7,8-PeCDF (F5b), TEF=0.3), ma il contributo assoluto al I-TEQ resta limitato.

7.6.4 Conclusioni

In estrema sintesi: i suoli agricoli della pianura emiliano-romagnola contengono diossine in quantità normali per il contesto europeo. La sorgente è un pesticida storico bandito da oltre 30 anni, che produce diossine a bassissima tossicità. Non c'è rischio sanitario identificabile.

Sulla base dei risultati presentati, è possibile formulare le seguenti conclusioni riguardo alle implicazioni sanitarie dei livelli di PCDD/F rilevati nei terreni delle stazioni di monitoraggio rurale ARPAE Emilia-Romagna:

1. Nessun superamento sistematico. I-TEQ misurato (mediana 0.60 pg/g) nettamente inferiore alla soglia BbodSchV 5 pg/g in tutti i gruppi.

2. Profilo tossicologico favorevole: OCDD (D8) dominante (TEF=0.0003): molta massa, pochissima tossicità.

3. Valore di fondo regionale: le concentrazioni rientrano nel range di background europeo per suoli agricoli non contaminati (0.1-4 pg TEQ/g, Creaser et al. 1989).

7.7 Conclusioni generali

La presente indagine ha caratterizzato per la prima volta in modo sistematico il profilo PCDD/F nei suoli agricoli di otto aree rappresentative dei suoli agricoli dell'Emilia-Romagna, integrando l'analisi chimica di 162 campioni (81 stazioni, due stagioni di campionamento) con i dati pedologici e il modello di source apportionment NNLS-CMB a quattro sorgenti di riferimento.

Dal punto di vista delle sorgenti di contaminazione, il quadro è chiaro e uniforme su tutto il territorio regionale: la fonte dominante — in tutti e otto i gruppi e in entrambe le stagioni — è il **pentaclorofenolo (PCP)** storico, un pesticida ampiamente utilizzato in Italia fino al 1993 principalmente per la protezione del legno (pali vitivinicoli, strutture agricole) e come fungicida in risicoltura. Il PCP tecnico contiene OCDD e OCDF come impurezze caratteristiche e la loro presenza nei suoli a distanza di oltre 30 anni dalla messa al bando rappresenta una contaminazione diffusa e di fondo, non una contaminazione puntuale attiva.

Il contributo del **traffico veicolare** è rilevabile solo nei Gruppi E (Langhirano, ~16%) e F (Mirandola, ~4% in estate, ~29% in inverno come upper bound), in entrambi i casi in coerenza con la prossimità agli assi autostradali A15 e A22.

Il contributo degli **impianti di termovalorizzazione dei rifiuti** risulta trascurabile o assente nella grande maggioranza dei campioni, con segnale rilevabile solo in alcuni campioni dei Gruppi A (estate, ~6%) e D (inverno, ~8%), geograficamente coerenti con la distanza da Hera Bologna FEA (24 km) e Hera Forlì (33 km) rispettivamente.

Dal punto di vista tossicologico, le concentrazioni rilevate sono pienamente nella norma per suoli agricoli europei non contaminati. La concentrazione I-TEQ mediana regionale (0.60 pg/g ss) è ampiamente inferiore al valore di attenzione tedesco BbodSchV (5 pg/g), che rappresenta il riferimento normativo più conservativo disponibile per i suoli agricoli. Il profilo è dominato dall'OCDD, che pur rappresentando la quota di massa principale ha un fattore di tossicità equivalente molto basso (TEF=0.0003): ciò spiega perché concentrazioni di massa relativamente alte si traducano in valori I-TEQ contenuti e senza implicazioni sanitarie rilevanti per la popolazione residente.

L'analisi del weathering del PCP — ossia il grado di trasformazione biologica nel suolo nel corso dei decenni — ha rivelato una variabilità significativa tra i siti, spiegata dalle caratteristiche pedologiche locali. Il rapporto F8/D8, indicatore del weathering, varia da valori minimi di circa 15% nei siti con suoli subalcalini e calcarei (San Clemente, Gr.G; Molinella, Gr.A) fino al 70% a Langhirano (Gr.E) e 58% a Mirandola (Gr.F). Tra i parametri pedologici, la sostanza organica si conferma il fattore più robusto statisticamente ($\rho=+0.30$, $p=0.002$): terreni ricchi di materia organica forniscono substrato e condizioni redox favorevoli all'attività dei batteri anaerobi responsabili della trasformazione dell'OCDD in OCDF. Calcare totale e pH mostrano correlazioni significative sull'intero dataset ma non robuste all'interno dei soli suoli subalcalini, indicando un effetto di soglia piuttosto che una relazione continua: il loro ruolo discriminante emerge principalmente nel confronto con il sito di Jolanda di Savoia, anomalia pedologica della serie per i suoi suoli torbosi acidi. In ogni caso, il weathering rappresenta una ridistribuzione degli isomeri già presenti — non un'immissione di nuovi inquinanti — e non modifica il giudizio tossicologico complessivo.

Tre **raccomandazioni** emergono per i cicli di monitoraggio futuri.

In primo luogo, ridurre i limiti di quantificazione per i congeneri diagnostici del traffico (in particolare il 2,3,4,7,8-PeCDF, rilevato in meno del 10% dei campioni) consentirebbe di separare con maggiore precisione il contributo del traffico da quello del PCP degradato, superando la collinearità spettrale che oggi impone di trattare il contributo del traffico come limite superiore.

In secondo luogo, l'inclusione sistematica del pH in campo (non solo il valore UTS) e della sostanza organica misurata per ogni campione, anziché per unità tipologica, consentirebbe correlazioni a livello di campione individuale con maggiore potere statistico.

In terzo luogo, un monitoraggio periodico dei siti a weathering elevato (Langhirano, Mirandola) permetterebbe di verificare se la degradazione biologica del PCP storico continui nel tempo, con la prospettiva di una riduzione naturale delle concentrazioni residue nel lungo periodo.

In conclusione, i dati raccolti nel presente monitoraggio confermano che i suoli agricoli dell'Emilia-Romagna presentano livelli di PCDD/F coerenti con il fondo regionale europeo, attribuibili a sorgenti storiche ormai inattive e senza evidenza di apporti puntuali significativi da fonti industriali o da impianti di trattamento rifiuti. Il quadro complessivo non identifica situazioni di rischio sanitario e fornisce una base conoscitiva solida per la gestione agronomica e il monitoraggio ambientale del territorio regionale.

8 BIBLIOGRAFIA

- ARPA, Sezione Provinciale di Ferrara. Ricerca di microinquinanti nei suoli di Bando di Argenta. Allegato tecnico al Rapporto Provinciale sulla Qualità dell'Aria, ARPAE Ferrara, 2010.
URL:<https://www.arpae.it/it/il-territorio/ferrara/report-a-ferrara/suolo/ricerca-di-microinquinanti-in-suoli-superficiali-della-provincia-di-ferrara/view>
- ARPAE Emilia-Romagna. Relazione sullo stato dell'ambiente in Emilia-Romagna. ARPAE, 2018.
URL:<https://www.arpae.it/it/notizie/relazione-stato-ambiente>
- ARPAE Emilia-Romagna. Report Provinciali Qualità dell'Aria. ARPAE, 2017-2022.
URL:<https://www.arpae.it/it/temi-ambientali/aria/report-aria/report-provinciali>
- ARPAT. Diossine, furani e PCB. Agenzia per la protezione dell'ambiente e per i servizi tecnici, 2006.
URL:http://www.salute.gov.it/imgs/C_17_pubblicazioni_821_allegato.pdf
- ARPAT. Studio per la stima di valori di fondo di PCDD (diossine) e PCDF (furani) nei suoli della Toscana. 2013. URL:<https://www.arpat.toscana.it/pubblicazione/studio-per-la-stima-di-valori-di-fondo-di-pcdd-diossine-e-pcdf-furani-nei-suoli-della-toscana/>
- ARPAV — Agenzia Regionale per la Prevenzione e Protezione Ambientale del Veneto. Diossine, furani, PCB e IPA nei suoli del Veneto. ARPAV, 2016. URL:https://www.arpa.veneto.it/temi-ambientali/suolo/file-e-allegati/documenti/rete-di-monitoraggio/microinquinanti_organici_suoli_2010-2016.pdf
- ARPAV — Agenzia Regionale per la Prevenzione e Protezione Ambientale del Veneto. Microinquinanti organici in provincia di Venezia. Livelli in aria ambiente ed emissioni in atmosfera. 2009.
URL:https://www.arpa.veneto.it/arpav/chi-e-arpav/file-e-allegati/dap-venezias/altri-rapporti/indagine_diossine.pdf/@@display-file/file
- Autorità Europea per la sicurezza alimentare (EFSA). Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Food: Scientific Opinion of the Panel on Contaminants in the Food Chain. 2008.
URL:<https://efsa.onlinelibrary.wiley.com/doi/10.2903/j.efsa.2008.724>
- Brambilla, G., S. P. De Filippis, e A. di Domenico. Linee guida per la prevenzione della contaminazione da PCDD e PCDF e da sostanze diossina-simili in azienda agricola. Istituto Superiore di Sanità, Rapporti ISTISAN 06/5, 2006. URL:https://www.iss.it/documents/20126/45616/1123-3117_2006_I_06_5.1144155815.pdf/c334dbca-2f28-d60f-5377-95943e18e224?t=1581099873946
- Bundesregierung (Germania). Bundes-Bodenschutz- und Altlastenverordnung (BodSchV) — Ordinanza federale sulla protezione del suolo e sui siti contaminati. Bundesgesetzblatt, 1999.
URL:https://www.bgbl.de/xaver/bgbl/start.xav?start=%2F%2F*%5B%40attr_id%3D%27bgbl199s1554.pdf%27%5D#/switch/tocPane?_ts=1782216439626
- Chi, G., X. Lin, e J. Li. Atmospheric deposition of PCDD/Fs around a municipal solid waste incinerator in Eastern China. *Environmental Science & Technology* 2009 43 (4), 1023-1029 DOI: 10.1021/es802183b2009"
- Cleverly, D., J. Schaum, G. Schweer, J. Becker, e D. Winters. The Congener Profiles of Anthropogenic Sources of Chlorinated Dibenzo-p-Dioxins and Chlorinated Dibenzofurans in the U.S. Ecoinforma Press, 1997. URL:<https://assessments.epa.gov/risk/document/&deid%3D23968>
- Commissione Europea — JRC. Background document Background values in European soils and sewage sludges. 2006. URL:https://www.isprambiente.gov.it/it/progetti/cartella-progetti-in-corso/suolo-e-territorio-1/uso-dei-fanghi-di-depurazione-in-agricoltura-attivita-di-controllo-e-vigilanza-del-territorio/files/FANGHI_JRC_1.pdf
- Committee on the Implications of Dioxin in the Food Supply — National Research Council. Dioxins and Dioxin-like Compounds in the Food Supply: Strategies to Reduce Exposure. National Academies Press, 2003. DOI:<https://doi.org/10.17226/10763>

- Creaser, C. S., A. Fernandes, S. J. Harrad, e T. Hurst. "Background levels of polychlorinated dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans in UK soils." *Chemosphere*, vol. 18, n. 6, 1989, pp. 767–776. DOI:[https://doi.org/10.1016/0045-6535\(89\)90194-X](https://doi.org/10.1016/0045-6535(89)90194-X)
- D.Lgs. 152/2006. Norme in materia ambientale (Testo Unico Ambientale). Gazzetta Ufficiale n. 88 del 14/04/2006, Ministero dell'Ambiente, 2006. URL:<https://www.normattiva.it/uri-res/N2Ls?urn:nir:stato:decreto.legislativo:2006-04-03;152>
- D.Lgs. 99/1992. Attuazione della direttiva 86/278/CEE concernente la protezione dell'ambiente, in particolare del suolo, nell'utilizzazione dei fanghi di depurazione in agricoltura. Gazzetta Ufficiale n. 38 del 15/02/1992, Ministero dell'Ambiente, 1992. URL:<https://www.normattiva.it/uri-res/N2Ls?urn:nir:stato:decreto.legislativo:1992-01-27;99>
- Dent, D., e A. Young. *Soil Survey and Land Evaluation*. George Allen & Unwin, 1981. URL:https://archive.org/details/soilsurveylandev0000dent_t2g8/page/n303/mode/2up
- Dopico, M., e A. Gomez. Review of the current state and main sources of dioxins around the world. *Journal of Material Cycles and Waste Management*, 2015. DOI:<https://doi.org/10.1080/10962247.2015.1058869>
- EFSA — European Food Safety Authority. "Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Food. Scientific Opinion of the Panel on Contaminants in the Food Chain." *EFSA Journal*, vol. 724, 2008, pp. 1–114. DOI:<https://doi.org/10.2903/j.efsa.2008.724>
- European Chemicals Agency (ECHA). Cancerogenicità secondo banca dati dell'inventario C&L (autoclassificazione). s.d.
- Floret, N., F. Mauny, B. Challier, P. Arveux, J. Y. Cahn, e J. F. Viel. "Dioxin emissions from a solid waste incinerator and risk of non-Hodgkin lymphoma." *Epidemiology*, vol. 18, n. 1, 2007, pp. 120–127. DOI:[10.1097/01.ede.0000072107.90304.01](https://doi.org/10.1097/01.ede.0000072107.90304.01)
- Fries, G. A Review of the Significance of Animal Food Products as Potential Pathways of Human Exposures to Dioxins. *Journal of animal science*. 73.(1995). 1639-50. DOI:<https://doi.org/10.2527/1995.7361639x>
- Fries, G. F. "Transport of organic environmental contaminants to animal products." *Reviews of Environmental Contamination and Toxicology*, vol. 141, 1995, pp. 71–109. DOI:https://link.springer.com/chapter/10.1007/978-1-4612-2530-0_3
- Hagenmaier, H., e H. Brunner. "Isomer specific analysis of PCDD and PCDF in pentachlorophenol, sodium pentachlorophenolate and in pentachlorophenol-containing wood preservatives." *Chemosphere*, vol. 16, n. 8–9, 1987, pp. 1759–1764. DOI:[https://doi.org/10.1016/0045-6535\(87\)90164-0](https://doi.org/10.1016/0045-6535(87)90164-0)
- IARC — International Agency for Research on Cancer. *Monographs on the Evaluation of Carcinogenic Risks to Humans*. Vol. 100F — Chemical Agents and Related Occupations. IARC, 2010. URL:<https://monographs.iarc.who.int/wp-content/uploads/2018/06/mono100F.pdf>
- ISO — International Organization for Standardization. ISO 19258:2018 — Soil quality: Guidance on the determination of background values. ISO, 2018. URL:<https://www.iso.org/standard/67982.html>
- ISS — Istituto Superiore di Sanità. Linee guida per la prevenzione della contaminazione da PCDD, PCDF e sostanze diossina-simili in azienda agricola. ISS, 2006. URL:https://www.iss.it/documents/20126/45616/1123-3117_2006_I_06_5.1144155815.pdf/c334dbca-2f28-d60f-5377-95943e18e224?t=1581099873946
- ISS — Istituto Superiore di Sanità. Nota del 25 luglio 2002, N. 024711 IA/12 — Valori di fondo per diossine e furani nei suoli. ISS, 2002.
- ISTISAN — Istituto Superiore di Sanità. Parametri per la valutazione del rischio tossicologico da PCDD/F e PCB. Rapporto ISTISAN 04/05, ISS, 2004.
- Johnson, G. W. "Chlorinated Dioxin and Furan Congener Profiles from Pentachlorophenol Sources." *Journal of Environmental Protection*, vol. 8, n. 6, 2017, pp. 663–677. DOI:<https://doi.org/10.4236/jep.2017.86043>

- Kutz, F. W., D. P. Bottimore, E. W. Bretthauer. NATO/CCMS Pilot Study on Dioxins and Related Compounds. Final Report. NATO Committee on the Challenges of Modern Society, Report No. 176, 1990. URL:https://www.researchgate.net/profile/Frederick-Kutz/publication/233368453_Accomplishments_of_the_NatoCcms_Pilot_Study_on_International_Information_Exchange_on_Dioxins_and_Related_Compounds/links/558ebea108ae1e1f9bacda01/Accomplishments-of-the-Nato-Ccms-Pilot-Study-on-International-Information-Exchange-on-Dioxins-and-Related-Compounds.pdf
- Kutz, F. W., D. G. Barnes, D. P. Bottimore, H. Greim, e E. W. Bretthauer. NATO/CCMS — North Atlantic Treaty Organization, Committee on the Challenges of Modern Society. International Toxicity Equivalency Factor (I-TEF) Method of Risk Assessment for Complex Mixtures of Dioxins and Related Compounds. NATO/CCMS Report No. 176, Pilot Study on Dioxins, 1988.
- Legge 130/2018. Conversione in legge del decreto-legge 14 dicembre 2018, n. 135, recante disposizioni urgenti in materia di sostegno e semplificazione per le imprese e per la pubblica amministrazione — Art. 41 (Fanghi di depurazione). Gazzetta Ufficiale n. 11 del 14/01/2019, 2018. URL:<https://www.normattiva.it/uri-res/N2Ls?urn:nir:stato:legge:2019-02-11;12>
- Marusteri, M., e V. Bacarea. "Comparing groups for statistical differences: how to choose the right statistical test?" *Biochemia Medica*, vol. 20, n. 1, 2010, pp. 15-32. URL:<https://www.biochemia-medica.com/en/journal/20/1/10.11613/BM.2010.004/fullArticle>
- Masunaga, S., T. Takasuga, e J. Nakanishi. "Dioxin and dioxin-like PCB impurities in some Japanese agrochemical formulations." *Chemosphere*, vol. 44, n. 4, 2001, pp. 873–885. DOI:[https://doi.org/10.1016/S0045-6535\(00\)00310-6](https://doi.org/10.1016/S0045-6535(00)00310-6)
- Ministero dell'Ambiente e della Tutela del Territorio e del Mare. DM 46/2019 — Regolamento recante la disciplina della cessazione della qualifica di rifiuto dei rifiuti inerti da costruzione e demolizione e di altri rifiuti inorganici di origine minerale. Gazzetta Ufficiale n. 67 del 20/03/2019, 2019. URL:<https://www.normattiva.it/uri-res/N2Ls?urn:nir:ministero.ambiente.tutela.territorio.mare:decreto:2019-03-11;46>
- Parlamento europeo. Regolamento (CE) n. 1272/2008. Classificazione armonizzata secondo l'allegato VI. Gazzetta Ufficiale dell'Unione Europea, 2008. URL: <https://eur-lex.europa.eu/legal-content/IT/TXT/PDF/?uri=CELEX:32008R1272>
- R Core Team. R: A language and environment for statistical computing. R Foundation for Statistical Computing, 2023. URL:<https://www.R-project.org/>
- Regione Emilia-Romagna — Servizio Geologico, Sismico e dei Suoli. Carta dei suoli della Regione Emilia-Romagna in scala 1:50.000. Note illustrative, edizione 2021. URL:https://mappegis.regione.emilia-romagna.it/gstatico/documenti/dati_pedol/carta_suoli_50k.pdf
- Regione Emilia-Romagna — Servizio Geologico, Sismico e dei Suoli. Carta del contenuto percentuale di carbonio organico dei suoli della Regione Emilia-Romagna, strato 0-30 cm, scala 1:50.000. Note illustrative, 3^a edizione, Regione Emilia-Romagna, Servizio Geologico, Sismico e dei Suoli, 2023. URL:https://mappegis.regione.emilia-romagna.it/gstatico/documenti/dati_pedol/CORG_0_30.pdf
- Regione Emilia-Romagna — Servizio Geologico, Sismico e dei Suoli. Carta del pH dei suoli della Regione Emilia-Romagna, strato 0-30 cm, scala 1:50.000. Note illustrative, 2^a edizione, Regione Emilia-Romagna, Servizio Geologico, Sismico e dei Suoli, 2023. URL:https://mappegis.regione.emilia-romagna.it/gstatico/documenti/dati_pedol/pH_0_30.pdf
- Regione Emilia-Romagna — Servizio Geologico, Sismico e dei Suoli. Carta della tessitura dei suoli della Regione Emilia-Romagna, strato 0-30 cm, scala 1:50.000. Note illustrative, 2^a edizione, Regione Emilia-Romagna, Servizio Geologico, Sismico e dei Suoli, 2023. URL:https://mappegis.regione.emilia-romagna.it/gstatico/documenti/dati_pedol/tessitura_0_30.pdf
- Regione Emilia-Romagna — Servizio Geologico, Sismico e dei Suoli. Carte del calcare totale e attivo nei suoli della Regione Emilia-Romagna, strato 0-30 cm, scala 1:50.000. Note illustrative, 1^a edizione, Regione Emilia-Romagna, Servizio Geologico, Sismico e dei Suoli, 2025.

URL:https://mappegis.regione.emilia-romagna.it/gstatico/documenti/dati_pedol/CALCARE_SUOLO_0_30.pdf

Regione Emilia-Romagna — Servizio Geologico, Sismico e dei Suoli. Catalogo dei suoli della Regione Emilia-Romagna. 2021. URL:https://mappegis.regione.emilia-romagna.it/gstatico/documenti/dati_pedol/Catalogo_suoli_RER.pdf

Regione Emilia-Romagna. DGR 2773/2004 — Indirizzi tecnici per la gestione delle aree potenzialmente contaminate. Bollettino Ufficiale della Regione Emilia-Romagna n. 172 del 15/11/2004, 2004.

RIVM — Rijksinstituut voor Volksgezondheid en Milieu (Olanda). Environmental Risk Limits in the Netherlands. RIVM Report 601501028, 2000. URL:
https://www.researchgate.net/publication/296847686_Environmental_Risk_Limits_in_the_Netherlands

U.S. Environmental Protection Agency (EPA). Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs). EPA, 2008. URL:<https://nepis.epa.gov/Exe/ZyPURL.cgi?Dockey=P1015YQB.txt>

UFSP — Ufficio Federale della Sanità Pubblica (Svizzera). Scheda informativa IPA — Idrocarburi policiclici aromatici. UFSP, 2023. URL:<https://www.bag.admin.ch/it/gli-idrocarburi-policiclici-aromatici-ipa>

Van den Berg, M., L. S. Birnbaum, M. Denison, M. De Vito, W. Farland, e M. Feeley, et al. "The 2005 World Health Organization Reevaluation of Human and Mammalian Toxic Equivalency Factors for Dioxins and Dioxin-Like Compounds." *Toxicological Sciences*, vol. 93, n. 2, 2006, pp. 223–241.

DOI:<https://doi.org/10.1093/toxsci/kfl055>