
Item ID Number 02308

Author

Corporate Author Province of Milan - Laboratorio di Igiene e Profilassi (LPI)

Report/Article Title Indagine e ricerche del Laboratorio Provinciale di Igiene e Profilassi -Reparto Chimico - per la valutazione dell'inquinamento da 2,3,7,8-tetrachlorodibenzo-p-diossina (TCDD) nell'area di Seveso [Assessment of Pollution Caused by TCDD In Seveso]

Journal/Book Title

Year 1978

Month/Day April 5

Color

Number of Images 352

Descripton Notes



PROVINCIA DI MILANO

Laboratorio di Igiene e Profilassi - Reparto Chimico

Indagine e ricerche del Laboratorio Provinciale di Igiene e Profilassi - Reparto Chimico - per la valutazione dell'inquinamento da 2,3,7,8 - tetraclorodibenzo-p-diossina (TCDD) nell'area di Seveso

**Lavori presentati al Congresso Nazionale dell'Unione Italiana Chimici Igienisti dei Laboratori Provinciali
Pisa — 5-8 aprile 1978**



PROVINCIA DI MILANO

Laboratorio di Igiene e Profilassi - Reparto Chimico

Indagine e ricerche del Laboratorio Provinciale di Igiene e Profilassi - Reparto Chimico - per la valutazione dell'inquinamento da 2,3,7,8 - tetraclorodibenzo-p-diossina (TCDD) nell'area di Seveso

**Lavori presentati al Congresso Nazionale dell'Unione Italiana Chimici Igienisti dei Laboratori Provinciali
Pisa — 5-8 aprile 1978**

GRAFICA CHIERESE - CHIERI (Torino)

SOMMARIO

Pag. 413 - *Presentazione*

Comunicazioni

Pag. 415 - Aldo Cavallaro

Attività ed organizzazione del Laboratorio Chimico Provinciale per le indagini conseguenti all'incidente ICMESA

Pag. 449 - Giovanni Colli, Pierino Grassi, Lauretta Luciani, Gianni Invernizzi, Antonia Iemma, Alfredo Gorni, Alessandro Di Domenico, Patrizia Tancioni e Attilio Bonetta
Dosaggio della 2,3,7,8-tetraclorodibenzo-p-diossina in campioni di varia natura

Metodo di analisi adottato dalla Commissione Analitica Regionale nominata per i problemi conseguenti alla contaminazione da TCDD nell'aria di Seveso

Pag. 472 - Aldo Cavallaro, Giovanni Colli, Antonio Iemma, Gianni Invernizzi, Lauretta Luciani, Alfredo Gorni
Determinazione della 2,3,7,8-tetraclorodibenzo-p-diossina (TCDD) nelle acque potabili a livelli di 10^{-11} 10^{-12} g/l

Pag. 489 - Aldo Cavallaro, Giancarlo Tebaldi, Giovanni De Felice, Giovanni Colli e Roberto Gualdi

Indagine sperimentale sulla penetrazione di TCDD nella zona A di Seveso

Rapporto preliminare

Pag. 542 - Aldo Cavallaro, Giovanni Colli, Alfredo Gorni, Antonia Iemma, Gianni Invernizzi e Lauretta Luciani
Tecniche di purificazione per la determinazione della 2,3,7,8-tetraclorodibenzo-p-diossina (TCDD) al livello di parti per trilione: approfondimento del metodo per la eliminazione di possibili interferenze dovute ad elevate quantità di PCBs e di alcuni pesticidi clorurati

SOMMARIO

- Pag. 558 - Gabriele Rebuzzini
**Istituzione e gestione di stazioni filtro
per le zone contaminate da TCDD**
- Pag. 570 - Aldo Cavallaro, Giancarlo Tebaldi, Roberto Gualdi e
Giovanni Colli
**Analisi mediante considerazioni meteorologiche e fisiche del
trasporto e della deposizione al suolo del TCDD fuoriuscito
il 10-7-1976 dalla ditta ICMESA**
- Pag. 593 - Roberto Gualdi, Giancarlo Tebaldi
Determinazione dell'area di ricaduta tramite metodi matematici
- Pag. 604 - Giovanni Vito De Felice
**Considerazioni geomorfologiche, geologiche e idrogeologiche
sulle zone interessate dalla contaminazione da TCDD, con
particolare riferimento alla zona A**
- Pag. 632 - Roberto Gualdi, Danilo Fusi
**Procedura per la gestione meccanigrafica
delle analisi sul TCDD**
- Pag. 649 - Giancarlo Tebaldi, Roberto Gualdi, Giovanni Colli
Indagine sulla distribuzione del TCDD nella zona A di Seveso
- Pag. 698 - Daniela Carreri, Giuseppe Bandi
Rassegna bibliografica

PRESENTAZIONE

La fuoriuscita della nube tossica dalla fabbrica ICMESA ha inquinato parti importanti del territorio compresi nella giurisdizione di alcuni comuni contermini di Seveso.

Attorno a questo fatto si è scritto molto sulla stampa quotidiana, sulle riviste, sulla stampa specializzata, vi sono anche numerosi libri.

E' stata una grave sciagura che ha inflitto direttamente sofferenze gravi e ingenti danni a una zona popolosa della provincia di Milano e che ha coinvolto tutto il paese.

Da Seveso, come da altre località, viene un insegnamento: occorre rivedere tutta la legislazione, occorre sottoporre a critica e a modifica tutta l'azione delle varie autorità governative e locali per impedire che simili sciagure possano ripetersi, occorre prevedere strutture adeguate per essere pronti ad intervenire nel modo più tempestivo ed efficace qualora, nonostante tutto, qualche fatto si verifichi ancora.

L'Amministrazione Provinciale di Milano, in collaborazione con la Regione Lombardia e in applicazione di sue leggi o atti, è intervenuta sin dall'inizio, mettendo a disposizione proprie strutture tecniche, tra cui il Laboratorio provinciale di igiene e profilassi.

Si coglie questa occasione per ringraziare tutti i dipendenti del Laboratorio che, con dedizione e intelligenza, hanno affrontato le prime incombenze e hanno poi via via organizzato, in modo più complesso e perfezionato, le operazioni inerenti lo studio e la conoscenza dei fatti.

Il volume che viene presentato all'esame e allo studio di quanti tecnicamente si sono occupati del problema o di quelli che scientificamente sono interessati alla molteplicità degli aspetti relativi al dosaggio, alla diffusione e alla bonifica della TCDD, comprende in vari capitoli i settori nei quali il Laboratorio

provinciale ha approfondito le proprie ricerche ottenendo i risultati che hanno permesso di assumere i provvedimenti man mano necessari all'avvio alla risoluzione del problema.

Si noterà che nei vari studi confluiscono diverse competenze che si integrano e si sommano confermando la bontà e la necessità dei lavori di équipe nei casi complessi, cosicchè si passa dalla parte prettamente chimica (preparazione, estrazione e purificazione del contaminante dei campioni) a quella tecnologica (uso delle apparecchiature più sofisticate) a quella fisico/matematica (modelli di diffusione).

Tante competenze, tanti contributi alla conoscenza, ed è motivo di soddisfazione che il volume venga presentato per la prima volta al Congresso dei Laboratoristi provinciali, in quanto in tale sede verrà maggiormente apprezzato, data la preparazione dei partecipanti, il contributo dato da questa Provincia, tramite i propri organi tecnici, alla risoluzione di un problema di tale risonanza.

ROBERTO VITALI

Presidente della Provincia di Milano

Aldo Cavallaro

ATTIVITA' ED ORGANIZZAZIONE DEL LABORATORIO
CHIMICO PROVINCIALE PER LE INDAGINI CONSE-
GUENTI ALL'INCIDENTE ICMESA

Riassunto. Viene descritta in una prima parte la successione degli interventi delle Autorità sanitarie della Lombardia dopo l'incidente che ha causato la fuoriuscita della 2,3,7,8-tetracloro-p-dibenzodiossina in conseguenza della anomala reazione durante la produzione del 2,4,5-triclorofenolo presso la ditta Icmesa di Meda. Vengono quindi riportati gli sviluppi delle indagini analitiche per la valutazione della diffusione dell'inquinante sul territorio dei Comuni di Seveso, Cesano Maderno, Desio e limitrofi. Viene messa in evidenza la complessità dell'organizzazione del laboratorio di analisi considerando l'elevato numero di accertamenti necessari e la tossicità delle sostanze sviluppatesi e presenti nell'ambiente.

Viene presentato un programma di indagini al fine di realizzare la rete di monitoraggio del contaminante nelle zone inquinate in base al progetto di sorveglianza elaborato dalla Regione Lombardia. Si accenna ad alcune sperimentazioni di laboratorio per la valutazione di proposte di decontaminazione ambientale.

I - Cronistoria dell'incidente "Icmesa" ed interventi del
L.P.I.P. fino al 31/7/1976.

La ditta Icmesa di Meda produceva intermedi e prodotti finiti per profumi e cosmetica, tra cui ac. fenilacetico, nitrili, alcool benzilico e suoi esteri, benzaldeide, acetati di benzile, di mentanile, di terpenile, benzoato di benzile, salicilati di amile e di benzile, benzilidenacetone ecc.

Produceva inoltre triclorofenolo che, su dichiarazione dei responsabili della ditta, sarebbe servito per la produzione di esaclorofene in altro stabilimento svizzero.

In base alle dichiarazioni sempre dei responsabili ed agli accertamenti sul materiale in produzione e stoccato, la ditta non avrebbe mai prodotto diserbanti derivati del triclorofenolo quali sali dell'acido 2,4,5-triclorofenossiacetico o dell'ac. 2,4,5-triclorofenog sipropionico.

Risulterebbe che la ditta abbia iniziato la produzione del triclorofenolo intorno al 1970, ed abbia smesso verso il 1972, quindi abbia ripreso nel 1975.

Al momento dell'incidente, a detta dei responsabili, nel reattore vi erano circa 2000 Kg di reattivi e prodotti di reazione (triclorofenato sodico - soda - cloruro sodico - etilenglicole - tetraclorobenzolo residuo e prodotti secondari di reazione).

Il CRIAL aveva preso in esame la produzione in cui venivano utilizzati i cianuri, dando le opportune prescrizioni ai sensi della legge 615, mentre per le rimanenti produzioni era in fase interlocutoria con la ditta stessa.

L'evento, a detta dei tecnici, sarebbe avvenuto dopo la messa in raffreddamento naturale e dopo aver fermato l'agitatore del reattore alle ore 6. Alle ore 12,40 circa si è manifestata la rottura della valvola di sicurezza.

Il personale è intervenuto immediatamente agendo sul raffreddamento.

Dai primi accertamenti effettuati dai responsabili della produzione risulterebbe uno scarico in atmosfera di circa 400 kg di prodotti di reazione e reattivi escluso il glicole che era già stato distillato prima del raffreddamento.

Il fermo dell'impianto alle 6 è avvenuto quando la temperatura era a 160°C.

Un campione di prodotto fuoriuscito ed asportato dalla testa del reattore all'analisi avrebbe evidenziato, a detta degli analisti della Givaudan, la presenza del 3,5‰ di TCDD.

Il getto sotto pressione ha determinato una nube di aerosol dei composti presenti in reattore.

Da un sopralluogo effettuato nella zona interessata si sono rilevati effetti di fitotossicità per una distanza di circa 1000-1300 metri secondo un triangolo con base di circa 400 metri, con fascia preferenziale di circa un centinaio di metri.

A 4 giorni dall'evento è iniziata la moria di alcuni animali domestici, prevalentemente conigli, inoltre ad alcuni bambini sono comparse manifestazioni cutanee sotto forma eruttiva globosa e diffusa solo in parti esposte.

Tale fatto ha spinto l'Ufficiale Sanitario di Seveso ad interessarsi con particolare attenzione all'evento; pertanto sono stati effettuati prelievi di erbe e piante che presentavano segni di fitotossicità allo scopo di ricercare gli eventuali prodotti fuoriusciti dal reattore.

I campioni sono stati inviati con una normale lettera di accompagnamento al L.P.I.P. in data 15/7/1976 alle ore 15.

La ditta il giorno stesso dell'incidente ha dato comunicazione dell'accaduto ai Carabinieri.

In data 12/7/1976 l'Icmesa scriveva una lettera all'Ufficiale Sanitario del Consorzio di Seveso riferendo l'accaduto e dicendo di non essere in grado di dare una plausibile spiegazione di cosa possa essere successo.

A seguito dell'invio dei campioni al Laboratorio il Direttore del L.P.I.P. - Reparto Chimico - il giorno 17/7/1976 - in mattinata - prendeva contatti telefonici con l'Ufficiale Sanitario per avere più precise delucidazioni in merito all'accaduto e veniva a conoscenza degli ulteriori sviluppi della situazione (moria degli animali, bambini ustionati, ecc.).

Alle ore 15, quindi si recava presso il comune di Seveso per prendere contatti diretti sia con l'Ufficiale Sanitario che con il Sindaco per avere più precisi chiarimenti sulla meccanica dell'incidente e sulla estensione dei fatti tossici verificatisi.

In quella sede veniva a conoscenza che erano stati ricoverati 19 bambini all'Ospedale di Mariano Comense presentanti "Dermatosi tossica" di cui 4 furono inviati all'Ospedale di Niguarda, data l'entità delle lesioni.

Il fatto ha particolarmente preoccupato il Direttore del Laboratorio per cui si è ritenuto dover effettuare un immediato sopralluogo presso la ditta per sentire nei dettagli la meccanica dell'incidente e acquisire tutti gli elementi per poter valutare la situazione in relazione ai danni alle persone.

In serata dopo aver sentito i tecnici dello stabilimento che non sono stati in grado, o non hanno voluto, fornire sufficienti elementi per spiegare la meccanica dell'incidente nè per spiegare le manifestazioni cutanee che si erano sviluppate nei bambini, accertato che nel reattore si produceva tricolorofenolo, vista la preoccupazione degli stessi tecnici della ditta, dopo esame accurato della letteratura disponibile presso il L.P.I.P., il Direttore dello stesso formulò l'ipotesi di una possibile formazione di quantità di rilievo di 2,3,7,8-tetraclorodibenzo-p-diossina (TCDD).

Tale sostanza si può formare in tracce (qualche ppm ordinariamente) nelle condizioni ottimali di produzione, mentre per effetto di aumento di temperatura e pressione si produce in quantità di rilievo.

Il giorno successivo 18/7/1976 veniva contestata tale ipotesi ai responsabili della ditta, che cominciavano con una certa reticenza ad ammettere tale possibilità.

Nel pomeriggio dello stesso giorno la ditta rivelava che erano in corso da qualche giorno ricerche presso il laboratorio della Givaudan a Dubendorf di Zurigo per la valutazione dei prodotti di contaminazione, inoltre comunicava che per la mattinata del giorno successivo - lunedì 19/7/1976 - era previsto l'arrivo del dr. Vaterlaus Capo-laboratorio controllo della Givaudan che avrebbe presentato i primi risultati delle analisi e avrebbe messo a disposizione la letteratura in suo possesso.

Il giorno 19 il dr. Vaterlaus comunica che dalle prime analisi il sospetto della presenza di TCDD è stato confermato dalle risultanze di laboratorio.

Nel pomeriggio dello stesso giorno il Medico Provinciale informa l'Ispettorato del Lavoro dell'accaduto e ne sollecita l'intervento.

Nel medesimo giorno a seguito di una riunione con i tecnici della Icmesa, presente il dr. Vaterlaus, il Medico Provinciale conviene sulla opportunità di inviare il Direttore del Reparto Chimico del L.P.I.P. e l'Ufficiale Sanitario di Seveso presso il Laboratorio della Givaudan per conoscere e valutare la metodologia analitica seguita dalla ditta e procurare uno standard di TCDD per poter effettuare i controlli in Italia presso il L.P.I.P. di Milano.

Il giorno 20/7/1976 presso i laboratori della Givaudan i tecnici italiani vengono a conoscenza dei metodi analitici adottati dal laboratorio di Zurigo e sono quindi in grado di iniziare nei giorni successivi la messa a punto del metodo, in modo da poter controllare in Italia l'entità dell'inquinamento della zona.

Il giorno 20 il Medico Provinciale avverte il CRIAL dell'accaduto per i provvedimenti di competenza.

Intato il Direttore del L.P.I.P. esaminata la letteratura fornita dalla Givaudan si rende maggiormente conto dell'alta tossicità del prodotto e quindi dei rischi cui può andare incontro la popolazione residente nell'area dove si è depositata la sostanza e di ciò informa l'Assessore Rivolta che il giorno successivo (21/7/1976) tiene una riunione con le Autorità Sanitarie locali alla presenza del Pretore di Desio.

In tale occasione viene discusso il problema e viene decisa la nomina di una Commissione di esperti per approfondire l'argomento e suggerire i provvedimenti da adottare.

Della Commissione fanno parte: 1 clinico-medico (prof. Dioguardi), 1 farmacologo (prof. Mantegazza), e 1 medico del lavoro (prof. Chiappino).

Il Pretore di Desio, presente alla riunione, alla conclusione spicca mandato di cattura nei confronti del direttore dello stabilimento e del responsabile della produzione ravvisando gli estremi del disastro colposo.

Nello stesso giorno presso il comune di Seveso viene effettuata una riunione nella quale viene deciso il blocco dell'Icmesa, lo studio della delimitazione della zona contaminata nonché il censimento della popolazione e degli animali colpiti.

Il Medico Provinciale nel contempo informa dell'accaduto il Ministero della Sanità, l'Istituto Superiore di Sanità ed il Prefetto. Il giorno 22/7/1976 viene convocato il Consiglio Regionale ed il giorno successivo il Consiglio Provinciale di Sanità, con la presenza di esperti dell'Università di Milano e scienziati di Istituti di ricerca.

Dalla discussione molto approfondita ed animata è emerso, sulla base di alcune affermazioni di scienziati ed esperti intervenuti, che la situazione poteva considerarsi di non estrema gravità e che comunque non era opportuno adottare provvedimenti di emergenza quali recinzione zona, evacuazione ecc.

Nel pomeriggio dello stesso giorno il dott. Reggiani della Givaudan informa l'Assessore Rivolta della gravità della situazione e suggerisce provvedimenti di evacuazione della zona.

Il giorno successivo 24/7/1976 l'Assessore Rivolta riunisce con urgenza un comitato di esperti cui partecipano anche il Direttore Generale dell'Igiene Pubblica del Ministero della Sanità prof. Luigi Giannico e il Direttore dell'Istituto Superiore di Sanità prof. Francesco Pocchiari.

In tale sede il dott. Waterlaus comunica ufficialmente i dati delle analisi effettuate su erba e foglie prelevate nel raggio di circa 500 metri secondo la direzione individuata dai fenomeni di fitotossicità.

Contemporaneamente vengono presentati ufficialmente i primi risultati delle analisi condotte dal L.P.I.P. di Milano in collaborazione con l'Istituto di Farmacologia e Farmacognosia della Facoltà di Farmacia dell'Università di Milano.

Viene messa in evidenza la gravità della contaminazione nell'area esaminata.

Alle ore 14 l'Assessore Regionale, il Direttore Generale dell'Igiene Pubblica prof. Giannico e il Direttore dell'Istituto Superiore di Sanità prof. Pocchiari, informano il signor Prefetto circa la necessità di prendere provvedimenti di evacuazione della zona che in base ai risultati di analisi sia della Givaudan che del L.P.I.P. di Milano, risultava notevolmente inquinata.

Intanto a Seveso avviene un incontro con gli Amministratori locali, forze parlamentari, forze sindacali e Prefetto per le decisioni da prendere circa la divisione del territorio contaminato in : zona "A" (molto contaminata) e in : zona "B".

Si decide in via definitiva la evacuazione della zona "A" mentre si predispongono le misure sanitarie per gli abitanti della zona "B", (conferma del divieto di consumo delle verdure, frutta, animali da cortile e loro prodotti, latte ecc.) .

Intanto viene organizzato presso il L.P.I.P. - reparto chimico - uno staff di prelevatori e di tecnici per l'effettuazione di uno screening per l'accertamento della zona contaminata e dell'entità dell'inquinamento.

A tale scopo viene mobilitato tutto il personale del Laboratorio ed esperti sia dell'Istituto Superiore di Sanità che dell'Istituto di Farmacologia e Farmacognosia.

Intanto il 28/7/76 a cura dell'Assessorato Regionale alla Sanità vengono nominate 4 Commissioni per lo studio che il complesso problema richiede.

Tali Commissioni sono le seguenti:

- 1) problemi medico-epidemiologici (prof. Fara)
- 2) rilevazione dati sull'inquinamento (prof. Eboli)
- 3) problemi di bonifica del territorio (prof. Giovanardi)
- 4) problemi medicina veterinaria (prof. Ghinelli).

Le Commissioni suddette hanno iniziato subito i loro lavori con sedute giornaliere e talora bigiornaliere.

La Commissione medico-epidemiologica ha elaborato tra l'altro un mansionario di misure igienico-preventive da adottare nelle zone di minor inquinamento (B) nonché nelle fasce dei territori contigue alle zone "A" e "B", ovviamente meno restrittive e vincolanti. La Commissione dati rilevamento sull'inquinamento ha tenuto frequentissime riunioni presso il L.P.I.P. per la valutazione dei risultati analitici che man mano venivano forniti dallo staff di tecnici operanti in questo settore.

Si è potuto così meglio delimitare la zona "A" che va all'incirca dalla fabbrica sino alla ferrovia Seregno-Saronno per una lunghezza variabile da 500 a 700 metri circa.

Sono state inoltre individuate delle zone di minor inquinamento ad est della superstrada Milano-Meda, nella periferia est del comune di Cesano Maderno e un'altra zona a N-O del comune di Desio. Per queste ultime zone su suggerimento della Commissione medica so

no stati presi provvedimenti cautelativi consistenti nell'allontana-
mento dei bambini da 1 a 12 anni nonché delle donne in gravidanza,
cioè della parte di popolazione maggiormente esposta al rischio.

La Commissione problemi bonifica ha lavorato allo studio di varie
soluzioni proposte senza che peraltro si sia potuto pervenire ad al-
cuna conclusione concreta.

D'altra parte la nomina di una Commissione Ministeriale avrebbe do-
vuto assorbire gran parte dei compiti assegnati alla Commissione Re-
gionale e probabilmente sostituirsi ad essa.

Infine la Commissione problemi medicina veterinaria ha elaborato u-
na mappa della moria degli animali distinguendo quelli la cui causa
mortis era riferibile a fenomeni tossici dovuti presumibilmente al-
la contaminazione.

Quest'ultima mappa è stata di grande utilità e talora guida per la
ricerca chimica effettuata dal I.P.I.P.

Alla data 31/7/1976 dopo una intensa diurna e notturna attività di
controlli analitici si poteva affermare con sufficiente sicurezza
che l'area di inquinamento da diossina era ormai abbastanza bene in-
dividuata sia per la zona maggiormente colpita che per quelle peri-
feriche, nelle quali la concentrazione della sostanza era nettamen-
te inferiore.

Anche nell'interno della fabbrica in prossimità dei capannoni B e C
era stato riscontrato un tasso di inquinamento molto alto, mentre
sui prati e sulla strada adiacente l'inquinamento era minimo e non
rilevabile.

II - Contributo dei L.P.I.P. alle indagini dal 17/7/1976 al 31/12/1977.

Il reparto interessato sin dal 17/7/1976 alle indagini sull'incidente ICMESA, ha svolto e sta svolgendo la propria opera organizzando l'attività secondo le seguenti direzioni:

- 1 - Indagini analitiche per la valutazione dello stato di contaminazione delle aree dei comuni di Seveso, Cesano Maderno, Desio e limitrofi.

Le indagini analitiche sono state intraprese sin dal giorno 23 luglio 1976, quando è stata accertata inconfutabilmente la presenza della 2,3,7,8-tetraclorodibenzo-p-diossina.

In 15 giorni di intenso lavoro diurno e notturno sono state effettuate in collaborazione con esperti dell'Istituto Superiore di Sanità di Roma e dell'Istituto di Farmacologia e Farmacognosia dell'università di Milano circa 1000 analisi di terreno e vegetali per la valutazione dello sviluppo della contaminazione; è stato così possibile realizzare quella mappatura che ha consentito l'individuazione delle zone "A" e "B", cioè delle zone ad alta, media e bassa contaminazione.

Fin dal primo giorno delle indagini, la preparazione dei campioni, mediante estrazione, è stata effettuata unicamente dal personale del Laboratorio, mentre le valutazioni mediante frammentometria dimassa sono state effettuate presso l'Istituto di Farmacologia e Farmacognosia dell'Università di Milano.

Per l'espletamento di tali indagini è stato impegnato a turni (24 ore su 24) tutto il personale del reparto chimico (circa 70 persone).

In questa prima fase di lavoro il contributo del Laboratorio non si è fermato al settore analitico, ma alla stesura cartografica

per la preparazione della mappa dell'inquinamento, ai prelievi dei campioni unitamente ai vigili sanitari provinciali, ad una attiva partecipazione con Organi Regionali per decisioni di ordine sanitario, ad una costante assistenza tecnica ai comuni di Seveso, Cesano Maderno, Desio, nonchè a contatti con la popolazione dei comuni di cui sopra desiderosa di conoscere dalla viva voce dei tecnici i risultati delle indagini.

Fin dai primi giorni si è cercato di valutare l'area di impatto del contaminante mediante un modello matematico di diffusione, considerando lo sviluppo sotto forma di aerosol e quindi assimilabile, almeno in prima approssimazione, al comportamento di un gas: gli accertamenti successivi hanno confermato sufficientemente la validità dello studio teorico (1).

Definite in via provvisoria le aree di contaminazione, il personale del Laboratorio specializzato nel settore contaminazione da pesticidi ha posto particolare impegno nella messa a punto di più affinati e corretti metodi analitici; si è potuto così aumentare la sensibilità del metodo di rilevazione del TCDD nel terreno e nei vegetali eliminando nel contempo, con approfondimento della tecnica di purificazione, possibili interferenze quali la così detta prediossina, il PCB, il DDT e relativi metaboliti contaminanti ormai abituali dell'ambiente.

La tecnica messa a punto oggi viene usata dai dottori Bosshardt e Buser del Ministero dell'Agricoltura Svizzero, come affermato al "Workshop on TCDD", svoltosi nei giorni 23-24 ottobre 1976 a Milano.

Con questa nuova metodica di purificazione, abbinata ad una prepurificazione proposta dall'Istituto Superiore di Sanità, è stata effettuata la seconda mappatura delle zone "A" e "B" per una più esatta valutazione della contaminazione.

Nel contempo è stata messa a punto una serie di metodi per la de-

terminazione del contaminante in una ampia gamma di substrati aventi matrici di natura diversa, quali prodotti con alto e medio contenuto di sostanze grasse (vegetali trattati con olio d'oliva), materiale contenente cere e paraffine o lubrificanti (cere per pavimenti, lubrificanti di macchinari ecc.), materiale contenente vernici e smalti (intonaco delle case), materiale biologico (fegato, reni, cervello, latte). (2).

Tali metodi sono stati indispensabili per la verifica della contaminazione e della efficienza della decontaminazione nelle scuole, nelle industrie e nelle sedi di attività artigianali e nella verifica dello stato di contaminazione dello stabilimento Icmesa.

La validità delle metodiche messe a punto dai tecnici del L.P.I.P. è stata sempre confermata dalla Commissione Analitica Regionale che, tra l'altro, ha precisato che la preparazione e purificazione dei campioni doveva essere effettuata a cura del solo Laboratorio Provinciale di Milano, mentre le analisi frammentometriche venivano effettuate anche presso i laboratori dell'Istituto Superiore di Sanità, dell'Istituto di Farmacologia e dell'Istituto Mario Negri. Al L.P.I.P. sono state affidate dalla stessa Commissione Analitica tutte le verifiche dei recuperi del TCDD nei vari substrati e il controllo della costante efficienza di purificazione.

In sintesi a tutto il 31/12/1977 sono state effettuate le seguenti indagini analitiche:

- a) messa a punto di metodi analitici di preparazione e purificazione di campioni di: terreno - vegetali - vegetali e terreno trattati con olio - materiale contenente cere e paraffine - materiale contenente lubrificanti - fanghi di sedimentazione del depuratore di Varedo e dello straripamento del torrente Seveso - intonaco di case - prodotti vari presenti nello stabilimento Icmesa - materiale biologico (fegato di coniglio, cervello, latte vaccino, miele).

Per ciascuno dei substrati presi in considerazione è stato ne-

cessario introdurre una serie di varianti analitiche in modo da consentire l'eliminazione di sostanze interferenti, ottenere riproducibilità di dati e recuperi accettabili.

- b) Determinazione del TCDD in 4.681 campioni di terreno di varie caratteristiche in relazione alla composizione ed ubicazione. La variazione delle caratteristiche del terreno ha comportato frequentemente variazioni nei metodi di purificazione per l'eliminazione delle sostanze interferenti (ad es. terreni prelevati nei centri abitati o in prossimità di strade in cui la presenza di sostanze organiche di varia natura è particolarmente accentuata).
- c) Determinazione del TCDD in 1.100 campioni di vegetali: ortaggi, frutta e foraggi. Tali reperti oltre che presentare difficoltà nella purificazione, hanno impegnato in modo particolare gli operatori in quanto si è cercato di raggiungere limiti di rilevabilità estremamente bassi (5-10 ug/Kg), considerando che la maggior parte di tali prodotti vengono usati nell'alimentazione umana.
- d) Determinazione del TCDD in 400 campioni per la valutazione della contaminazione e della efficienza di decontaminazione degli opifici, attrezzature industriali ecc. Queste indagini si sono rilevate estremamente difficoltose per la complessità dei substrati su cui si operava (cera, grassi, lubrificanti vari misti a resine sintetiche e naturali, vernici, smalti).
- e) n. 2.225 analisi per l'attuazione del piano di sorveglianza sullo stato di contaminazione delle scuole dei comuni di Seveso, Cesano Maderno, Desio, Barlassina, Meda, Seregno, Bovisio Masciago, Varedo e Nova Milanese.
- f) Determinazione del TCDD in n. 114 campioni di acque potabili.

Considerando la particolare esigenza igienico-sanitaria si è curato in modo particolare di raggiungere limiti di rilevabilità e stremamente bassi (0,5-0,1 ug/l).

- g) Fanghi ed acque superficiali provenienti dai fiumi: Seveso, Certosa e depuratore di Varedo: n. 258 campioni

L'elevato contenuto di contaminanti di varia natura presenti nei corsi d'acqua e nel depuratore ove confluiscono acque sia domestiche che industriali, ha richiesto una complessa serie di purificazioni per l'eliminazione degli interferenti vari.

- h) Prodotti vari tra cui sostanze provenienti dalla ditta Icomesa: n. 110 campioni.

La natura dei prodotti ha talora costretto gli operatori a rinunciare alla valutazione del contaminante per le difficoltà analitiche riscontrate.

- i) Materiale biologico: n. 250 campioni.

Per questo materiale (fegato, carne, latte, miele) è stato necessario ricorrere a tecniche di purificazione multiple e molto sofisticate considerando sia la complessità dei substrati che i limiti di rilevabilità richiesti; infatti per alcuni prodotti (latte e carne) è necessario valutare concentrazioni di qualche parte per trilione per poter sciogliere riserve circa la commestibilità degli animali allevati nelle zone di rispetto e limitrofe). I controlli analitici vengono richiesti dalle Autorità Sanitarie locali prima dell'immissione al consumo di tali prodotti e saranno, come si prevede, inseriti nella normale routine.

Analoghe richieste sono state avanzate per il controllo delle verdure poste in vendita nel comune di Desio allo scopo di controllare se vengono rispettate le ordinanze di divieto di vendita e consumo degli ortofrutticoli prodotti nell'area dei comuni interessati alla contaminazione.

1) In seguito alla firma della convenzione Givaudan-Regione per la bonifica delle case della zona A₆ e A₇ il reparto è stato interessato s.a alle analisi prima e dopo bonifica che alla conduzione dei prelievi unitamente ai vigili sanitari provinciali. Sono stati effettuati n. 1.728 controlli relativi a tutte le abitazioni bonificate.

Le indagini analitiche si sono presentate particolarmente difficili e delicate in considerazione della complessità dei substrati.

Al fine di apportare ulteriori contributi all'affinamento delle metodiche analitiche sono state integrate le tecniche di separazione cromatografica per l'analisi in frammentometria di massa utilizzando colonne capillari ad alta risoluzione.

Tale tecnica contribuisce ad eliminare il più possibile eventuali interferenze incrementando la certezza analitica.

Si riporta infine nella tabella allegata la sintesi numerica delle analisi effettuate dal 23 luglio 1976 al 31/12/1977.

TABELLA

SINTESI NUMERICA DEI CAMPIONI ANALIZZATI DAL 23/7/1976
AL 31/12/1977 PER IL DOSAGGIO E LA RICERCA DEL TCDD.-

<u>TIPO</u>	<u>NUMERO</u>
Terreni	4.681
Vegetali (ortaggi, frutta, foraggi)	1.100
Interni (industrie, attrezzature industr.)	400
Interni plessi scolastici	2.250
Verifica operazioni bonifica abitazioni zone A6-A7	1.728
Acque potabili	114
Acque superficiali e fanghi	258
Materiale biologico	250
Prodotti vari	110
Verifiche periodiche eventuale contaminazione del L.P.I.P., con particolare riferimento al laboratorio TCDD	<u>210</u>
TOTALE	11.091

ATTIVITA' DEL LABORATORIO TCDD PER MESSA A PUNTO METODI
E VERIFICHE ANALITICHE PROVE DI RECUPERO.-
dal 23/7/1976 al 31/12/1977

	<u>NUMERO</u>
Messa a punto e verifica metodi	510
Sperimentazioni su vegetali e terreni colti vati	405
Sperimentazioni su probabile direttrice di ricaduta TCDD	84
Controlli probabile percolazione TCDD	132

ATTIVITA' SPETTROMETRI DI MASSA DEL L.P.I.P.

	<u>NUMERO</u>
Controlli su colonne capillari	240
Campioni analizzati GM L.P.I.P.	3.080

2 - Organizzazione del laboratorio di analisi

Il numero elevato di campioni da analizzare, la complessità dei procedimenti analitici, e soprattutto la tossicità del prodotto ha posto sin dall'inizio delle indagini una serie di problemi organizzati vi di non facile soluzione.

Anzitutto dopo la prima fase di interventi di emergenza è stato organizzato un laboratorio ad hoc sufficientemente isolato dal restante reparto con una struttura pressocchè autonoma.

Tale esigenza si è manifestata soprattutto per questioni di sicurezza del personale e per consentire di disporre con la massima agilità di tutto il materiale necessario per le analisi.

Il laboratorio si articola nei seguenti settori:

a) Magazzino per lo stoccaggio della vetreria, reagenti, solventi.

Il magazzino è fornito di materiale sufficiente per effettuare circa 250 analisi la settimana con una riserva di materiale per 3 mesi di lavoro.

A titolo di esempio si riportano qui le necessità giornaliere:

- 40-45 beute o vasetti di vetro con tappo a smeriglio
- 40-45 palloni da 1000 cc
- 120-150 colonne cromatografiche
- 80-100 beutine di capacità variabile da 50 a 250 ml
- 80-100 pipette Pasteur
- 40-50 litri di miscela esano-acetone (4:1)
- 5 litri circa di etere di petrolio
- 2 litri rispettivamente di cloruro di metilene e tetracloruro di carbonio
- 500 grammi circa ciascuno di celite, fluorisil, allumina, gel di silice
- altri reattivi in quantità variabile a seconda delle esigenze particolari delle analisi
- solventi quali acetone e tricloroetilene per il lavaggio accurato della vetreria recuperabile.

Il magazzino occupa un'area di circa 150 mq.

b) Lavanderia autonoma con lavatrice automatica mediante tensioattivi biodegradabili.

La vetreria recuperabile e quella nuova viene qui lavata accuratamente prima con solventi, quindi in lavatrice ed infine ancora con solventi. Viene quindi custodita in appositi contenitori. Nella lavanderia vengono inoltre lavati accuratamente e giornalmente tutti gli attrezzi necessari per i prelievi del terreno (ca rotieri, palette, estrusori, ecc.).

c) Laboratorio per la preparazione dei campioni.

Il laboratorio è munito di 2 locali filtro-spogliatoi ove il personale indossa ogni giorno gli abiti di lavoro in dotazione. In particolare vi è da rilevare che durante le operazioni di preparazione dei campioni vengono indossati camici a perdere, maschere di protezione, guanti chirurgici e quanto altro necessario alla protezione dei tecnici.

I laboratori di preparazione e purificazione sono costituiti da 2 locali, uno per l'estrazione dei campioni a più alta contaminazione, l'altro per campioni a bassa contaminazione.

Sono muniti di cappe aspiranti ad alta efficienza, inoltre vi è un sistema di aspirazione globale per rinnovo dell'aria ambiente. Tale complesso di aspirazione consente di contenere i livelli di concentrazione ambientale dei solventi usati a valori notevolmente inferiori a TVL prescritti per gli ambienti di lavoro.

Severe norme regolano la conduzione delle analisi ed il comportamento dei lavoratori durante l'orario di lavoro, ciò allo scopo di tutelare la salute degli stessi e per evitare qualunque pericolo di inquinamento reciproco dei campioni.

Tali norme sono qui di seguito riportate:

A) Norme di comportamento per il personale del L.P.I.P. di Milano addetto alle analisi del TCDD su materiale proveniente dalle zone inquinate.

- I campioni da sottoporre ad analisi sia di terreno che di altro genere dovranno essere trasportati entro un sacco a tenuta (in plastica) che, subito all'esterno della zona filtro, dovrà essere posto in un recipiente metallico, foderato di plastica facilmente estraibile e cambiabile, fornito di coperchio.
Solo così i campioni potranno essere caricati sull'automezzo per essere trasportati in laboratorio.
Un recipiente metallico analogo dovrà essere utilizzato per il ritrasporto in zona "A" del materiale di scarto del Laboratorio: in questo caso il recipiente si fermerà all'esterno della zona filtro che verrà attraversata solo dal sacco a tenuta (in plastica) con il suo contenuto.
- Tutti i processi di estrazione del TCDD dovranno essere condotti nei 2 laboratori siti al secondo piano di via Juvara 22. In ognuno dei due laboratori sarà eseguito tutto il ciclo completo di estrazione: il prodotto finale del lavoro svolto in ognuno dei 2 laboratori sarà così pronto per l'analisi mediante frammentometria di massa.
- Durante la fase iniziale del processo di estrazione (rovesciamento del campione in beuta) sarà necessario proteggere i lavoratori con maschera a filtro di carbone. Una volta iniziata così la fase di lavoro con materiale in soluzione (solventi) sarà sufficiente indossare solo guanti di gomma. Per quanto possibile, ed almeno quando si utilizzano quantitativi di solventi importanti, l'operazione dovrà essere svolta sotto cappa e questa abbassata sino a coprire il volto dell'operatore.

- Gli operatori saranno forniti di zoccoli, pantaloni e maglietta e quindi indosseranno un camice a perdere.

Gli operatori avranno a disposizione 2 spogliatoi sullo stesso piano comunicanti direttamente con i laboratori di analisi. Ogni operatore disporrà di un doppio armadietto in modo che gli indumenti, non a perdere, usati sul lavoro siano separati dagli abiti propri.

Ciascun spogliatoio comunicherà inoltre con locale fornito di lavandino e doccia per le necessarie operazioni di pulizia personale.

- Gli operatori non potranno frequentare le mense o altri locali comuni con altri lavoratori del L.P.I.P. con gli abiti di lavoro ma solo dopo essersi cambiati, indossando gli abiti propri.

- I laboratori e tutti gli altri servizi collegati (spogliatoio, lavaggio vetreria, magazzino materiale consumo, ecc.) saranno ubicati in un unico settore con il quale esista immediata comunicazione, distinto dagli altri reparti.

Nei reparti di lavoro potranno avere accesso unicamente gli addetti al settore, protetti con il vestiario prescritto.

B) Norme generali di preparazione dei campioni e del materiale per le analisi.

Il materiale impiegato, i reattivi, le apparecchiature e gli ambienti di lavoro durante le varie fasi delle analisi sono controllati scrupolosamente, come descritto di seguito, onde evitare eventuali fenomeni di contaminazione.

Durante le fasi di preparazione dei campioni nel laboratorio ad hoc non dovranno essere preparati o introdotti campioni di altra provenienza o natura.

1 - Preparazione del materiale per il prelievo dei campioni mediante tamponi da superfici lisce, levigate e difficilmente assorbenti.

I vasetti di vetro da circa 500 ml vengono accuratamente lavati e risciacquati in lavavetri automatica operante, durante il lavaggio con detergente, a 95°C circa.

Dopo asciugatura si procede ad un accurato lavaggio manuale con acetone (2 volte con solvente puro).

Il cotone da utilizzare per il prelievo viene accuratamente sgrassato mediante estrazione in continuo a caldo con acetone (8-10 h). Il cotone sgrassato viene, di volta in volta, controllato per la verifica dell'efficienza della purificazione. Viene quindi suddiviso in tamponcini di circa 5 grammi e posto in buste di politene chiuse.

Tutto il materiale con cui si opera (pinze, forbici, ecc.) viene accuratamente pulito con solvente.

I vasetti pronti vengono introdotti in apposite scatole chiuse con nastro adesivo.

2 - Prelievo e preparazione dei campioni di terreno.

a) Preparazione dei carotieri

I prelievi vengono eseguiti con carotieri accuratamente puliti in laboratorio, il loro lavaggio viene compiuto con acqua e detersivo, strofinando con adatto scovolino, per favorire l'asportazione di eventuali tracce di terriccio aderente alle pareti.

Dopo abbondante risciacquo con acqua, si lasciano scolare all'aria e quindi si lavano accuratamente con solvente, secondo il procedimento in uso per la vetreria.

Identico procedimento viene impiegato per gli estrusori in acciaio delle carote.

I carotieri con i relativi estrusori vengono posti in un contenitore di materiale plastico ed affidati ai vigili sanitari per i prelievi.

b) Istruzioni per il prelievo dei campioni.

Per ogni punto di prelievo deve essere utilizzato un diverso carotiere, come da istruzioni date fin dall'aprile '77. Lo stesso dicasi per l'estrusore che dovrà essere cambiato di volta in volta. Le singole carote estruse, secondo il procedimento finora in uso, vengono poste in sacchetti di politene (per alimenti), accuratamente siglati, chiusi, posti in altro sacco di plastica e quindi in contenitore metallico per il trasporto.

I carotieri e gli estrusori usati vengono posti in sacchi di plastica separati e riportati in laboratorio per la debita pulizia.

3 - Istruzioni per la preparazione dei campioni da sottoporre ad analisi.

All'arrivo in Laboratorio i campioni devono essere controllati per la verifica della corrispondenza con quanto riportato sui verbali di prelievo, quindi registrati.

All'inizio delle operazioni analitiche, si prende nota del campione delle singole serie. Essi vanno suddivisi in gruppi presumibilmente omogenei per contenuto di TCDD.

L'operazione di travaso del campione nella beuta o vasetto nuovo, viene eseguita isolatamente per ciascun campione, a sportando ed eliminando ogni volta la carta da filtro posta sul banco. Il successivo procedimento di estrazione verrà effettuato in serie di circa 10 campioni.

Le analisi verranno condotte normalmente secondo i metodi

standard approvati dalla Commissione Analitica Regionale. Il personale addetto alle analisi annota ogni volta eventuali osservazioni sull'andamento della preparazione dei campioni e l'eventuale stato dei campioni stessi.

3.1. - Reattivi

Vengono controllati per ogni singola partita e periodicamente durante le operazioni analitiche: non devono presentare interferenze, ai limiti di rilevabilità strumentale, nella misura frammentografica alle masse 320-322-324.

3.2. - Vetreteria

Prima dell'uso tutta la vetreria viene accuratamente lavata con detergente e con solvente.

Su pezzi prelevati a caso vengono effettuati controlli periodici. Le colonne cromatografiche utilizzate per il sistema di purificazione multistrato vengono eliminate ad ogni uso.

La rimanente vetreria viene accuratamente rilavata con detergente e solvente (acetone e trielina 2 volte per pezzo e con ciascun solvente). Anche su questa vetreria vengono effettuati controlli periodici. La vetreria utilizzata per tutte le analisi, ove si richiedono valutazioni al limite di rilevabilità, viene tenuta a parte ed utilizzata solo a questo scopo.

3.3. - Evaporatori rotanti

Vengono lavati accuratamente con esano ad ogni operazione di evaporazione degli estratti.

3.4.- Banchi di lavoro

Giornalmente i piani di lavoro delle cappe e dei banchi vengono puliti e ricoperti con carta da filtro da sostituire giornalmente. Settimanalmente in tutto l'ambiente di lavoro viene effettuata una pulizia integrale.

3.5.- Preparazione dei campioni da purificare per l'analisi frammentometrica

I campioni vengono analizzati a serie, ciascuna costituita da 24 campioni in cui viene inserito 1 bianco, 1 standard, incogniti per gli operatori.

3.6.- Dosaggio mediante frammentometria

Le apparecchiature devono avere la massima efficienza e rispettare i limiti di rilevabilità riportati nel documento della Commissione Analitica Regionale.

3.7.- Campioni per spettrometri di massa

I campioni da trasmettere agli spettrometri di massa devono essere divisi a gruppi omogenei (es. non frazionare i campioni di una stessa scuola o di una determinata area, seguire la cronologia di prelevamento dei campioni, ecc.).

I campioni purificati vengono con sollecitudine trasmessi ai laboratori di spettrometria di massa che provvedono alle analisi. Sui campioni trasmessi ai laboratori strumentali verrà effettuato il riciclo del 5-10% per la verifica di qualità, secondo quanto stabilito nel protocollo della Commissione Analitica Regionale.

d) Laboratorio di spettrometria di massa.

Il laboratorio è munito di due spettrometri GC-MS di cui uno utilizzato solo come frammentografo per le indagini routinarie, l'altro corredato di sistema gascromatografico su cui è montata una colonna capillare ad alta efficienza separativa e di sistema di rilevazione computerizzato.

Quest'ultimo sistema viene utilizzato per indagini particolari e, data l'alta efficienza di separazione della colonna gascromatografica, per valutare l'eventuale presenza nei campioni di sostanze interferenti la misura del TCDD.

Tra i vari spettrometri utilizzati per le indagini sulla contaminazione da TCDD (Istituto Superiore di Sanità, Istituto di Farmacologia e Istituto Mario Negri) è l'unico, allo stato attuale, in grado di effettuare i surriferiti controlli di interferenze.

e) Organizzazione per la gestione dei dati.

I campioni che pervengono al Laboratorio vengono registrati con un sistema di classificazione in funzione della natura del prodotto e della provenienza.

Vengono riportate inoltre le indicazioni relative ai laboratori a cui vengono affidate le analisi frammentometriche ed i risultati finali.

A cura del "Centro elaborazione dati" dello stesso L.P.I.P. di Milano, è stato completato un programma di gestione dei dati al calcolatore (3)

Sarà così possibile creare una banca dei dati ed ottenerne una sintesi in tabelle che comprendano valori omogenei (quali ad es. tutti i valori delle scuole suddivisi per comune e data di prelievo, tutti i valori della concentrazione del contaminante sul terreno e vegetali e relativa evoluzione nel tempo in funzione o della decon

taminazione o del decadimento.

In pratica è possibile ottenere tabelle sinottiche secondo tre raggruppamenti fondamentali: comune di provenienza, tipo di campione, settore di provenienza.

In un secondo tempo, introducendo le coordinate di ciascun prelievo si potranno ottenere distribuzioni più precise nonchè mappe o linee di isoconcentrazione.

Parimenti sarà possibile eseguire statistiche avanzate su tutti i dati o parte di essi.

Il laboratorio TCDD così organizzato con una gestione integrata nel contesto del reparto chimico opera con 13 tecnici a tempo pieno e 4 a part-time, ed occupa una superficie di circa 300 mq + 150 mq di magazzino.

3 - Studi in corso ed indagini programmate al fine della realizzazione del progetto di sorveglianza delle zone inquinate da TCDD, elaborato dalla Regione Lombardia.

Le indagini analitiche routinarie vengono costantemente integrate da una attività di ricerca tendente:

- a) al miglioramento della metodica analitica e sviluppo di nuovi metodi da applicarsi ai vari settori di indagini (acqua, aria, suolo, vegetazione ecc.)
- b) alla valutazione ed interpretazione dei dati per una migliore comprensione dell'evoluzione del fenomeno della contaminazione.

Tale attività si può riassumere nei seguenti punti:

- 1a) eliminazione di interferenze analitiche dovute a componenti noti (PCB in concentrazione 5000 volte superiore al TCDD, grassi, idrocarburi) ed incogniti: si sono ottenuti buoni risultati modificando la precolonna, inserendo in testa alla colonna di allumi una strato di fluorisil opportunamente attivato ed utilizzando un più selettivo sistema eluente. Con tale procedura si è riusciti ad ottenere una più efficace purificazione degli estratti e a ridurre i tempi dell'analisi mediante frammentometria di massa; inoltre si è riusciti ad ottenere un aumento della sensibilità del metodo. Infatti per il terreno si sono raggiunti limiti di rilevabilità del TCDD inferiori a $- 0,075 \text{ ug/m}^2$ (4).
- 2a) Allo scopo di avere una maggiore specificità di misura e per eliminare sostanze interferenti non separabili da TCDD mediante colonna gascromatografica impaccata, è stata applicata al 2° spettrometro di massa in dotazione al I.P.I.P. una colonna capillare ad alta risoluzione, ciò ha consentito di risolvere alcuni dubbi sulla identità del contaminante riscontrato senza dover ricorrere a laboratori esterni.

- 3a) E' stata completata la messa a punto di un metodo di dosaggio del TCDD nelle acque potabili a livelli di 10^{-11} - 10^{-12} g/l. Tali limiti sono stati raggiunti mediante un sistema di concentrazione per assorbimento su resine macroreticolari, il metodo è di estrema semplicità e la preconcentrazione può essere effettuata direttamente all'erogazione ovviando così il trasporto di alti volumi di acqua (5).
- 4a) E' in corso la messa a punto di un metodo per la valutazione della eventuale presenza di TCDD allo stato gassoso nelle aree più contaminate. Tale metodo, basato sempre sulla preconcentrazione su resine macroreticolari dovrebbe consentire la determinazione del contaminante a livelli di 5×10^{-12} - 5×10^{-13} g/m³.
- 5a) E' stata avviata in collaborazione con l'Istituto Superiore di Sanità una indagine per la valutazione della TCDD nelle polveri sospese e sedimentabili delle zone "A" e "B". Cio' al fine di valutare la diffusione del contaminante mediante trasporto aereo con pulviscolo.
- 6a) E' stata completata un'indagine preliminare per la valutazione dell'assorbimento del TCDD mediante l'apparato radicale di verdure coltivate in zona "A" (rape, verze, carote, sedano, coste) Tale indagine ha messo in evidenza che la quasi totalità dei vegetali presi in considerazione presenta un marcato assorbimento del contaminante mediante l'apparato radicale.
E' in corso uno studio più approfondito in collaborazione con l'Istituto di Chimica Agraria dell'Università di Milano.

7a) Si sta mettendo a punto un metodo per il dosaggio del TCDD nei fumi di un eventuale inceneritore per la distruzione del contaminante. E' in fase di realizzazione un sistema pilota simulante le condizioni di prelievo dei fumi.

Lo studio sarà particolarmente utile anche per la verifica della validità dell'affermazione fatta dai ricercatori olandesi Olie, Vermeulen e Hutzinger: "Che dagli inceneritori di rifiuti urbani si sviluppano tracce di clorodibenzodiossine e clorodibenzofurani".

1b) E' stato completato lo studio per la valutazione della quantità di TCDD presente nella zona "A" di Seveso sulla base dei dati di analisi finora acquisiti (6).

2b) E' stato elaborato uno studio per la valutazione del trasporto e dell'area di impatto prevalente del TCDD fuoriuscito il 10/7/1976 dall'Icimesa.

Tale studio basato su valutazioni meteorologiche e sui dati relativi agli accertamenti analitici ha evidenziato la validità della mappa della contaminazione tracciata ed accettata dalle Autorità Sanitarie Regionali per i provvedimenti sanitari adottati (7).

3b) E' stato concluso lo studio preliminare per la valutazione della diffusione verticale del contaminante tendente ad evidenziare la lentissima percolazione con le piogge (8).

Lo studio allo stato attuale ha messo in evidenza che il trasporto verticale ha un andamento esponenziale decrescente e pertanto il pericolo di una contaminazione della falda è quan-

to mai remoto, a meno di una diretta percolazione attraverso sistemi perdenti in diretto contatto con lo strato permeabile. La valutazione della possibilità di penetrazione del contaminante in falda è stata integrata da uno studio morfologico della zona interessata alla contaminazione, con particolare riferimento alla zona "A".

Le caratteristiche geomorfologiche individuate in tale area evidenziano l'estrema improbabilità di una penetrazione del contaminante in falda (9).

Sta infine per essere definito un piano per l'attuazione su basi ridotte, almeno per il momento e con l'attuale potenzialità del Laboratorio, del progetto di sorveglianza delle zone inquinate da TCDD. Con tale piano si intendono effettuare i controlli analitici programmati ai punti: 19.3.2/1-2-3-5-6-7a-8 del Programma Regionale n. 1 previsto con Legge 17/1/1977 n. 2.

Le analisi previste sono così distribuite:

	<u>n. campioni</u>
SUOLO (controllo della diffusione in profondità del contaminante):	150-180
ORGANISMI IPOGEI (lombricchi):	20
ORGANISMI EPIGEI (vegetazione):	400-450
ARIA (polveri sospese eventuale contaminante allo stato gassoso):	100
ACQUE SUPERFICIALI E SEDIMENTI (T. Seveso, T. Certesa, Lambro settentrionale, Lambro meridionale, Vettabia, Redefossi):	160
POZZI PERDENTI E CAVE:	100-120
ACQUE POTABILI:	60
<hr/>	
TOTALE CAMPIONI ANNUI PER PROGETTO DI SORVEGLIANZA:	n. 1000-1100

4 Sperimentazione preliminare di laboratorio
su alcune proposte di decontaminazione.

L'attività del Reparto Chimico del L.P.I.P. di Milano non si è limitata ad affrontare i problemi analitici ma è stata indirizzata alla sperimentazione di Laboratorio di alcune proposte di decontaminazione sia delle abitazioni che del terreno.

Sono state pertanto valutate alcune proposte del prof. Botré dell'Università di Roma, del prof. Canonica dell'Università di Milano, del prof. Liberti dell'Università di Roma, di ricercatori del L.P.I.P. di Pisa e di altri ricercatori con i risultati qui di seguito riportati:

- a - il metodo di decontaminazione delle abitazioni per solubilizzazione del contaminante proposto dal prof. Botré non sembra valido in quanto la solubilità del TCDD nella soluzione allo 0,05% di cetilpirilammoniocloruro è estremamente bassa, pertanto un lavaggio delle pareti contaminate con tale detergente si esplicherebbe prevalentemente con azione meccanica ma non solubilizzante.
- b - Il metodo di decontaminazione per trattamento fumigante con formaldeide proposto dal prof. Canonica, anche in ambiente acido per vapori di HCL si è dimostrato inefficace.
- c - Il metodo di irradiazione mediante UV in presenza di donatori di idrogeno proposto dal prof. Liberti, per la decontaminazione degli interni delle abitazioni, ha dato qualche risultato positivo che andrebbe ulteriormente approfondito, tuttavia si ritiene che non sia migliore o più pratico dei metodi di pulizia meccanica o di lavaggio con solventi o detergenti adottati dalla Commissione Bonifica per la decontaminazione delle scuole, abitazioni della zona A₆ e A₇ e degli opifici industriali.

-
- d - Il metodo di lavaggio del terreno proposto dai ricercatori del I.P.I.P. di Pisa con solventi clorurati o con miscele di idrocarburi ha dato buoni risultati di laboratorio e si ritiene che sia valido per una sperimentazione su impianto pilota.
- e - Il metodo di strippaggio del contaminante dal terreno in corrente di vapore ha messo in evidenza che a 100°C si ha una asportazione di quantità variabili dal 20 al 70% a seconda del tempo di strippaggio, della concentrazione sul terreno, del tipo dello stesso e del volume di condensato. Prove preliminari hanno dimostrato un ottimo assorbimento su carbone del TCDD strippato in corrente di vapore. Si ritiene che il metodo sia da approfondire mediante impianto pilota, utilizzando vapore surriscaldato, e tentando l'assorbimento su carbone direttamente dal vapore fluente.

5 Organizzazione e gestione delle Stazioni Filtro

La conduzione delle stazioni filtro, installate presso il campo sportivo di Seveso per accedere alla bonifica delle zone contaminate dalla diossina, ha notevolmente impegnato, soprattutto fino ai primi mesi del 1977, i settori di igiene industriale ed inquinamento atmosferico.

Infatti, fino alla fine del marzo 1977, i dipendenti dei suddetti settori dovevano, a turno, provvedere:

- a - alla conduzione delle stazioni filtro, risolvendo tutti i problemi logistici inerenti alla distribuzione e registrazione dei vari materiali ed indumenti che si dovevano dare ad ogni singolo addetto alla bonifica,
- b - al mantenimento sanitario delle strutture (docce, locali di vestizione e svestizione, ecc.),
- c - a far rispettare le norme di igiene e di sicurezza che erano state emanate.

Lavoro estremamente impegnativo e di notevole responsabilità se si tiene conto dell'ambiente particolare in cui si doveva operare, della soluzione di problemi nuovi ogni giorno e del numero di presenze giornaliere, con punte di oltre 350 addetti alla bonifica.

Dal 1° aprile 1977 il personale dei settori igiene industriale ed inquinamento atmosferico sono stati sostituiti da personale stabilimento impiegato: n. 10 unità (ALLEGATO n. 11).

RIFERIMENTI

- 1) GUALDI R., TEBALDI G.- Determinazione dell'area di ricaduta tramite meto
di matematici - Questo fascicolo pag. 593.
- 2) COLLI G., GRASSI P., LUCIANI L., INVERNIZZI G., IEMMA A., GORNI A., DI DO
MENICO A., TANCIONI P., BONETTA A.- Dosaggio della 2,3,7,8-tetraclorodi-
benzo-p-diossina in campioni di varia natura - Questo fascicolo pag. 449.
- 3) GUALDI R., FUSI D.- Procedura per la gestione meccanografica delle anali
si sul TCDD - Questo fascicolo pag. 632.
- 4) CAVALLARO A., COLLI G., GORNI A., IEMMA A., INVERNIZZI G., LUCIANI L. -
Tecniche di purificazione per la determinazione della 2,3,7,8-tetracloro
dibenzo-p-diossina (TCDD) al livello di parti per trilione; approfondi-
mento del metodo per la eliminazione di possibili interferenze dovute ad
elevate quantità di PCB_s e di alcuni pesticidi clorurati - Questo fasci-
colo pag. 542.
- 5) CAVALLARO A., COLLI G., IEMMA A., INVERNIZZI G., LUCIANI L., GORNI A. -
Determinazione della 2,3,7,8-tetraclorodibenzo-p-diossina (TCDD) nelle
acque potabili a livelli di 10^{-12} g/l - Questo fascicolo pag. 472.
- 6) TEBALDI G., GUALDI R., COLLI G.- Indagine sulla distribuzione del TCDD
nella zona A di Seveso - Questo fascicolo pag. 649.
- 7) CAVALLARO A., TEBALDI G., GUALDI R., COLLI G.- Analisi mediante conside
razioni meteorologiche e fisiche del trasporto e della deposizione
al suolo del TCDD fuoriuscito il 10/7/1976 dalla ditta ICMESA - Questo
fascicolo pag. 570.
- 8) CAVALLARO A., TEBALDI G., DE FELICE G., COLLI G., GUALDI R.- Indagine
sperimentale sulla penetrazione di TCDD nella zona A di Seveso - Questo
fascicolo pag. 489.
- 9) DE FELICE G.V.- Considerazioni geomorfologiche, geologiche e idrogeolo-
giche sulle zone interessate dalla contaminazione da TCDD, con partico-
lare riferimento alla zona A - Questo fascicolo pag. 604.
- 10) REBUZZINI G.- Istituzione e gestione di stazioni filtro per le zone con
taminata da TCDD - Questo fascicolo pag. 558.

Giovanni Colli, Pierinò Grassi, Lairetta Luciani, Gianni Invernizzi, Antonia Iemma, Alfredo Gorni, Alessandro Di Domenico *) Patrizia Tancioni *) e Attilio Bonetta *)

DOSAGGIO DELLA 2,3,7,8-TETRACLORODIBENZO-p-DIOSSINA
IN CAMPIONI DI VARIA NATURA

Metodo di analisi adottato dalla Commissione Analitica Regionale nominata per i problemi conseguenti alla contaminazione da TCDD nell'area di Seveso

Riassunto. Viene descritto il metodo analitico per la determinazione del 2,3,7,8-tetraclorodibenzo-p-diossina (TCDD) in campioni contaminati provenienti dall'area di Seveso.

Viene presentata una appropriata procedura di purificazione dei campioni con opportune variazioni a seconda della natura del substrato.

L'abbinamento gascromatografia con frammentometria di massa consente una alta sensibilità e specificità nella determinazione di tracce del contaminante (p.p.t.).

I limiti di rilevabilità oscillano tra 2 e 10 p.p.t. per il suolo agricolo; tra 20 e 50 p.p.t. per i vegetali e tra 1 e 10 g/m² per i "wipe tests" con cotone su superfici non assorbenti di varia natura.

*) Istituto Superiore di Sanità - v.le Regina Elena 299 - Roma

1) A.1 - DOSAGGIO DELLA 2,3,7,8-TETRACLORODIBENZO-p-DIOSSINA

Integrazione ed aggiornamento del metodo analitico riportato nella relazione del 6/9/1976 relativa alla nuova mappatura della zona B.

A.2 - Estrazione del campione

Una quantità pesata di campione (terra, vegetali, tamponi, ecc.) (nota 1) viene trasferita in beuta o in flacone, di opportuno volume e muniti di tappo a smeriglio. Si effettua una prima estrazione dibattendo per 5' con 400 ml di miscela esano-acetone, 4:1 in volume, e successivamente si procede ad altre due estrazioni con 300 ml ciascuna della stessa miscela.

Nel caso dei tamponi vengono normalmente impiegate quantità di solvente pari a 2/3 di quelle riportate.

Si decanta e si filtra dopo ogni operazione, le tre frazioni estratte vengono riunite e concentrate quasi a secchezza in evaporatore rotante a non più di 40°C.

Il campione viene purificato come descritto in A.3

A.3 - Purificazione su colonna cromatografica multistrato

Il residuo proveniente dall'operazione precedente viene ripreso con 10 porzioni da 5 ml ciascuna di etere di petrolio 40°-60° dopo aggiunta di una piccola quantità di Na_2SO_4 anidro (nota 2).

Ogni porzione viene eluita su una stessa colonna cromatografica preventivamente lavata con etere di petrolio e preparata nel seguente modo: in una colonna in vetro - d.i. 20 mm, l. 200 mm - chiusa all'estremità inferiore con un batuffolo di lana di quarzo, si introducono nell'ordine e a secco: Na_2SO_4 anidro, 0.5 cm; gel di silice Fisher, 60-200 mesh, non attivato, 1.5 cm; miscela 9:1 in peso di Na_2SO_4 con NaHCO_3 , 1.5 cm; miscela di celite e H_2SO_4 , 8.0 cm (nota 3); Na_2SO_4 anidro, 1.5 cm.

Si eluisce ogni porzione da 5 ml fino a raccogliere 50 ml di eluato in beuta da 100 ml. L'eluato viene portato a piccolo volume come è scritto al paragrafo A.2

A.4 - Purificazione mediante acetonitrile

Il residuo proveniente da A.3 viene ripreso con tre porzioni da 5 ml di etere di petrolio 40°-60°, successivamente raccolte in imbuto separatore.

I 15 ml finali vengono estratti dibattendo per 1' con tre porzioni successive da 30 ml ciascuna di acetonitrile saturo di etere di petrolio, per allontanare frazioni grasse, cere ed eventuali paraffine. Le porzioni di acetonitrile vengono riunite in un altro imbuto separatore, lavate con 10 ml di etere di petrolio, separate da quest'ultimo, trasferite in beuta da 100 ml, ed evaporate a secchezza, come descritto in A.2, per allontanare completamente l'acetonitrile. La purificazione mediante acetonitrile, descritta in questo paragrafo, può essere omessa se i campioni risultano esenti dalle sostanze interferenti summenzionate; l'osservazione diretta fornisce, spesso, sufficienti informazioni in tal senso.

In questo caso il campione proveniente dal passaggio A.3 viene direttamente sottoposto alla purificazione mediante allumina attivata (A.5)

A.5 - Purificazione mediante allumina attivata

Il residuo dell'operazione precedente viene ripreso con tre frazioni da 2 ml ciascuna di esano, eluite, in successione, su una colonna - d.i. 5 mm - contenente 1.2 g di allumina attivata a 130°C, per 12 h (attività 1, sec. Brockmann) (nota 4). Dopo aver trasferito i 6 ml sulla colonna, originariamente a secco, si procede ad una prima eluzione con 8 ml di una miscela di esano-cloruro di metilene 99:1 in volume; ed a una seconda con 7 ml di esano-cloruro di metilene 4:1

in volume. Il primo eluato, privo di TCDD, viene scartato, il secondo viene raccolto in beuta da 25 ml e portato a secco come descritto in A.4. Si diluisce a volume noto per la determinazione quantitativa e l'identificazione mediante gascromatografia abbinata a frammentografia di massa.

A.6 - Frammentografia di massa e gascromatografia

In questo paragrafo e nel successivo vengono riportati i criteri convenzionati tra i tecnici facenti capo alla Commissione Analitica per migliorare l'affidabilità e la riproducibilità delle misurazioni eseguite nei vari laboratori di gascromatografia e spettrometria di massa.

Codesti criteri hanno anche lo scopo di rendere compatibili i risultati ottenuti dai diversi operatori.

La determinazione frammentografica si basa sulla presenza nello spettro della TCDD di un gruppo di masse isotopiche ad alta intensità corrispondenti allo ione molecolare e dovute alla presenza di quattro atomi di cloro nella molecola.

Tali masse sono: 320, 322 e 324 u.m.a., nel rapporto teorico di: 77:100:49.

Si è potuto osservare ripetutamente che la massa $M/e = 322$ è quella che subisce il minore numero di interferenze; questo fatto, unitamente alla sua più elevata intensità, ne suggerisce l'impiego per la valutazione quantitativa della TCDD.

La TCDD viene, nella pratica quotidiana, identificata in base ai seguenti parametri:

- tempo di ritenzione gascromatografico,
- presenza di tre picchi isotopici corrispondenti alle masse caratteristiche menzionate, nel frammentogramma,
- intensità relativa di detti picchi.

Qualora fosse necessaria una maggiore risoluzione gascromatografica

con aumento dei limiti di sensibilità, possono essere impiegate colonne capillari.

A scopo esemplificativo si riportano le condizioni gascromatografiche impiegate in uno dei laboratori cointeressati:

- colonna in vetro d.i. 2 mm, l. 1.2 m
- fase stazionaria OV-17 al 3% su Chromosorb W HP, 100-120 mesh
- temperatura della colonna 240°C,
- temperatura del blocco d'introduzione 300°C
- gas di trasporto, elio ultrapuro, flusso ca. 30 ml/min.
- separatore molecolare a membrana, temperatura 240°C
- tempo di ritenzione della TCDD ca. 1,9 min.

A.7 - Criteri di normalizzazione dell'attività dei laboratori di gascromatografia e spettrometria di massa

- Dal verbale n. 17 della Commissione Analitica -

a - Per controllare l'accordo fra i risultati ottenuti dai quattro laboratori interessati, si faranno riciclare dei campioni corrispondenti al 10% del numero totale di campioni analizzati settimanalmente.

La cernita e la distribuzione di tali campioni ai singoli laboratori sono a carico del Laboratorio Provinciale di Igiene e Profilassi.

I campioni dovranno essere selezionati in modo da interessare un ampio intervallo di concentrazioni.

b - Si dovranno effettuare frequenti iniezioni di "standard" in modo che la quantità di TCDD nel campione, o nei campioni, e la quantità di TCDD nello "standard" siano dello stesso ordine di grandezza.

In particolare, tutti i campioni riferiti ad uno stesso "standard" e lo "standard" medesimo, dovranno essere registrati con attenuazioni ('gain') identiche del moltiplicatore d'elettroni e del registratore. Ne consegue che se il campione contiene quantità elevate di TCDD, esso deve essere opportunamente diluito, in modo che la quantità iniettata negli strumenti sia paragonabile a quella degli altri campioni.

c - Gli "standards", in concentrazioni da convenire, verranno distribuiti, su richiesta degli interessati, dal Laboratorio Provinciale di Igiene e Profilassi e dovranno tutti provenire da un'unica soluzione-madre a titolo noto (entro il 10% del dichiarato) e convenuto in precedenza.

d - Periodicamente i vari laboratori dovranno effettuare dei controlli sulla sensibilità di rivelazione degli strumenti a loro disposizione.

Si ammette che un segnale sia misurabile, con una incertezza del 50% sul valore misurato, quando il rapporto segnale-"fondo" è circa 2. In tal senso uno strumento non verrà considerato agibile se 200 pg di TCDD non daranno un segnale misurabile quando esplorati in frammentografia alle masse critiche 320 e 322.

e - Si consiglia di valutare lo stato di "invecchiamento" (linearità di risposta e sensibilità) del moltiplicatore d'elettroni, e di saggiare, ad attenuazione costante la risposta del moltiplicatore in funzione di quantità variabili di TCDD per stabilire il campo di linearità della medesima.

Si ammettono scarti massimi dalla linearità su ogni singolo punto di $\pm 10\%$.

NOTA 1 - Per i campioni di terra il peso è compreso tra 0,5 e 1,5 kg per i vegetali tra 50 e 200 g; per i tamponi si usano circa 10 g di cotone imbevuto di solvente.

NOTA 2 - Il residuo proveniente da A.2 può essere sottoposto ad una purificazione preliminare mediante parziale degradazione delle sostanze interferenti. L'estratto viene addizionato di piccole quantità di H_2SO_4 concentrato, per un volume totale di 5 ml. La miscela di H_2SO_4 ed estratto si agita vigorosamente ad ogni aggiunta d'acido

per permettere una decomposizione omogenea del materiale organico ed evitare la formazione di aggregati che potrebbero incorporare la diossina. Terminato il trattamento con H_2SO_4 , si aggiunge, mescolando, Na_2SO_4 anidro fino ad ottenere una miscela a consistenza semifluida; questa viene sottoposta ad estrazione, mediante rimescolamento e decantazione, con 15 porzioni da 10 ml ciascuna di etere di petrolio 40°-60°.

Si procede alla purificazione mediante colonna multistrato, raccogliendo in vetreria adeguata.

Questa variante è spesso utilizzata con esito favorevole nel laboratorio del prof. I. Canoni, presso l'Istituto Superiore di Sanità, Roma; essa risulta particolarmente utile quando la TCDD è accompagnata da emulsionanti e tensioattivi, come nel caso di campioni provenienti da sperimentazione microbiologica.

NOTA 3 - Si mescolano, in mortaio, 6 g di celite 545 con 3,7 ml di acido solforico concentrato.

NOTA 4 - Si impiega ossido neutro di alluminio Merck tipo 90, dopo l'eliminazione della frazione passante attraverso un setaccio da 170 mesh.

2) B.1 - COMMENTI SUL METODO ANALITICO DI DOSAGGIO DELLA
2,3,7,8-TETRACLORODIBENZO-p-DIOSSINA .

Da numerose prove effettuate nel corso delle indagini in relazione all'inquinamento da TCDD, si è potuto constatare che le efficienze di recupero del metodo analitico subiscono, a volte, inaspettate variazioni non sempre soddisfacentemente giustificabili in base alla presenza di sostanze interferenti o di substrati complessi. Al fine di definire l'attendibilità del metodo suddetto in termini statistici, si è eseguito un "controllo-qualità" nelle stesse condizioni operative normalmente impiegate per la preparazione e la determinazione quantitativa dei campioni: i risultati che seguono riflettono, dunque, situazioni operative reali, e non simulate; per chiarimento, si precisa:

- a - il numero di operatori utilizzato corrispondeva al numero di operatori mediamente applicati all'esecuzione del metodo in condizioni "routinarie",
- b - prodotti chimici e vetreria non erano differenti da quelli normalmente usati nella pratica quotidiana, e verificavano i requisiti di purezza e pulizia, rispettivamente, di regola adottati;
- c - la strumentazione per la valutazione quantitativa dei campioni era impiegata con gli accorgimenti descritti in A.6 e A.7;
- d - la medesima soluzione a titolo noto di TCDD serviva per le aggiunte ai vari materiali e le prove di recupero, e come "standard" di riferimento per le determinazioni frammentografiche.

Nelle tavole I (a) e (b) vengono riportati i recuperi medi per le combinazioni A.3 - A.5 e A.3 - A.4 - A.5; ciascuno dei due valori risente delle perdite dovute all'adsorbimento della TCDD su vetreria, come descritto in B.8 che incide due volte nel caso della seconda combinazione.

Se si effettuano le correzioni necessarie, i valori dei recuperi coincidono con buona approssimazione, con i valori dei recuperi di ogni singolo passaggio riportati nelle Tavole successive.

B,2 - Varie quantità di TCDD sono state aggiunte a supporti incontrati costantemente nella pratica "routinaria".

Nessuna precauzione è stata presa nella scelta di suddetti supporti, ad eccezione che essi potessero essere ritenuti esenti da TCDD preesistente; "bianchi" di controllo sono stati eseguiti a riguardo.

Le Tavole II (a) (b) non hanno bisogno di particolari chiarimenti: la Tavola II (c) mostra che il recupero medio è affetto da notevole incertezza.

La deviazione "standard" potrebbe essere diminuita selezionando i valori a disposizione, ma manca, tuttavia, un criterio per poter definire gli estremi della serie aberranti; del resto, l'esperienza dimostra che l'estrazione della TCDD dai vegetali può presentare notevoli difficoltà in certi casi (ad es. verza) più che in altri, e ciò a discapito della riproducibilità dei risultati.

In Tavola II (d) vengono riportati i recuperi medi corretti per le perdite introdotte dai passaggi di purificazione impiegati.

Occorre, infine, notare che la quantità di 400 ml di miscela esano-acetone viene, se necessario, aumentata in funzione dell'ingombro e delle proprietà adsorbenti del campione affinché non oltre il 6% della TCDD eventualmente presente rimanga nella frazione di solvente adsorbita dal substrato.

B,3 - Le prove di recupero relative al passaggio A,3 sono state eseguite ponendo sulla colonna 5 ml di etere di petrolio 40°-60° contenenti una microquantità nota di una soluzione "standard" di TCDD, e luendo come descritto in A,3, concentrando e passando direttamente alla valutazione frammentografica.

Dai risultati riportati in Tavola III si può assumere che il recupero è del 100%.

B.4 - Le prove di recupero relative al passaggio A.4 sono state eseguite addizionando microquantità note di una soluzione "standard" di TCDD a 15 ml di etere di petrolio 40°-60°, e seguendo il procedimento estrattivo descritto in A.4. Il residuo ottenuto dopo evaporazione era ripreso con iso-ottano e analizzato per via frammentografica.

Dalla Tavola IV si assume che il recupero sia del 91%.

B.5 - Le prove di recupero relative al passaggio A.5 sono state eseguite mescolando microquantità note di una soluzione "standard" di TCDD con 6 ml di esano ed operando come descritto.

Tutta la diossina inizialmente presente viene eluita quantitativamente dai 7 ml di miscela esano-cloruro di metilene 4:1 normalmente utilizzati, i quali vengono, successivamente, raccolti e portati a secco.

Si riprende con volume noto di iso-ottano per l'analisi mediante gas cromatografia e frammentografia di massa.

I dati della Tavola V definiscono un recupero del 100%.

Occorre sottolineare che i risultati ottenuti possono essere ritenuti validi solo a condizione che l'allumina venga utilizzata entro due ore dal momento dell'attivazione, essendo stata conservata in essiccatore a temperatura ambiente, dal termine del processo di attivazione al momento della sua utilizzazione.

Sensibili variazioni dell'efficienza di recupero intervengono per invecchiamenti incontrollati dopo attivazione.

B.6 e B.7 - I risultati presentati nelle Tavole VI e VII (a) e (b) sono esempi presi da periodici controlli eseguiti nel rispetto delle norme e dei suggerimenti riportati in A.6 e A.7. La strumentazione impiegata è di produzione Hewlett-Packard e si trova presso la sezione distaccata dell'Istituto Superiore di Sanità.

Si osserva quanto segue:

- a - la deviazione "standard" minima registrata è pari a $\pm 1.3\%$ (± 3.9),
- b - la deviazione "standard" massima registrata (per $M/e = 322$) è pari a $\pm 7.0\%$ (± 104.9),
- c - la quantità minima misurata è 40 pg che è pari a circa tre volte la quantità minima misurabile nelle condizioni strumentali impiegate e, in parte, descritte in A.6 (riferimento, $M/e=322$),
- d - poichè il rumore di "fondo" è relativamente modesto rispetto all'intensità del minimo segnale misurato, la deviazione "standard" risulta essere una funzione dell'accuratezza con cui avviene il prelievo del campione al momento dell'iniezione; per prelievi dell'ordine di 4-5 μ g la deviazione "standard" è circa $\pm 4\%$;
- e - per $M/e = 324$ la deviazione "standard" è, a parità di condizioni, maggiore per un più sensibile contributo del fondo,
- f - sia per $M/e = 322$ che per $M/e = 324$ la linearità di risposta è verificata per intervalli di quantità introdotte superiori ad una decade (da 40 a 500 pg).

B.8 Una delle operazioni che può essere fonte d'errore è il trasferimento mediante dissoluzione con solvente da un contenitore ad un altro: occorrono almeno tre porzioni di solvente da 2 ml ciascuna per ottenere il trasferimento del 96% della TCDD inizialmente presente nel primo contenitore (beuta da 100 ml) nelle condizioni di "routine" studiate.

I risultati ottenuti sono riportati nella Tavola VIII.

Il volume suggerito (6 ml totale) assicura una buona riproducibilità, anche se i tre casi estremi, scartati nella valutazione della media, dovrebbero effettivamente essere abnormi.

B.9 CONCLUSIONI

Dalle considerazioni precedenti e dalle Tavole I-VIII si può concludere che, prendendo come riferimento le deviazioni "standard" riportate, i risultati delle analisi dovrebbero essere accettabili con possibilità di scarti contenuti entro $\pm 15\%$ dal valore dato, con prevedibile riduzione dell'intervallo d'incertezza al diminuire dei passaggi di purificazione impiegati. Solo nel caso dei vegetali gli scarti possono raggiungere il $\pm 38\%$ sul valore medio ottenuto.

In Tavola IX vengono riassunte le considerazioni fino a qui fatte. Si è ritenuto inapplicabile il metodo della propagazione dell'errore.

Occorre osservare che la dispersione dei risultati risente fortemente del numero di operatori applicato all'esecuzione: ad es., la deviazione "standard" del $\pm 3\%$ (Tavola II (b)) è stata ottenuta nell'unico caso in cui un solo operatore aveva eseguito il procedimento; deviazioni di ca. $\pm 8\%$ possono essere attribuite all'intervento di un secondo esecutore, mentre in tutti gli altri casi sono stati impiegati almeno tre operatori.

Deve, infine, essere sottolineato il fatto che i risultati descritti non rappresentano necessariamente il limite ultimo dell'ottimizzazione operativa con la metodologia adottata, ma sono dovuti ad un compromesso tra la ricerca di affidabilità e la necessità di velocità d'esecuzione.

TAVOLA I (a)

Valori di recupero della TCDD dall'applicazione dei passaggi
di purificazione A.3 e A.5

Recupero %	Quantità iniziale (ug)	Recupero medio %
115	0,01	
111	0,01	
111	0,01	
107	0,01	
106	0,01	
104	0,01	
103	0,01	
101	0,1	
101	0,1	95.9 ± 11.9 (1)
94	0,1	
89	0,1	
87	0,1	
86	0,1	
84	0,5	
84	0,05	
82	0,1	
81	0,1	
80	0,1	

(1) = Deviazione "standard"

TAVOLA I (b)

Valori di recupero della TCDD dall'applicazione dei passaggi
di purificazione A.3, A.4 e A.5

Recupero %	Quantità iniziale (ug)	Recupero medio %
93	0,1	
85	0,1	
84	0,01	
78	0,1	76.4 ± 11.2
75	0,01	
72	0,1	
66	0,07	
58	0,5	

TAVOLA II (a)

Efficienza dell'estrazione di TCDD dal terreno, passaggi di purificazione A.3 e A.5

Recupero %	Quantità iniziale (ug)	Recupero medio %
101	0,01	
95	0,01	
91	0,01	
91	0,01	
88	0,1	88.4 ± 7.8
83	0,1	
80	0,01	
78	0,1	
38	0,01 (2)	

(2) = aberrante.

TAVOLA II (b)

Efficienza dell'estrazione di TCDD da tamponi, passaggi di purificazione A.3 e A.5

Recupero %	Quantità iniziale (ug)	Recupero medio %
97	0,01	
95	0,01	
94	0,1	93.3 ± 2.6
93	0,1	
91	0,1	
90	0,01	

TAVOLA II (c)

Efficienza dell'estrazione di TCDD da vegetali, passaggi di purificazione A.3, A.4 e A.5

Recupero %	Quantità iniziale (ug)	Recupero medio %
98	0,01	
82	0,01	
60	0,01	
53	0,1	56.1 ± 21.1
49	0,1	
46	0,1	
46	0,01	
38	0,01	
33	0,01	

TAVOLA II (d)

Efficienze corrette dell'estrazione di TCDD da vari materiali ottenute correggendo i valori riportati nelle Tavole (a), (b) e (c), per le perdite introdotte dai passaggi di purificazione impiegati

Materiale	Passaggi analitici impiegati	Recupero medio %	Recupero corretto %
Terreno	A.3 A.5 B.8 (3)	88.4 ± 7.8	91.7
Tamponi	A.3 A.5 B.8	93.3 ± 2.6	96.8
Vegetali	A.3 A.4 A.5 B.8 (2)	56.1 ± 21.1	66.0

(3) = passaggio descritto in seguito.

TAVOLA III

Purificazione su colonna cromatografica multistrato (paragrafo A.3) : efficienza di recupero

Recupero %	Quantità iniziale (ug)	Recupero medio %
124	0,01	
113	0,01	
111	0,01	
107	0,1	
105	0,1	101.3 ± 12.4
103	0,1	
102	0,1	
102	0,01	
93	0,1	
92	0,1	
84	0,01	
80	0,1	

TAVOLA IV

Purificazione mediante acetonitrile (paragrafo A.4) : efficienza di recupero

Recupero %	Quantità iniziale (ug)	Recupero medio %
114	0,1	
110	0,1	
109	0,1	
105	0,1	
97	0,01	
93	0,1	
92	0,1	
85	0,1	91.4 ± 12.8
85	0,1	
84	0,1	
84	0,01	
81	0,1	
80	0,01	
79	0,01	
73	0,01	

TAVOLA V

Purificazione mediante allumina attivata (paragrafo A.5) :
efficienza di recupero

Recupero %	Quantità iniziale (ug)	Recupero medio %
120	0,01	
113	0,1	
108	0,1	
103	0,1	
102	0,1	
102	0,01	
100	0,01	
99	0,1	102.0 ± 7.2
99	0,01	
98	0,01	
97	0,1	
97	0,1	
95	0,1	
95	0,1	

TAVOLA VI

Controllo della riproducibilità di risposta frammentografica (4)
in funzione di diverse quantità di TCDD

Quantità pg	M/e = 322		M/e = 324
	1° Operatore (5)	2° Operatore (6)	1° Operatore
40	290.0 ± 8.6	298.7 ± 3.9	136.2 ± 11.6
100		781.7 ± 47.2	
200	1502.5 ± 104.9	1459.9 ± 95.7	734.0 ± 73.9
400		3034.2 ± 135.3	
500	3844.5 ± 157.6		1787.7 ± 51.3

(4) = sono riportate le aree digitali dai "gas frammentogrammi".

(5) = quattro determinazioni per ogni quantità.

(6) = cinque determinazioni per ogni quantità.

TAVOLA VII (a)

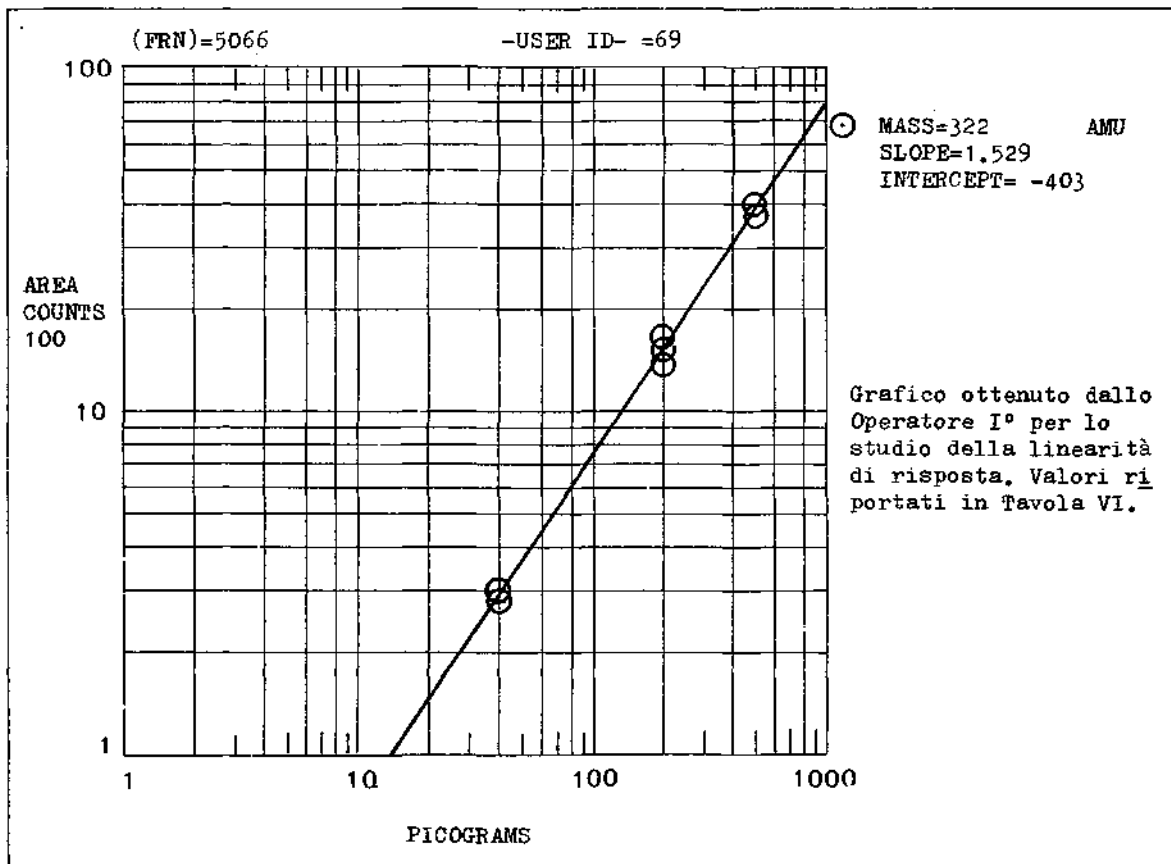


TAVOLA VII (b)

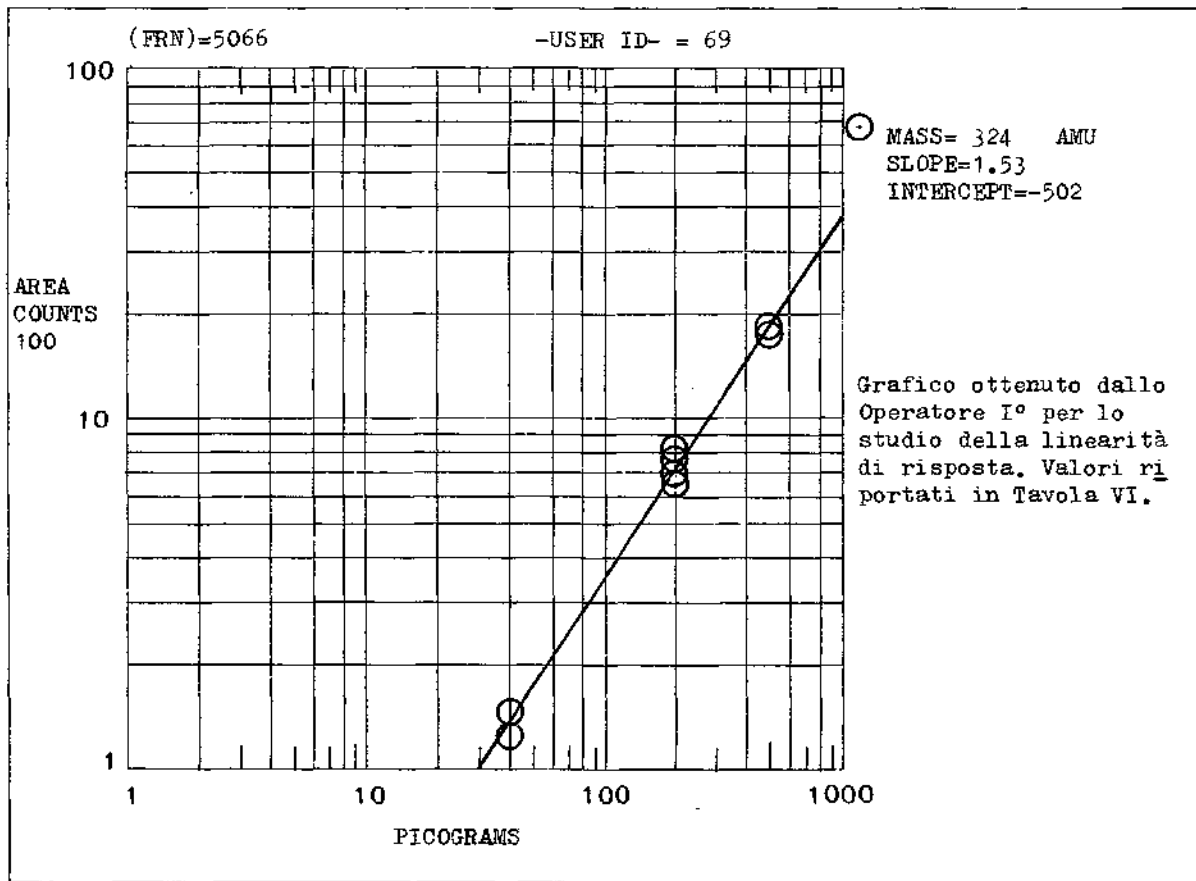


TAVOLA VIII

Efficienze di recupero della TCDD da vetreria (beuta da 100 ml)

Recupero %	Quantità iniziale (ug)	Recupero medio %
116	0,01 (2)	
106	0,1	
105	0,01	
100	0,1	
96	0,1	
95	0,1	
94	0,01	96.4 ± 6.0
91	0,1	
91	0,01	
90	0,01	
79	0,1 (2)	
75	0,1 (2)	

TAVOLA IX

Sommario dei risultati più significativi riportati nelle
Tavole I-VIII

Operazioni	Recupero medio %	Note
A.3-A.5-B.8	96 ± 12 (± 12%)	(7)
A.3-A.4-A.5-B.8 (2)	76 ± 11 (± 15%)	(7)
A.2-A.3-A.5-B.8	88 ± 8 (± 9%)	(8)(9)
A.2-A.3-A.5-B.8	93 ± 3 (± 3%)	(10)(11)
A.2-A.3-A.4-A.5-B.8 (2)	56 ± 21 (± 38%)	(7)(12)
A.2	92	(8)(9)
A.2	97	(10)(11)
A.2	66	(7)(12)
A.3	101 ± 12 (± 12%)	(7)
A.4	91 ± 13 (± 14%)	(7)
A.5	102 ± 7 (± 7%)	(8)
B.8	96 ± 6 (± 6%)	(8)

(7) = tre o più operatori.

(8) = due operatori.

(9) = terreno.

(10) = un operatore.

(11) = tamponi.

(12) = vegetali.

3) C.1 - CONTROLLO DELL'EFFICIENZA DEL CAMPIONAMENTO MEDIANTE TAMPONI DI COTONE (WIPE TEST) SU SUPERFICI LISCE PER IL DOSAGGIO DELLA 2,3,7,8-TETRACLORODIBENZO-p-DIOSSINA. -

Dovendo controllare il grado di contaminazione da TCDD di alcuni ambienti interni (scuole, abitazioni, industrie, ecc.) si è voluto analizzare l'efficacia del campionamento eseguito mediante tamponi di cotone imbevuto di solvente.

Poichè ci si può trovare di fronte a situazioni le più disparate e poichè, ovviamente, non è possibile eseguire una sperimentazione per ognuna di tali situazioni, si è dovuto restringere il numero ai casi più facilmente riscontrabili ed a quelli che aprioristicamente non presentavano problemi di riproducibilità nei prelievi (ad es. su superfici assorbenti, superfici contenenti sostanze che possano dar luogo ad interferenze).

Si sono così scelte le superfici levigate e difficilmente assorbenti (vedi tabella).

C.2 - Contaminazione delle superfici

Si è proceduto alla delimitazione di un'area di cm 50 x 50 delle superfici prese in considerazione e alla loro contaminazione con una quantità nota di TCDD mediante goccioline di una soluzione standard a titolo noto.

La stessa soluzione è stata usata per la determinazione quantitativa allo spettrometro di massa.

Dopo circa 15' dalla deposizione delle goccioline non si notava più presenza di solvente sulla superficie, tuttavia il prelievo è stato eseguito dopo circa un'ora dalla deposizione.

Sia i pavimenti che gli altri materiali usati per la sperimentazione sono stati trattati come rinvenuti, senza una preliminare puli-

zia, allo scopo di simulare il più possibile le normali condizioni di lavoro.

Poichè in parecchi casi, dopo il prelievo, il cotone si presentava notevolmente annerito, su questi campioni si è resa necessaria anche la purificazione descritta in A.4 (ripartizione tra acetonitrile saturo di etere di petrolio ed etere di petrolio).

C.3 - Prelievo del campione

Il prelievo è stato eseguito con un batuffolo di cotone (precedente mente sgrassato) del peso di circa 10 grammi imbevuto con 20-30 ml del solvente usato per l'estrazione A.2 (esano-acetone 4/1).

La superficie in oggetto è stata strofinata secondo una direzione e nei due sensi; successivamente, dopo aver capovolto il tampone in modo da usarne la parte pulita, è stato strofinato nella direzione ortogonale alla precedente e sempre nei due sensi.

Si è cercato in questo modo di pulire tutta la superficie e di aver eseguito due estrazioni successive.

Durante il prelievo si è tenuto il cotone con pinze di acciaio, in modo da evitare il contatto dei guanti in gomma dell'operatore con il solvente.

Il tampone così ottenuto è stato introdotto nel recipiente in vetro con tappo smeriglio che poi è servito per l'estrazione.

Per l'analisi si è quindi seguito il metodo descritto in A.2, A.3, A.4 e A.5

I risultati ottenuti sono riportati in tabella.

C.4 - Conclusione

Dalla tavola riportata si può concludere che i risultati ottenuti con il tipo di prelievo e di analisi descritti dovrebbero essere accettabili con scarti contenuti entro il 15%.

Tale deviazione coincide con quella dovuta al metodo analitico, per cui si può supporre che essa sia dovuta all'analisi stessa.

In due casi si sono ottenuti risultati aberranti con recupero zero.

TAVOLA

EFFICIENZA DI RECUPERO DELLA TCDD DA SUPERFICIE LISCE MEDIANTE TAMPONI

Tipo di superficie	Recupero (*) %	Quantità iniziale (ug)	Recupero medio % x ogni superficie	Recupero medio % globale
Pavimento in gres (cerato)	115,6	0,10	105,8 ± 13,4	
	114,6	0,10		
	106,4	0,010		
	86,8	0,010		
Pavimento in ceramica	98,1	0,010	92,9 ± 8,0	
	97,1	0,010		
	83,7	0,10		
Pavimento in marmo	96,1	0,10	86,2 ± 6,8	
	91,5	0,010		
	87,0	0,010		
	84,6	0,10		
	79,1	0,10		
	79,1	0,10		
Vernice semisintetica	103,3	0,10	84,4 ± 15,1	
	88,8	0,010		
	77,5	0,010		
	68,2	0,10		
	0	0,10		
	0	0,010		
Vetro	84,7	0,010	84,1 ± 0,8	
	83,6	0,10		
Lamiere verniciate a fuoco	108,4	0,010	90,7 ± 10,5	
	98,1	0,10		
	92,9	0,10		
	89,9	0,10		
	87,8	0,010		
	79,5	0,010		
	78,5	0,010		
Formica	90,4	0,010	81,3 ± 12,8	
	72,3	0,10		

(*) = corretto per le perdite introdotte dai passaggi di purificazione descritti nella parte "B".

Aldo Cavallaro, Giovanni Colli, Antonia Iemma, Gianni Invernizzi, Lairetta Luciani e Alfredo Gorni

DETERMINAZIONE DELLA 2,3,7,8-TETRACLORODIBENZO-p-DIOSSINA
(TCDD) NELLE ACQUE POTABILI A LIVELLI DI 10^{-11} - 10^{-12} g/l

Riassunto. Viene riportato un metodo per la determinazione del 2,3,7,8-TCDD in acque potabili a concentrazione di 10^{-11} - 10^{-12} g/l. Tali livelli vengono rilevati previa concentrazione del contaminante su colonna di resina macroreticolare XAD2 applicata direttamente ai rubinetti di erogazione dell'acqua potabile. Il contaminante è successivamente estratto per eluizione con etere etilico, quindi purificato per l'eliminazione di eventuali sostanze organiche interferenti con particolare riferimento al DDT, suoi metaboliti e ai PCB.

Il dosaggio sull'estratto purificato viene effettuato mediante gascromatografia su colonna capillare e frammentometria di massa.

1) INTRODUZIONE

L'elevata tossicità del TCDD impone la necessità di sviluppare tecniche analitiche che ne consentano il riconoscimento ed il dosaggio nella maggior parte dei substrati che possono venire a contatto con l'uomo, anche se tale contaminante è contenuto in concentrazioni estremamente basse.

Tale esigenza si manifesta in modo particolare se l'elemento suscettibile di contaminazione è un alimento o l'acqua potabile.

In questi casi le tecniche analitiche vengono ad essere applicate al limite della rilevabilità strumentale, compatibilmente con la possibilità di eliminare le sostanze interferenti.

A tal fine sono state in questi ultimi tempi elaborate una serie di metodiche che tengono conto di tutte queste esigenze (1-9).

In conseguenza dell'incidente verificatosi a Seveso il 10 luglio 1976 si è determinata una vasta e grave contaminazione da TCDD su un territorio di circa 600 ettari.

Le concentrazioni sul terreno variavano da 20-30 mg/m², in vicinanza dello stabilimento da cui è fuoriuscito il contaminante, a circa 5 ug/m² a 5-6 Km di distanza (10-11).

Gli scienziati interessati e le Autorità Sanitarie regionali hanno manifestato più volte la grave preoccupazione di una possibile contaminazione della falda idrica per penetrazione in profondità del tossico a seguito delle abbondanti piogge cadute nel periodo agosto-novembre 1976 (12).

Le ipotesi di penetrazione più frequentemente formulate possono

essere così riassunte:

- a - percolazione attraverso il terreno in punti ove manca lo strato impermeabile del suolo (cave, scavi per lavori edilizi, fosse di drenaggio, ecc.);
- b - penetrazione attraverso pozzi perdenti e pozzetti pluviali delle abitazioni della zona su cui è stata riscontrata in superficie la maggior concentrazione del tossico (zona quasi completamente priva di fognatura comunale). Vi è da rilevare che i pozzi perdenti ricevono talora anche gli scarichi dei pluviali e di drenaggio delle acque meteoriche.

Si ritiene che la filtrazione e il conseguente assorbimento operato da tali sistemi di dispersione sia tale da sottrarre il contaminante che può essere solubilizzato dall'acqua e che una successiva eluizione possa avvenire solo per passaggio di elevatissime quantità di acqua (quindi con un rapporto di diluizione di parecchi ordini di grandezza).

Tuttavia si è ritenuto opportuno approntare un metodo analitico che consenta la determinazione del TCDD nell'acqua potabile a concentrazioni dell'ordine di 10^{-11} - 10^{-12} g/l.

Tali livelli di contaminazione possono essere rilevati solo utilizzando sistemi di concentrazione del contaminante, purificazione del concentrato con eliminazione di sostanze interferenti e successivo riconoscimento e dosaggio mediante frammentografia di massa.

La metodologia di preconcentrazione delle sostanze organiche nelle acque in genere (potabili, superficiali, di scarico) reperibile in letteratura è molto ampia e prevede in linea di massima tre sistemi fondamentali:

- a) estrazione in continuo liquido-liquido particolarmente usata nella determinazione di tracce di pesticidi (13-14-15).
- b) assorbimento su carbone e successiva estrazione con cloroformio (CCE) e alcool (CAE) o altri solventi più o meno polari (16-17-18-19-20).
- c) concentrazione per assorbimento su resine macroreticolari, con successivo deassorbimento mediante etere etilico o acetone, concentrazione a piccolo volume ed analisi GC-MS, talora previa ulteriore separazione in classi di sostanze (acide, basiche, neutre).
Date le caratteristiche delle resine, il metodo è particolarmente applicabile all'assorbimento delle sostanze lipofile (21-20-15-22-18).

Agli effetti della ricerca della presenza di TCDD nelle acque potabili delle zone contaminate da tale tossico, sono stati sperimentati tutti e tre i metodi surriferiti con i seguenti risultati:

- 1) Il metodo di estrazione liquido-liquido è molto lungo e laborioso, richiede l'impiego di elevate quantità di solvente, inoltre, l'operazione di estrazione-concentrazione deve essere effettuata in Laboratorio, con gli ovvi problemi di trasporto

degli alti volumi campionati,

- 2) il metodo di assorbimento su carbone richiede lunghi tempi di estrazione del contaminante (estrazione in continuo in soxhlet per 48-72 ore con benzene o toluene); inoltre non si è ottenuta una sufficiente riproducibilità nei risultati e, per quantità dell'ordine di 0,005 ug, a volte si ha la totale perdita del contaminante (assorbimento irreversibile ?),
- 3) il metodo di assorbimento su resina macroreticolare (in particolare la XAD 2 della Rohm And Haas) consente di trattare elevati volumi di acqua e di estrarne il contaminante eventualmente presente con operazioni semplici.
Si ottiene inoltre una buona riproducibilità con recuperi o scillanti attorno al 70%, nonostante la sensibilità elevata

Il procedimento messo a punto si basa essenzialmente sul metodo descritto da Junk e Coll. (21) e consiste nel far passare l'acqua da analizzare su una colonna di XAD 2 opportunamente purificata.

Il contaminante è successivamente estratto per eluizione con etere etilico che, dopo accurata disidratazione ed evaporazione del solvente, è purificato per l'eliminazione di eventuali sostanze interferenti (con particolare riferimento al DDT, ai suoi metaboliti ed ai PCB), secondo il metodo già utilizzato da questo Laboratorio per la determinazione della TCDD in vari substrati (8-9).

Sull'estratto purificato viene effettuata l'identificazione e la determinazione quantitativa mediante frammentografia di massa.

2) PARTE SPERIMENTALE

Materiale ed apparecchiature:

- acqua deionizzata successivamente estratta con etere di petrolio per liberarla dalle sostanze organiche che potrebbero interferire durante la determinazione per GC-MS,
- Na_2SO_4 anidro, calcinato in muffola a 400°C per due ore per rimuovere eventuali sostanze organiche,
- lana di quarzo calcinata in muffola a 400°C per rimuovere eventuali sostanze organiche,
- metanolo tipo RP ridistillato in vetro,
- etere etilico tipo RP ridistillato in vetro,
- etere di petrolio $40-60^\circ\text{C}$ per pesticidi,
- resina macroreticolare XAD/2 Rohm And Haas, 30-50 mesh, purificata con estrazioni successive di metanolo ed etere etilico in soxhlet per 24 ore.
La resina così purificata viene conservata in vaso di vetro con tappo smeriglio in metanolo,
- gascromatografo Dani 3900
colonna capillare di 25 m (OV 101)
temperatura iniettore 300°C

temperatura colonna 210°C

temperatura rivelatore ECD 250°C

gas di trasporto: elio 0,8 ml/min., splitter 6,5 ml/min.

gas ausiliario: argon-metano (60 ml/min.)

tempo di ritenzione della TCDD: ca. 21 min.

- spettrometro di massa Finnigan 3200

colonna in vetro d.i. 2 mm; l. 1,5 m.

fase stazionaria OV 17 al 3% su Chromosorb W HP, 100-120 mesh,

temperatura iniettore 270°C,

temperatura colonna 260°C,

gas di trasporto: elio; flusso 30 ml/min. ca.

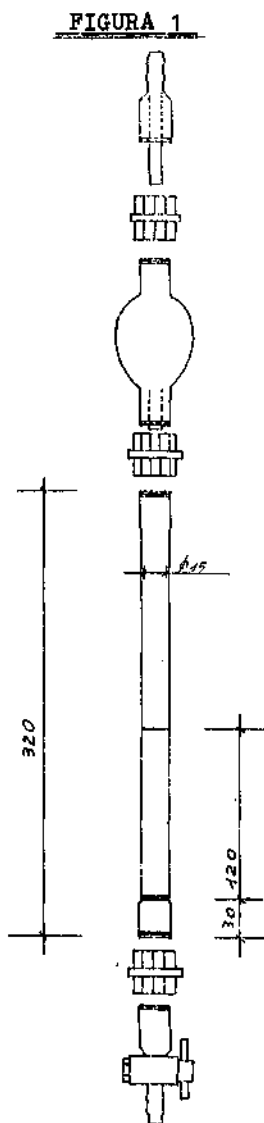
tempo di ritenzione della TCDD: ca. 3,2 min.

La rivelazione frammentografica si basa sulla determinazione delle M⁺/e 320, 322, 324, nel rapporto di 77:100:49.

3) PROCEDIMENTO ANALITICO

A. - Valutazione dell'efficienza del metodo. Prove di recuperoA.1 - Preparazione della colonna

L'apparecchiatura per rimuovere e concentrare la TCDD dall'acqua è mostrata in fig. 1 :



Si introduce in colonna la resina purificata, sospesa in metanolo, in modo da avere uno strato di 12 cm di altezza ben impaccato (ca. 8,5 g). Si lascia eluire il solvente fino al livello della resina, quindi la si protegge con lana di quarzo (strato di ca. 5 cm). Si lava con cinque porzioni da 30 ml di acqua purificata.

A.2 - Concentrazione del micro-inquinante per assorbimento

Si preparano volumi di acqua da 2 a 20 litri, contenenti quantità variabili di TCDD da 0,15 ug a 0,001 ug.

Tali soluzioni vengono poste in imbuto separatore e fatte percolare sulla colonna ad una velocità di 60 ml/min.

A.3 - Estrazione del campione

Esaurito il passaggio della soluzione, si elimina l'acqua interstiziale insufflando azoto. Si capovolge la colonna e si effettua una prima eluizione dell'assorbito con etere etilico: si usano 50 ml in 10 porzioni da 5 ml ciascuna.

L'eluizione avviene per gravità, molto lentamente.

All'eluato, raccolto in imbuto separatore da 300 ml, si aggiungono 150 ml di etere di petrolio: si separa così dalla fase organica l'acqua che viene scartata.

La soluzione eterea si disidrata ancora accuratamente con Na_2SO_4 anidro.

Si eluisce ulteriormente la colonna con 40 ml di metanolo che viene riunito alla soluzione eterea.

In tal modo la resina è rigenerata e pronta per un'ulteriore ana-

lisi. Gli eluati anidri vengono portati a piccolo volume (ca. 2 ml) in evaporatore rotante, sotto vuoto, a 30°C, quindi si lasciano a temperatura ambiente fino a completa eliminazione del solvente.

A.4. - Dosaggio della TCDD per la valutazione dei recuperi

Il residuo viene ripreso con 0,1 - 1,0 ml di isottano in fiale a fondo conico e, su tale soluzione, si effettua il dosaggio gascromatografico per confronto con soluzioni standard di TCDD a titolo noto.

Ulteriore riconoscimento e valutazione quantitativa viene effettuata mediante frammentografia di massa.

B. - Analisi di campioni reali di acqua

B.1 - Preparazione del campione

I risultati ottenuti con le prove di efficienza e di recupero con campioni di acqua pura e con l'aggiunta di quantità note di TCDD hanno permesso di eseguire prove di recupero con grandi volumi di acqua potabile, direttamente dal rubinetto della rete urbana, sempre con aggiunta in continuo di quantità note di TCDD e quindi di standardizzare un procedimento per il campionamento e l'analisi delle acque potabili.

Per tali campioni è necessario collegare alla parte superiore della colonna una ampolla di vetro, riempita con lana di vetro, per formare un filtro per le particelle solide contenute nella

acqua che, nel caso fossero trattenu^te sulla colonna di resina, rallenterebbero il flusso déterminando un erroneo calcolo della quantità di acqua passata e quindi un errore nel calcolo finale della concentrazione di TCDD eventualmente presente.

Anche in questo caso la portata di acqua viene mantenuta a 60 ml/min., controllata periodicamente, e, se necessario, regolata.

B.2 - Estrazione e purificazione

La colonna viene staccata dalla rete idrica dopo il passaggio di un metro cubo di acqua e si compiono le stesse operazioni descritte in A.3

Dopo l'estrazione con metanolo la colonna è rigenerata e pronta per essere nuovamente usata.

Il campione ottenuto dall'estrazione, dopo evaporazione del solvente, viene sottoposto al procedimento di purificazione ed analisi frammentografica normalmente usati per i campioni di terreno della zona di Seveso (8-9).

4) RISULTATI E DISCUSSIONE

Il metodo proposto è stato valutato mediante una serie di prove di recupero sia partendo da acqua distillata e purificata che partendo direttamente da acqua potabile.

I recuperi di quantità variabili di TCDD (compresi tra 0,15 e 0,001 ug) addizionati a quantità variabili di acqua (da 2 a 20 litri) oscillano tra 52 e 84% con una media del 67%.

Tali recuperi si sono dimostrati non influenzati dalla concentrazione e dai volumi di acqua passata.

I recuperi ottenuti facendo passare acqua potabile dalla rete comunale non si discostano dai precedenti.

I risultati indicano che il procedimento è sufficientemente riproducibile ed accurato pur avendo una sensibilità elevata e può essere facilmente utilizzato per normali analisi di routine.

Considerando che è possibile far passare attraverso la resina un metro cubo di acqua, si ritiene di poter rilevare e dosare, con la metodologia di concentrazione descritta, quantità di TCDD intorno a 10^{-11} - 10^{-12} g/l.

Il metodo ci sembra semplice, non richiede particolare cura nella fase di campionamento ed evita l'estrazione di grandi volumi di acqua con quantità notevoli di solventi con i conseguenti inconvenienti della concentrazione dei microinquinanti dei solventi stessi.

Inoltre non necessita ricorrere ad alcuna macchinosa del sistema di estrazione.

Si ritiene tuttavia utile fare alcune osservazioni allo scopo di

evitare possibili inconvenienti:

- a) dopo il passaggio dell'acqua potabile (in particolare se di durezza elevata) è conveniente, prima di effettuare la eluizione con etere etilico, lavare la resina con una soluzione al 5% di HCl (100 ml). In tal modo si elimina il calcare e l'eventuale idrossido di ferro depositatosi sulla superficie della resina, evitando così l'ostruzione dei pori e quindi una rapida riduzione dell'efficienza della resina stessa.
- b) Particolare cura è necessaria nella purificazione della resina mediante estrazione con etere e metanolo e nel mantenerla ad alto grado di purezza.
Se la resina, trattata nel modo descritto, è conservata sotto metanolo, si ottengono "bianchi" con livelli estremamente bassi di sostanze rilevabili mediante GC-MS.
Il metanolo facilita inoltre notevolmente la "bagnabilità" con acqua, aumentando così l'efficienza di estrazione.
- c) Si è notato che è utile avere in colonna particelle di resina di diametro il più possibile uniforme, con dimensioni non superiori a 30 mesh per non avere cammini preferenziali che potrebbero generare perdite, nè molto inferiori a 50 mesh per non rallentare eccessivamente il flusso dell'acqua
- d) L'efficienza di assorbimento della resina è stata controllata, durante le prove di recupero, mediante estrazione con solvente dell'acqua eluita: su 20 litri di eluato il contaminante non è mai stato rinvenuto alle concentrazioni rile-

vabili. Cio' lascia presupporre che l'efficienza di estrazione della resina sia pressochè quantitativa su tutti i campioni di acqua su cui si vuole controllare l'eventuale presenza di TCDD.

Si ringraziano i sigg. : Bartolozzi G., Carreri D., Mongini E., Rizzi P., Scala U., Sprocati G., Villa G.C., per l'assistenza prestata in Laboratorio.

5) BIBLIOGRAFIA

- 1 - Woolson E.A. e coll. : J. Agr. Food Chem. 20, 351 (1972)
- 2 - Woolson E.A. e coll. : Advan. Chem. Serv. 120, 112 (1973)
- 3 - Baughman R.W. e Meselson M. : Environm. Health Persp. 5, 27 (1973)
- 4 - Baughman R.W. : Tetrachlorodibenzo-p-dioxins in the environment high resolution mass spectrometry at the picogram level - Thesis Harvard University Cambridge, Ma. (1974)
- 5 - Buser H.R. e Bosshardt H.P. : J. Chrom. 90, 71 (1974)
- 6 - Buser H.R. e Bosshardt H.P. : Workshop on TCDD Milano, 23-24/X/1976
- 7 - Hummel R.A. : J. Agr. Food Chem. 25, 1049 (1977)
- 8 - Regione Lombardia: "Dosaggio della 2,3,7,8-tetraclorodibenzo-p-diossina in vari substrati"- allegato n. 1 alla relazione della Commissione Analitica - Marzo 1977
- 9 - Cavallaro A. e coll. : "Tecniche di purificazione per la determinazione della 2,3,7,8-tetraclorodibenzo-p-diossina (TCDD) al livello di parti per trilione: approfondimento del metodo per l'eliminazione di possibili interferenze dovute ad elevate quantità di PCB e di alcuni pesticidi clorurati." - In corso di pubblicazione -
- 10 - Istituto Superiore di Sanità, Roma - Laboratorio Provinciale Igiene e Profilassi, Milano : "Valutazione della TCDD nel terreno. Sviluppo della metodologia analitica e definizione del sistema di approntamento di una mappa di contaminazione." Roma, 14 giugno 1977

-
- 11 - Cavallaro A., Tebaldi G.C., Gualdi R., Colli G.: "Analisi mediante considerazioni meteorologiche e fisiche del trasporto e della deposizione al suolo del TCDD fuoriuscito il 10/7/1976 dalla Ditta Icmesa" L.P.I.P. Reparto Chimico Amministrazione Provinciale di Milano.
- 12 ^a Legge Regionale 17/1/1977 n. 2 - Programma n. 1: "Progetto di sorveglianza delle zone inquinate da TCDD" punto 19.3.2.3
- ^b Marchetti R.: "Indagine ambientale sulle aree interessate dalla contaminazione da TCDD" Proposta preliminare alla Commissione Bonifica di Seveso - Ottobre 1976.
- 13 - Wu C. e Suffet I.H.: ASTM, Special Technical Publication 582, 90 (1975).
- 14 - Wu C. e Suffet I.H.: Design and Optimization of a new continuous Liquid-Liquid extraction Apparatus Application: Analysis of organophosphate Pesticides in water: presentato alla divisione di chimica della contaminazione, American Chemical Society Bicentennial Meeting - New York 'Aprile 76
- 15 - Suffet I.H. e Coll. : GC-MS identification of trace organic compounds in Philadelphia water da Keith H-Identification and analysis of Organic Pollutants in water - Ann Arbor Science - 1976.
- 16 - Breidenbach A.W. e Coll. "The identification and measurement of Chlorinated Hydrocarbon Pesticides in surface waters" U.S. Department of the Interior, Federal Water Pollution Central Administration - Washington (1966).

-
- 17 - Standard methods for the examination of water and Wastewater
13) Edizione 1971.
 - 18 - Dunlop W.J. e Coll. : "Isolation and identification of organic
contaminants in ground water" da: "Identification and analysis
of Organic pollutants in water" L. Keith - Ann Arbor Science
publishers (1976).
 - 19 - R.D. Kleopfer: "Analysis of drinking water for organic compounds
da: "Identification and analysis of organic pollutants in water"
di L.H. Keith - Ann Arbor Science 1976.
 - 20 - Keith L.H. e Coll.: "Identification of organic compounds in
drinking water from thirteen U.S. cities" da: "Identification...
vedi rifer. 19)".
 - 21 - Junk G.A. e Coll.: J. Chromat. 99, 745 (1974).
 - 22 - Webb R.G. : "Analysis of Organic Water pollutants : XAD Resins,
Urethane Foams, Solvent extraction" U.S. Environmental Protec-
tion Agency Report n. 660/4-75-003.

Aldo Cavallaro, Giancarlo Tebaldi, Giovanni De Felice, Giovanni Colli e Roberto Gualdi

INDAGINE SPERIMENTALE SULLA PENETRAZIONE DI TCDD
NELLA ZONA A DI SEVESO

Rapporto preliminare

Riassunto. Viene valutata la penetrazione della 2,3,7,8-tetracloro-dibenzo-p-diossina (TCDD) nel terreno contaminato nell'area di Seveso avente caratteristiche geolitologiche diverse. Per tale valutazione sono state preparate delle trincee che hanno consentito di effettuare dei prelievi pressochè indisturbati in verticale.

Dai risultati delle analisi è stato messo in evidenza che, ad oltre un anno di distanza dalla deposizione del contaminante sul terreno, il TCDD si trova in genere per l'80-90% nel primo decimetro, pur essendo caduta in tale periodo nell'area interessata una quantità di pioggia superiore del 50% rispetto al valore medio degli ultimi 20 anni.

Si può concludere che il trasporto in verticale è molto lento ed eventuali riscontri anomali siano da attribuire a trasporto meccanico per fessurazione del terreno o ad eventuale precedente contaminazione.

1) INTRODUZIONE

Lo studio descritto in questo rapporto si propone di valutare la dinamica di penetrazione nel terreno della diossina ricaduta al suolo in seguito all'incidente ICMESA del 10/7/76.

Oltre allo scopo primario di determinare l'attuale distribuzione in profondità si è cercato di analizzare quali sono le possibilità di ulteriore percolazione in funzione dei differenti tipi di terreno descritti nello studio geologico preliminare.

Si è determinata, nel primo strato, una relazione di penetrazione e si è espresso il fenomeno per mezzo di una equazione matematica.

Per guidare il campionamento e interpretare i valori di concentrazione di TCDD trovati, è stata eseguita una dettagliata analisi geolitologica del terreno interessato. La analisi è stata per ora limitata alla sola Zona A, sia perchè questa è l'area di maggior interesse, sia perchè si presume che le indicazioni ricavate siano sufficienti a determinare la dinamica di penetrazione nel terreno anche nelle altre zone.

I dati sperimentali necessari allo studio sono stati ottenuti da due campagne di prelievi: la prima dal 20/6/77 al 15/7/77 e la seconda dal 14/11/77 al 29/11/77.

Per il campionamento e l'analisi geologica sono state scavate cinque trincee della profondità di circa 2,0 m.

I prelievi sono stati eseguiti su una parete della trincea mediante sagome a mattonella immerse perpendicolarmente e parallelamente al piano campagna. Sono state adottate dai

- 20-150 cm - sabbie molto fini, limi e argille di colore bruno-nocciola, molto compatte; non si notano ciottoli; superfici lisce e adesive; molte radici;
- 150-230 cm - sabbie prevalenti e ghiaie di colore grigio o bruno-nocciola con ciottoli di natura generalmente cristallina, piuttosto alterati, prevalentemente di tipo metamorfico (gneis, quarziti, micascisti, ecc.).

Le caratteristiche fisiche e litologiche dei materiali della sequenza al di sotto del terreno di copertura, sembrano corrispondere a quelle descritte per i depositi del Diluvium medio; in particolare il livello da 20 a 150 cm sembra corrispondere allo strato superficiale di alterazione tipico dei depositi fluvioglaciali rissiani (1).

trincea B (foto N.2 e Fig. 2)

La trincea è stata aperta in un prato nella zona di affioramento dell'Alluvium recente e attuale, ad una distanza di 40 m circa in sinistra del torrente Certesa nel punto di coordinate:

$$x = + 5.055.175; \quad y = + 1.511.820$$

La superficie non sembra aver subito recenti rimaneggiamenti. Il profilo si presenta come segue:

- 0-10 cm - terreno vegetale di colore bruno nocciola, essenzialmente sabbioso-limoso con molte radici e qualche nodulo di argilla; qualche superficie adesiva;
- 10-35 cm - ghiaie bruno-nocciola con ciottoli non alterati in matrice sabbioso limoso; qualche nodulo di argilla e ancora radici; si notano alcune piccole superfici lisce;

- 35-140 cm - sabbie, limi e argille di colore bruno piuttosto compatte, senza ciottoli salvo un allineamento a circa 60 cm; si notano ampie superfici lisce e adesive provocate dalla scavatrice;
- 140-250 cm - ghiaie e sabbie bruno-nocciola con ciottoli di natura prevalentemente metamorfica spesso con patine di alterazione in superficie; la matrice del deposito è argillosa; si notano alcune piccole superfici adesive.

Anche in questo caso la natura del materiale al di sotto della coltre alluvionale sembra del tutto simile a quella descritta come caratteristica dei depositi fluvioglaciali rissiani del Diluvium medio.

trincea C

La trincea è stata aperta in un prato circondato da vegetazione di tipo boschivo, al limite di un boschetto di robinie, nella zona di affioramento dell'Alluvium recente ad una distanza di 260 m circa in sinistra del torrente Certesa nel punto di coordinate:

$$x = + 5.054.990; \quad y = + 1.511.890$$

La parte superficiale non ha subito rimaneggiamenti recenti e il profilo si presenta nel seguente modo:

- 0-25 cm - terreno vegetale prevalentemente sabbioso-argilloso di colore bruno con radici e qualche ciottolo non alterato;
- 25-60 cm - sabbie prevalenti in matrice limoso-argillosa di colore bruno giallastro con qualche raro ciottolo non alterato e qualche radice; si notano noduli o piccole lenti di argilla grigio-bruna e qualche tana di lombrico;

- 60-130 cm - ghiaie prevalenti di colore bruno-nocciola con ciottoli grossolani in matrice sabbioso-argillosa; anche in questo livello si notano alcuni noduli o piccole lenti di argilla grigio-bruna e qualche residuo di radici;
- 130-250 cm - ghiaie prevalenti grigio-nocciola con ciottoli anche di notevoli dimensioni e poca sabbia; salvo qualche nodulo, non si notano livelli argillosi; i ciottoli sono costituiti essenzialmente da calcari, arenarie, selci e rocce metamorfiche di natura varia.

Anche in questo caso le caratteristiche fisiche e litologiche dei materiali descritti nella sequenza al di sotto del terreno di copertura vegetale sembrano corrispondere a quelle dei depositi del Diluvium recente. Da notare in particolare lo strato di alterazione (25-60 cm) che ricopre i depositi del Diluvium recente nei terreni, come nel nostro caso, non rovesciati.

trincea D (foto N.3)

La trincea è stata aperta in un campo di granoturco nella zona di affioramento dell'Alluvium recente ad una distanza di 325 m circa in sinistra del torrente Certesa, nel punto di coordinate

$$x = + 5.054.925; \quad y = + 1.511.920$$

Si osserva che la parte superficiale è stata rimaneggiata dalla attività agricola, pertanto non presenta l'orizzonte humifero poiché è stato rimescolato con il materiale alluvionale sottostante.

Il profilo si presenta nel modo seguente:

- 0-65 cm - prevalentemente sabbioso-argilloso, di colore bruno con qualche ciottolo; si notano alcuni noduli di argilla grigio-bruna;
- 65-200 cm - ghiaie prevalenti di colore bruno con ciottoli grossolani in matrice sabbioso-argillosa; si no

tano alcuni noduli e qualche livello lenticolare di argilla grigia o grigio-bruna compatta; i ciottoli sono di natura calcarea, silicea o metamorfica e non appaiono molto alterati, salvo alcuni che presentano lievi patine di ossidazione in superficie. Le caratteristiche fisiche e litologiche di questo materiale sembrano corrispondere a quelle descritte per i depositi di Diluvium recente.

trincea E (foto N.4)

La trincea è stata aperta in un terreno coltivato a granoturco nella zona di affioramento dell'Alluvium recente, ad una distanza di 400 m circa in sinistra del torrente Certesa nel punto di coordinate:

$$X = + 5.054.700; \quad y = + 1.511.925$$

La superficie del terreno è stata rimaneggiata e il profilo mostra in alto una mescolanza fra l'orizzonte humifero e le sottostanti alluvioni e si presenta pertanto nel modo seguente:

- 0-30 cm - mediamente ghiaioso-sabbioso-argilloso di colore bruno con molte radici; friabile;
- 30-130 cm - ghiaie e sabbie in matrice argillosa di colore bruno-nocciola con ciottoli grossolani a volte con patine di alterazione in superficie; piccole lenti di argilla e qualche radice; i ciottoli sono essenzialmente di natura cristallina;
- 130-250 cm - ghiaie e sabbie di colore grigio-bruno con qualche lente di argilla e ciottoli grossolani poco alterati; i ciottoli sono costituiti essenzialmente da rocce metamorfiche e quindi, arenarie, selci, quarziti e rocce di tipo calcareo-dolomitico e

rappresentano la frazione più consistente; l'argilla, in noduli o piccole lenti, appare grigia o bruna e compatta.

La sequenza descritta al di sotto del primo livello presenta le caratteristiche fisiche e litologiche tipiche del Diluvium tardivo e, più in basso, del Diluvium recente o comunque dei depositi fluvioglaciali würmiani così come sono stati descritti dai vari Autori.

Scavo già esistente nella zona est dell'Icmesa (foto N.5)

Per aggiungere qualche altro elemento di valutazione sono state osservate anche le pareti di uno scavo di circa 4 m di profondità, precedentemente effettuato per lavori di costruzione all'interno dell'area Icmesa dalla ditta stessa, in terreno a vegetazione di tipo boschivo (robinie), a 10 m circa in sinistra del torrente Certesa nel punto di coordinate:

$$x = + 5.055.575; \quad y = + 1.511.820$$

Il profilo presenta le seguenti caratteristiche:

- 0-30 cm - sabbie e sabbie limoso-argillose prevalenti di colore bruno-nocciola con ciottoli e radici;
- 30-200 cm - prevalentemente limoso-argilloso di colore bruno con qualche raro ciottolo; si nota ancora qualche radice; nella parte dello scavo più prossima al torrente lo spessore di questo livello sembra aumentare fino a 3 m;
- 200-400 cm - ghiaie prevalenti di colore nocciola con ciottoli grossolani in matrice sabbiosa; si nota qualche raro nodulo di argilla grigio-bruna; fra i ciottoli predominano quelli di natura cristallina e in particolare metamorfica.

La sequenza dei livelli descritti al di sotto del primo presenta caratteristiche fisiche e litologiche simili a quelle dei materiali del Diluvium medio.

3) CONSIDERAZIONI GEOLOGICHE

- Litologia della zona "A" di Seveso

Come è possibile vedere dalla carta geolitologica, nella zona "A" affiorano soltanto tre formazioni:

- le alluvioni recenti e attuali (Al_1) in tutto il lato ovest;
- il Diluvium tardivo (Dl_1) nella parte nord-est;
- il Diluvium recente (Dl_2) nella parte sud-est.

Da quanto osservato inoltre nei profili stratigrafici delle trincee correlato con quanto detto sopra e confrontato con i dati rilevati in alcuni profili pedologici (1), è possibile fare alcune importanti considerazioni per la valutazione della successione stratigrafica al di sotto della superficie affiorante della zona "A" (Fig. N.3):

- a) nelle trincee A e B, come nello scavo dell'Icnesa, tutti ubicati nelle immediate vicinanze del torrente Certesa, sotto la coltre alluvionale, di spessore sempre limitato, appare un corpo con le caratteristiche geolitologiche dei depositi fluvioglaciali rissiani, il cui strato di alterazione superficiale ne diminuisce la permeabilità;
- b) nelle trincee C, D ed E ubicate a distanza sempre maggiore dal torrente Certesa, sotto la coltre alluvionale più o meno rimaneggiata appaiono materiali con le caratteristiche dei depositi fluvioglaciali würmiani, più permeabili rispetto a quelli rissiani per l'assenza o la scarsa potenza di uno strato di alterazione superficiale.

Sulla base di queste considerazioni e della carta geolitologica è stato ricostruito lungo l'ascissa $x = + 5.055.000$, trasversale alla zona A, un profilo geologico interpretato, per quanto riguarda la successione stratigrafica al di sotto della superficie affiorante della stessa zona A, nel seguente modo (Fig. 1):

- il torrente Certesa incide direttamente con il suo corso i depositi del Diluvium medio;
- le alluvioni recenti e attuali nei pressi del torrente Certesa e fino ad una certa distanza da questo (100-150 m) poggiano direttamente sul Diluvium medio;
- man mano che ci si allontana dal torrente Certesa e ci si avvicina al limite delle alluvioni recenti, queste vanno a poggiare dapprima sul Diluvium recente e infine su una lingua di Diluvium tardivo, il cui spessore diminuisce gradualmente da nord verso sud.

4) METODOLOGIA DI PRELIEVO

Per ogni trincea si è eseguito una serie di campionamenti che dal livello del suolo scendono in verticale, a distanze prefissate (tabelle 1 + 7) fino al limite inferiore stabilito. Il campionamento è realizzato immergendo ogni carota orizzontalmente nella parete della trincea ed estraendo successivamente la carota piena di terra secondo il metodo proposto ed usato dai tecnici dell'Istituto Superiore di Sanità.

Prima di iniziare il campionamento di ogni trincea si è ripulito con particolare cura la colonna di parete prescelta per im-

mergere le carote: in pratica si è scrostato due volte il terriccio messo a nudo dallo scavo iniziale. La prima pulizia è stata eseguita dall'alto al basso e la seconda più fine dal basso all'alto.

L'immersione delle carote è iniziata dal punto più basso risalendo verso l'alto sia per evitare frane nella colonna di terra che per evitare di contaminare gli strati sottostanti. Nonostante le precauzioni adottate non si può obiettivamente escludere qualche possibilità di lieve contaminazione dovuta al terriccio smosso e fermatosi sulle carote sottostanti (la azione di martellamento era necessariamente violenta sia per la consistenza del terreno sia per la presenza di sassi).

5) ANALISI STATISTICA

Per i vari strati di terreno prelevato, sono stati riportati in tabella (Tab. 1-7) il peso di ogni campione (g), il valore assoluto del TCDD (μg) e il volume in unità di peso ($\mu\text{g}/100\text{g}$) tenendo conto del fattore di ricupero: $f_c = 1,131$ (88,4%).

Verificato sperimentalmente che il peso specifico del terreno nella zona A di Seveso varia di molto poco con la profondità, (Tab. N.9) intorno al 10%, e che il suo valore medio è $= 2,023 \text{ Kg}/\text{dm}^3$, moltiplicando tale valore per il TCDD trovato per ogni Kg di terreno, si ottiene la densità di TCDD per unità di volume ($\mu\text{g}/\text{dm}^3$). Tenuto conto che in un m^2 per ogni strato di 4 cm (spessore del carotiere), vi sono 40 dm^3 , si può ricavare la quantità di diossina presente in un m^2 per ogni spessore di 4 cm.

Sommando per tutta la profondità della trincea il TCDD trovato

in ogni singolo strato e, dove i campioni sono intervallati, i valori estrapolati graficamente^(*) si ottiene la quantità totale di diossina presente in un parallelepipedo di 1 m^2 di sezione.

In base a questa quantità totale si è determinata la percentuale relativa e cumulativa di TCDD presente in ogni singolo strato di terreno.

I valori sperimentali di TCDD per unità di volume ($\mu\text{g}/\text{dm}^3$) sono stati riportati su carta con entrambi gli assi in scala logaritmica (carta logaritmica) (Fig. 4 + 7).

In ascissa sono stati riportati i valori centrali di ogni intervallo di spessore ($X = 4 \text{ cm}$) ed in ordinata i rispettivi valori delle concentrazioni di TCDD.

Per necessità di calcolo sono stati considerati solo i primi valori significativi della serie dei dati escludendo quelli successivi al primo valore non valutabile (NV). Osservando che i valori considerati sono interpolabili con una retta, se ne è cercata l'equazione analitica mediante regressione lineare sui logaritmi decimali (Tab. 10 + 16).

In questo modo viene dedotta teoricamente la penetrazione del TCDD nei primi decimetri di terreno. Sono stati trascurati alcuni valori a maggiore profondità, ove non si può escludere qualche contaminazione accidentale lungo le pareti dello scavo. Ciò si rileva in particolare nei grafici dove si nota, talora, dopo una serie di valori non valutabili, la presenza del contaminante verso il fondo della trincea.

Nei grafici sono riportate anche le rette di regressione, che, essendo su carta logaritmica, rappresentano in realtà delle curve geometriche del tipo: $Y = ax^b$, ($\log Y = \log a + b \log x$).

(*) In caso di NV. si è assunto un valore standard di $0,033 \mu\text{g}/\text{m}^2$

Si può notare il buon accordo delle rette di regressione con i punti sperimentali nella maggior parte delle trincee, nei primi decimetri di profondità.

In generale si nota che la legge di penetrazione è indipendente dal valore superficiale o dal valore totale cumulativo, cambiano solo i coefficienti a e b in funzione della località: il coefficiente a è proporzionale alla quantità assoluta presente nei primi strati di terra contaminata; il coefficiente b è in funzione delle caratteristiche geolitologiche del terreno.

Si riportano per ogni trincea le funzioni della densità di TCDD per unità di volume ed il relativo gradiente per ogni decimetro di incremento di profondità:

$$\text{TR A/1 } y = 23,830 x^{-2,266} \mu\text{gdm}^{-3} \quad dy/dx = -54,004 x^{-3,266} \mu\text{gdm}^{-4}$$

$$\text{TR A/2 } y = 72,627 x^{-1,918} \mu\text{gdm}^{-3} \quad dy/dx = -139,315 x^{-2,918} \mu\text{gdm}^{-4}$$

$$\text{TR B/1 } y = 0,847 x^{-1,564} \mu\text{gdm}^{-3} \quad dy/dx = -1,324 x^{-2,564} \mu\text{gdm}^{-4}$$

$$\text{TR B/3 } y = 0,088 x^{-1,472} \mu\text{gdm}^{-3} \quad dy/dx = -0,130 x^{-2,472} \mu\text{gdm}^{-4}$$

$$\text{TR C/1 } y = 67,632 x^{-1,557} \mu\text{gdm}^{-3} \quad dy/dx = -105,291 x^{-2,557} \mu\text{gdm}^{-4}$$

$$\text{TR D/1 } y = 17,035 x^{-0,616} \mu\text{gdm}^{-3} \quad dy/dx = -10,487 x^{-1,616} \mu\text{gdm}^{-4}$$

$$\text{TR E/1 } y = 67,030 x^{-1,589} \mu\text{gdm}^{-3} \quad dy/dx = -106,554 x^{-2,589} \mu\text{gdm}^{-4}$$

6) CONCLUSIONI

L'andamento geometrico con b negativo significa un rapido decremento iniziale ed un più lento decremento in profondità dove in genere i valori di TCDD sono trascurabili; fisicamente questo significa che, a circa un anno di distanza dalla deposizione del TCDD sul terreno, la diossina si trova quasi tutta (80-90%) nel

primo decimetro (Tab. N.8 - Fig. 8 + 15) (tranne il caso sin golare della trincea B/3); quella che riesce a percolare al di sotto dei 20-40 cm è solo una piccola percentuale mediamente inferiore al 2,5%.

Come si può sempre osservare dai grafici, gli andamenti della penetrazione del TCDD si possono raggruppare in tre distinte classi: quella a decremento rapido: valore assoluto di b maggiore o uguale a 2, della trincea A; quella a decremento medio: valore assoluto di b compreso tra 1 e 2, tipico delle trincee B, C ed E ed infine quella a decremento meno rapido, valore assoluto di b minore di 1, della trincea D, dove la diossina è stata rinvenuta in quantità misurabile solo nel primo strato al di sopra dei 30 cm, mentre un solo valore valutabile (molto basso) si è rilevato nello strato a circa 70 cm.

Come si è visto, in tutte le trincee la quasi totalità della diossina è presente nel primo strato di 10-20 cm, tranne che nella trincea B, in cui, in entrambi i sondaggi riportati, è stata trovata una quantità non trascurabile di TCDD in uno strato profondo che va da 50 a 90 cm con un massimo nello strato intorno a 70 cm.

E' da osservare che i campi in cui sono state scavate le trincee B e D erano stati molto rimaneggiati in superficie prima del 10 luglio 1976, ma non più lavorati in seguito. Una ipotesi da prendere in considerazione per spiegare come la diossina sia presente fino a 20/30 cm, non si trovi da 30 a 50 cm, e poi ricompaia in quantità di rilievo ad un certo livello, potrebbe essere che in precedenza vi siano state altre contaminazioni di TCDD che l'aratura dei campi ha rimosso dalla superficie e confinato in uno strato più profondo. Tale ipotesi, attualmente basata su

un numero molto limitato di dati ma non escludibile a priori, necessita ovviamente di ulteriori verifiche sulle aree circostanti le due trincee.

Confrontando i dati statistici con la descrizione delle caratteristiche litologiche delle trincee si rileva come i 3 andamenti corrispondono abbastanza fedelmente alle differenze litologiche che caratterizzano le trincee.

Infatti nella trincea A il decremento rapido corrisponde ad un terreno superficiale di tipo prativo e non coltivato al di sotto del quale esiste un potente strato sabbioso-argilloso piuttosto compatto che ostacola la capacità di movimento verso il basso della diossina.

Mentre al di sotto della superficie del terreno, nelle trincee C ed E, in cui si è rilevato il decremento medio, si notano litotipi più permeabili in quanto formati da sabbie e ghiaie po- vere di argilla.

Il decremento meno rapido determinato nella trincea D, assimilabile dal punto di vista litologico alle due precedenti, è probabilmente legato al rimaneggiamento subito dalla superficie del terreno a causa dell'attività agricola, così come il decremento rilevato nella trincea B, che pure essendo dal punto di vista litologico assimilabile alla trincea A ha un decremento di tipo medio, anche esso dovuto ad un precedente rimaneggiamento della parte superficiale.

Si può pertanto distinguere la superficie della zona A essenzialmente in due aree: quella più adiacente al torrente Certes sa dove si è verificato che la penetrazione della TCDD trova un ostacolo nello strato di alterazione superficiale dei depositi del Diluvium medio (ovest) e una seconda area dove le for mazioni al di sotto della superficie presentano una caratteristica di maggiore permeabilità e dove quindi la penetrazione,

sia pure molto lenta, è ancora in fase dinamica.

In sintesi si constata che la percolazione della TCDD attraverso i tipi di terreno individuati, sia in linea di massima molto lenta ad eccezione della trincea B per la quale, come si è detto, è necessario integrare lo studio a causa delle anomalie riscontrate. Vi è da considerare che un fattore non trascurabile agli effetti della penetrazione meccanica verificata si in questi 18mesi, è l'elevata quantità di pioggia caduta, corrispondente a più del 50% del valore medio normale riscontrato negli ultimi 20 anni.

7) BIBLIOGRAFIA

- (1) F.Ugolini e G. Orombelli, 1968 - Notizie Preliminari sulle Caratteristiche Pedologiche dei Depositi Glaciali e Fluvioglaciali fra l'Adda e l'Olona in Lombardia - Istituto Lombardo - Accademia di Scienze e Lettere

Strato (cm)	Peso camp. (g)	TCDD trovato		TCDD calcolato per ogni strato			Cumulativo		
		sul campione (μg)	per unità di peso ($\mu\text{g}/100\text{g}$)	per unità di volume ($\mu\text{g}/\text{dm}^3$)	per unità di superf. ($\mu\text{g}/\text{m}^2$)	%	Profondità (cm)	per unità di superf. ($\mu\text{g}/\text{m}^2$)	%
0-4	1850	34,7500	2,12445	43,9076	1756,306	97,2	4	1756,306	97,2
4-8	688	0,0690	0,01134	0,2344	9,377	0,5	8	1765,683	97,7
8-12	625	≠ 0,0002	≠ 0,00004	≠ 0,0008	≠ 0,033	0,0	12	1765,716	97,7
12-16	786	0,0700	0,01007	0,2082	8,327	0,5	16	1774,043	98,2
16-32	-	--	--	--	* 21,340	* 1,2	32	1795,383	99,4
32-36	884	0,0310	0,00308	0,0319	3,279	0,2	36	1798,662	99,5
36-52	-	--	--	--	* 2,580	* 0,1	52	1801,242	99,7
52-56	937	0,0006	0,00007	0,0015	0,056	0,0	56	1801,298	99,7
56-72	-	--	--	--	* 0,298	* 0,0	72	1801,596	99,7
72-76	857	0,0009	0,00012	0,0025	0,098	0,0	76	1801,694	99,7
76-92	-	--	--	--	* 0,235	* 0,0	92	1801,929	99,7
92-96	799	NV	NV	NV	NV	0,0	96	1801,929	99,7
96-112	-	--	--	--	* 0,813	* 0,0	112	1802,742	99,8
112-116	731	0,0062	0,00096	0,0198	0,793	0,0	116	1803,535	99,8
116-132	-	--	--	--	* 2,810	* 0,0	132	1806,345	100
132-136	820	0,0055	0,00076	0,0157	0,627	0,0	136	1806,972	100
136-152	-	--	--	--	--	-	152	--	--
152-156	730	0,0550	0,05500	1,1367	45,470	2,5	156	--	--

* Valori estrapolati graficamente

TAB. N.1 - Trincea: A/1 data: 15/7/77 TCDD:totale/ $\text{m}^2=1806,972\mu\text{g}$ $y=23,830 x^{-2,266}$ $\mu\text{g}/\text{dm}^{-3}$ $r=-0,755$

Strato (cm)	Peso camp. (g)	TCDD trovato		TCDD calcolato per ogni strato			Cumulativo		
		sul campione (µg)	per unità di peso (µg/100g)	per unità di volume (µg/dm ³)	per unità di superf. (µg/m ²)	%	Profondità (cm)	per unità di superf. (µg/m ²)	%
0-4	1303	1,7230	0,14956	3,0910	123,640	7,6	4	123,640	7,6
4-8	649	9,1520	1,59490	32,9631	1318,525	80,6	8	1442,165	88,2
8-12	348	0,6500	0,21125	4,3661	174,643	10,7	12	1616,808	88,9
12-16	1000	0,00542	0,00613	0,1267	5,068	0,3	16	1621,876	99,2
16-28	-	--	--	--	* 8,480	* 0,5	28	1630,356	99,7
28-32	1050	0,0157	0,00180	0,0372	1,487	0,1	32	1631,843	99,8
32-44	-	--	--	--	* 0,906	* 0,1	44	1632,749	99,9
44-48	964	NV	NV	NV	NV	0,0	48	1632,749	99,9
48-64	-	--	--	--	* 0,000	* 0,0	64	1632,749	99,9
64-68	826	NV	NV	NV	NV	0,0	68	1632,749	99,9
68-84	-	--	--	--	* 0,000	* 0,0	84	1632,749	99,9
84-88	931	NV	NV	NV	NV	0,0	88	1632,749	99,9
88-104	-	--	--	--	* 0,937	* 0,1	104	1633,686	99,9
104-108	758	0,00079	0,00118	0,0244	0,974	0,1	108	1634,660	100
108-116	-	--	--	--	* 0,425	* 0,0	116	1635,085	100
116-120	823	NV	NV	NV	NV	0,0	120	1635,085	100

* Valori estrapolati graficamente

TAB. N.2 - Trincea: A/2 data: 29/11/77 TCDD:totale/m²=1635,085µg $y = 72,627 x^{-1,918}$ µgdm⁻³ r=-0,702

Strato (cm)	Peso camp. (g)	TCDD trovato		TCDD calcolato per ogni strato			Cumulativo		
		sul campione (µg)	per unità di peso (µg/100g)	per unità di volume (µg/dm ³)	per unità di superf. (µg/m ²)	%	Profondità (cm)	per unità di superf. (µg/m ²)	%
0-4	1565	0,1700	0,01165	0,2408	9,633	52,2	4	9,633	52,2
4-8	522	0,0224	0,00485	0,1003	4,012	21,7	8	13,645	73,9
8-12	607	0,0030	0,00056	0,0116	0,460	2,5	12	14,107	76,4
12-16	645	0,0046	0,00081	0,0167	0,667	3,5	16	14,774	80,0
16-32	-	--	--	--	* 1,283	* 6,9	32	16,057	87,0
32-36	453	0,0007	0,00017	0,0035	0,136	0,7	26	16,193	87,7
36-52	-	--	--	--	* 0,278	* 1,5	52	16,471	89,2
52-56	745	NV	NV	NV	NV	0,0	56	16,471	89,2
56-72	-	--	--	--	* 0,345	* 1,9	72	16,816	91,1
72-76	761	0,0016	0,00024	0,0049	0,197	1,1	76	17,013	92,2
76-92	-	--	--	--	* 0,754	* 4,1	92	17,767	96,2
92-96	878	0,0017	0,00022	0,0045	0,181	1,0	96	17,948	97,2
96-112	-	--	--	--	* 0,340	* 1,8	112	18,288	99,1
112-116	886	NV	NV	NV	NV	0,0	116	18,288	99,1
116-132	-	--	--	--	* 0,137	* 0,7	132	18,425	99,8
132-136	1045	< 0,0004	< 0,00004	< 0,0009	< 0,036	0,2	136	18,461	100
136-152	-	--	--	--	--	--	152	--	--
152-156	1004	0,0091	0,00103	0,0012	0,947	4,6	156	--	--

* Valori estrapolati graficamente

TAB. N.3 - Trincea: B/1 data:15/7/77 TCDD:totale/m²=18,461 µg v=0,847 × ^{-1,564}µgdm⁻³ r=-0,957

Strato (cm)	Peso camp. (g)	TCDD trovato		TCDD calcolato per ogni strato			Cumulative		
		sul campione (µg)	per unità di peso (µg/100g)	per unità di volume (µg/dm ³)	per unità di superf. (µg/m ²)	%	Profondità (cm)	per unità di superf. (µg/m ²)	%
0-4	1338	0,0326	0,00276	0,0569	2,278	19,5	4	2,278	19,5
4-8	640	0,0007	0,00012	0,0025	0,099	0,8	8	2,377	20,3
8-12	676	MA 0,0006	MA 0,00010	≤0,0021	≤ 0,083	0,7	12	2,460	21,0
12-16	867	MA 0,0004	MA 0,00005	≤0,0010	≤ 0,041	0,4	16	2,501	21,4
16-20	988	0,0016	0,00018	0,0038	0,151	1,3	20	2,652	22,7
20-32	-	--	--	--	* 0,222	* 1,9	32	2,874	24,6
32-36	906	NV	NV	NV	NV	0,0	36	2,874	24,6
36-48	-	--	--	--	* 0,428	* 3,7	48	3,302	28,2
48-52	903	0,0047	0,00059	0,0122	0,486	4,2	52	3,788	32,4
52-68	-	--	--	--	* 3,510	*30,0	68	7,298	62,4
68-72	958	0,0147	0,00174	0,0359	1,435	12,3	72	8,733	74,7
72-88	-	--	--	--	* 1,297	*11,1	88	10,030	85,8
88-92	903	NV	NV	NV	NV	0,0	92	10,030	85,8
92-108	-	--	--	--	* 0,433	* 3,7	108	10,463	89,5
108-112	999	0,0031	0,00035	0,0073	0,290	2,5	112	10,753	92,0
112-120	-	--	--	--	* 0,612	* 5,2	120	11,365	97,2
120-124	1031	0,0036	0,00039	0,0082	0,326	2,8	124	11,691	100

* Valori estrapolati graficamente

TAB. N.4 - Trincea: B/3 data:29/11/77 TCDD totale/m²=11,691 µg y=0,088 x^{-1,472} µgdm⁻³ r=-0,843

Strato (cm)	Peso camp. (g)	TCDD t r o v a t o		TCDD calcolato per ogni strato			Cumulativo		
		sul campione (µg)	per unità di peso (µg/100g)	per unità di volume (µg/dm ³)	per unità di supgrf. (µg/m ²)	%	profondità (cm)	per unità di supgrf. (µg/m ²)	%
0-4	1063	14,400	1,53212	31,6655	1266,620	75,1	4	1266,620	75,1
4-8	554	0,964	0,19680	4,0675	162,699	9,6	8	1429,319	84,8
8-12	431	0,409	0,10733	2,2182	88,728	5,3	12	1518,047	90,0
12-16	421	0,091	0,02445	0,5053	20,210	1,2	16	1538,257	91,2
16-20	377	0,102	0,03060	0,6324	25,297	1,5	20	1563,554	92,7
20-28	-	--	--	--	* 37,100	* 2,2	28	1600,654	94,9
28-32	591	0,084	0,01608	0,3323	13,289	0,8	32	1613,943	95,7
32-40	-	--	--	--	* 20,000	* 1,2	40	1633,943	96,9
40-44	617	0,049	0,00898	0,1856	7,426	0,4	44	1641,369	97,3
44-52	-	--	--	--	* 17,080	* 1,1	52	1658,449	98,4
52-56	446	0,047	0,01192	0,2463	9,853	0,6	56	1668,302	98,9
56-80	-	--	--	--	* 17,810	* 1,1	* 80	*1686,112	100

* Valori estrapolati graficamente

TAR. N.5 - Trincea:C/1 data:15/11/77 TCDD:totale/m³=1686,112µg v =67,632 x^{-1,557} µgdm⁻³ r = -0,972

Strato (cm)	Peso camp. (g)	TCDD trovato		TCDD calcolato per ogni strato			Cumulativo		
		sul campione (µg)	per unità di peso (µg/100g)	per unità di volume (µg/dm ³)	per unità di superf. (µg/m ²)	%	Profondità (cm)	per unità di superf. (µg/m ²)	%
0-4	1806	8,4200	0,52730	10,8982	435,925	43,2	4	435,925	43,2
4-8	434	11,850	0,30881	6,3824	255,297	25,3	8	691,222	68,5
8-12	480	0,7100	0,16730	3,4576	138,304	13,7	12	829,526	82,2
12-16	632	0,9860	0,17645	3,5468	145,874	14,5	16	975,400	96,7
16-32	-	--	--	--	* 32,183	* 3,2	32	1007,583	99,9
32-36	542	NV	NV	NV	NV	0,0	36	1007,583	99,9
36-52	-	--	--	--	* 0,000	* 0,0	52	1007,583	99,9
52-56	517	NV	NV	NV	NV	0,0	56	1007,583	99,9
56-72	-	--	--	--	* 0,665	* 0,1	72	1008,248	99,9
72-76	611	0,0035	0,00065	0,0134	0,536	0,1	76	1008,784	100
76-92	-	--	--	--	--	--	92	--	--
92-96	575	NV	NV	NV	NV	--	96	--	--
112-116	535	NV	NV	NV	NV	--	116	--	--
132-136	300	NV	NV	NV	NV	--	136	--	--
152-156	742	NV	NV	NV	NV	--	156	--	--

* Valori estrapolati graficamente

TAB. N.6 - Trincea: D/1 data: 15/7/77 TCDD:totale/m²=1008,784 µg y =17,035 x^{-0,616} µgdm⁻³ r=-0,969

Strato (cm)	Peso camp. (g)	TCDD trovato		TCDD calcolato per ogni strato			Cumulativo		
		sul campione (µg)	per unità di peso (µg/100g)	per unità di volume (µg/dm ³)	per unità di superf. (µg/m ²)	%	profondità (cm)	per unità di superf. (µg/m ²)	%
0-4	602	2,7760	0,52154	10,7790	431,162	28,8	4	431,162	28,8
4-8	91	0,8960	1,11360	23,0157	920,627	61,5	8	1351,789	90,3
8-12	240	0,1720	0,08106	1,6752	67,009	4,5	12	1418,793	94,8
12-16	664	0,0940	0,01601	0,3309	13,237	0,9	16	1432,035	95,7
16-32	-	--	--	--	* 47,700	* 3,2	32	1479,735	98,9
32-36	302	0,0350	0,01311	0,2709	10,836	0,7	36	1490,571	99,6
36-52	-	--	--	--	* 4,968	* 0,3	52	1495,539	99,9
52-56	402	NV	NV	NV	NV	0,0	56	1495,539	99,9
56-72	-	--	--	--	* 0,000	* 0,0	72	1495,539	99,9
72-76	198	NV	NV	NV	NV	0,0	76	1495,539	99,9
76-92	-	--	--	--	* 0,489	* 0,0	92	1496,028	100
92-96	600	0,0023	0,00044	0,0039	0,353	0,0	96	1496,386	100
112-116	651	0,0260	0,00452	0,0934	3,734	0,2	116	--	--

* Valori estrapolati graficamente

TAB. N.7 - Trincea: E/1 data: 12/7/77 TCDD: totale/m² = 1496,386 µg v = 67,030 x^{-1,589} µgdm⁻³ r = -0,832

Strato (cm)	ogni 4 cm		C u m u l a t i v o		
	$\mu\text{g}/\text{m}^2$	%	Profondità (cm)	$\mu\text{g}/\text{m}^2$	%
0-4	575,081	52,5	4	575,081	52,5
4-8	381,520	34,8	8	956,601	87,4
8-12	67,038	6,1	12	1023,639	93,5
12-16	27,633	2,5	16	1051,272	96,0
16-20	10,740	1,0	20	1062,012	97,0
20-24	6,684	0,6	24	1068,696	97,6
24-28	5,164	0,5	28	1073,860	98,1
28-32	4,346	0,4	32	1078,206	98,5
32-36	3,689	0,3	36	1081,895	98,8
52-56	1,503	0,1	56	1089,481	99,5
72-76	0,404	0,0	76	1092,927	99,8
92-96	0,103	0,0	96	1093,459	99,9
112-116	0,171	0,0	116	1094,181	99,9
132-136	0,095	0,0	136	1094,788	100

TAB. N. 8 - MEDIA TRINCEE: A/1, A/2, B/1, B/3, C/1, D/1, F/1 TCDD medio:totale/ m^2 =1094,788 μg

Campione	Strato (cm)	Peso lordo (Kg)	Peso carotiere (Kg)	Peso terreno (Kg)	Volume terreno (dm ³)	Densità specifica (Kg/dm ³)	Note
TR 2/1	0-17	2,272	1,366	0,906	0,460	1,969565	sabbia
TR 2/2	17-32	2,402	1,362	1,040	0,510	2,039216	
TR 2/3	32-60	2,189	1,355	0,834	0,380	2,194737	
TR 4/1	0-17	1,927	1,380	0,547	0,300	1,823333	argilla
TR 4/2	17-32	2,461	1,364	1,097	0,540	2,031481	
TR 4/3	32-60	2,393	1,332	1,061	0,510	2,080392	
Media		2,274	1,360	0,914	0,450	2,023121	

TAB. N.9 - CALCOLO DELLA DENSITA' SPECIFICA DEL TERRENO NELLA ZONA "A" DI SEVESO

TAB. N. 10

MULTIPLE REGRESSION.....GRADA1

SELECTION..... 1

VARIABLE NO.	MEAN	STANDARD DEVIATION	CORRELATION X VS Y	REGRESSION COEFFICIENT	STD. ERROR OF REG. COEF.	COMPUTED T VALUE
1	1.19400	0.55923	-0.75513	-2.26620	0.87986	-2.57565
2	-1.32871	1.67530				

INTERCEPT 1.37713

MULTIPLE CORRELATION 0.75513

STD. ERROR OF ESTIMATE 1.20311

ANALYSIS OF VARIANCE FOR THE REGRESSION

SOURCE OF VARIATION	DEGREES OF FREEDOM	SUM OF SQUARES	MEAN	F VALUE
ATTRIBUTABLE TO REGRESSION	1	9.60247	9.60247	6.63399
DEVIATION FROM REGRESSION	5	7.23732	1.44746	
TOTAL	6	16.83980		

TAB. N. 11

MULTIPLE REGRESSION.....GRADA2

SELECTION..... 1

VARIABLE NO.	MEAN	STANDARD DEVIATION	CORRELATION X VS Y	REGRESSION COEFFICIENT	STD. ERROR OF REG. COEF.	COMPUTED T VALUE
1	0.94040	0.43845	-0.70213	-1.91822	1.12314	-1.70791
DEPENDENT 2	0.05720	1.19787				

INTERCEPT 1.86110

MULTIPLE CORRELATION 0.70213

STD. ERROR OF ESTIMATE 0.98489

ANALYSIS OF VARIANCE FOR THE REGRESSION

SOURCE OF VARIATION	DEGREES OF FREEDOM	SUM OF SQUARES	MEAN	F VALUE
ATTRIBUTABLE TO REGRESSION	1	2.82949	2.82949	2.91696
DEVIATION FROM REGRESSION	3	2.91004	0.97001	
TOTAL	4	5.73953		

TAB. N. 10

MULTIPLE REGRESSION.....GRADE 1

SELECTION..... 1

VARIABLE NO.	MEAN	STANDARD DEVIATION	CORRELATION X VS Y	REGRESSION COEFFICIENT	STD. ERROR OF REG. COEF.	COMPUTED T VALUE
DEPENDENT 1	0.95120	0.45532	-0.95657	-1.56354	0.27510	-5.68350
2	-1.55960	0.74423				

INTERCEPT -0.07236

MULTIPLE CORRELATION 0.95657

STD. ERROR OF ESTIMATE 0.25052

ANALYSIS OF VARIANCE FOR THE REGRESSION

SOURCE OF VARIATION	DEGREES OF FREEDOM	SUM OF SQUARES	MEAN	F VALUE
ATTRIBUTABLE TO REGRESSION	1	2.02723	2.02723	32.30212
DEVIATION FROM REGRESSION	3	0.18828	0.06276	
TOTAL	4	2.21551		

TAB. N. 13

MULTIPLE REGRESSION.....GRAD83

SELECTION..... 1

VARIABLE NO.	MEAN	STANDARD DEVIATION	CORRELATION X VS Y	REGRESSION COEFFICIENT	STD. ERROR OF REG. COEF.	COMPUTED T VALUE
1	0.89600	0.37754	-0.84276	-1.47150	0.54263	-2.71177
2	-2.37300	0.65920				

INTERCEPT -1.05454

MULTIPLE CORRELATION 0.84276

STD. ERROR OF ESTIMATE 0.40973

ANALYSIS OF VARIANCE FOR THE REGRESSION

SOURCE OF VARIATION	DEGREES OF FREEDOM	SUM OF SQUARES	MEAN	F VALUE
ATTRIBUTABLE TO REGRESSION	1	1.23454	1.23454	7.35368
DEVIATION FROM REGRESSION	3	0.50364	0.16788	
TOTAL	4	1.73818		

TAB. N. 16

MULTIPLE REGRESSION.....GRADC1

SELECTION..... 1

VARIABLE NO.	MEAN	STANDARD DEVIATION	CORRELATION X VS Y	REGRESSION COEFFICIENT	STD. ERROR OF REG. COEF.	COMPUTED T VALUE
DEPENDENT 1	1.16400	0.47216	-0.97273	-1.55683	0.15154	-10.27341
2	0.01800	0.75568				

INTERCEPT 1.83015

MULTIPLE CORRELATION 0.97273

STD. ERROR OF ESTIMATE 0.18931

ANALYSIS OF VARIANCE FOR THE REGRESSION

SOURCE OF VARIATION	DEGREES OF FREEDOM	SUM OF SQUARES	MEAN	F VALUE
ATTRIBUTABLE TO REGRESSION	1	3.78231	3.78231	105.56297
DEVIATION FROM REGRESSION	6	0.21502	0.03584	
TOTAL	7	3.99733		

TAB. N. 15

MULTIPLE REGRESSION.....GRAND1

SELECTION..... 1

VARIABLE NO.	MEAN	STANDARD DEVIATION	CORRELATION X VS Y	REGRESSION COEFFICIENT	STD. ERROR OF REG. COEF.	COMPUTED T VALUE
1	0.90625	0.36925	-0.96916	-0.61563	0.11068	-5.56210
2	0.73500	0.23456				

INTERCEPT 1.23135

MULTIPLE CORRELATION 0.96916

STD. ERROR OF ESTIMATE 0.07079

ANALYSIS OF VARIANCE FOR THE REGRESSION

SOURCE OF VARIATION	DEGREES OF FREEDOM	SUM OF SQUARES	MEAN	F VALUE
ATTRIBUTABLE TO REGRESSION	1	0.15503	0.15503	30.93695
DEVIATION FROM REGRESSION	2	0.01002	0.00501	
TOTAL	3	0.16505		

TAB. N. 16

MULTIPLE REGRESSION.....GRADE1

SELECTION.....1

VARIABLE NO.	MEAN	STANDARD DEVIATION	CORRELATION X VS Y	REGRESSION COEFFICIENT	STD. ERROR OF REG. COEF.	COMPUTED T VALUE
1	0.95120	0.45532	-0.83182	-1.58965	0.61240	-2.59575
2	0.31420	0.97013				

INTERCEPT 1.82627

MULTIPLE CORRELATION 0.83182

STD. ERROR OF ESTIMATE 0.55769

ANALYSIS OF VARIANCE FOR THE REGRESSION

SOURCE OF VARIATION	DEGREES OF FREEDOM	SUM OF SQUARES	MEAN	F VALUE
ATTRIBUTABLE TO REGRESSION	1	2.09551	2.09551	6.73792
DEVIATION FROM REGRESSION	3	0.93301	0.31100	
TOTAL	4	3.02852		

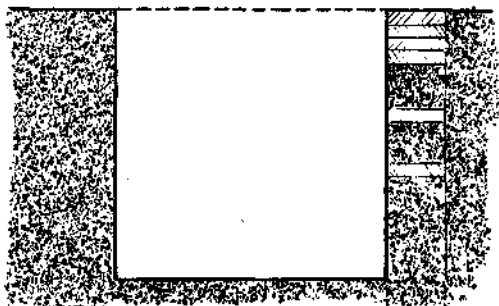
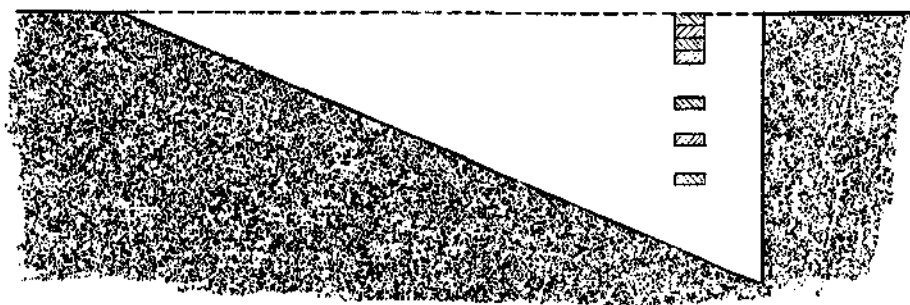


FIG. N. 1 - SEZIONE DELLE TRINCEE

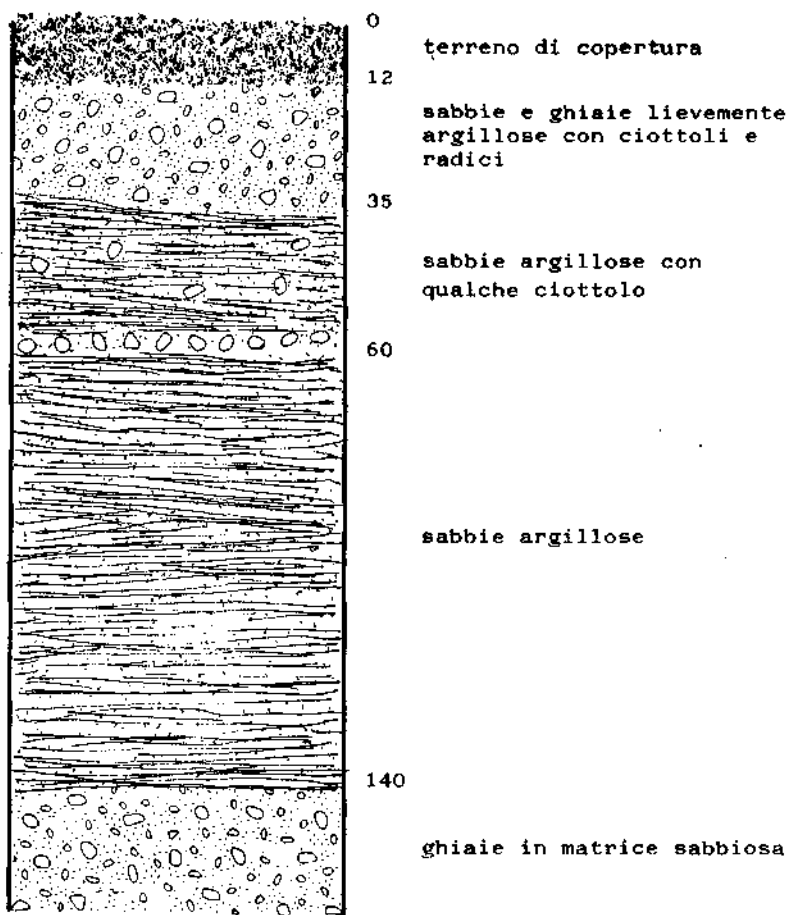


FIG. N. 3 - PROFILO STRATIGRAFICO

FIG. N. 4

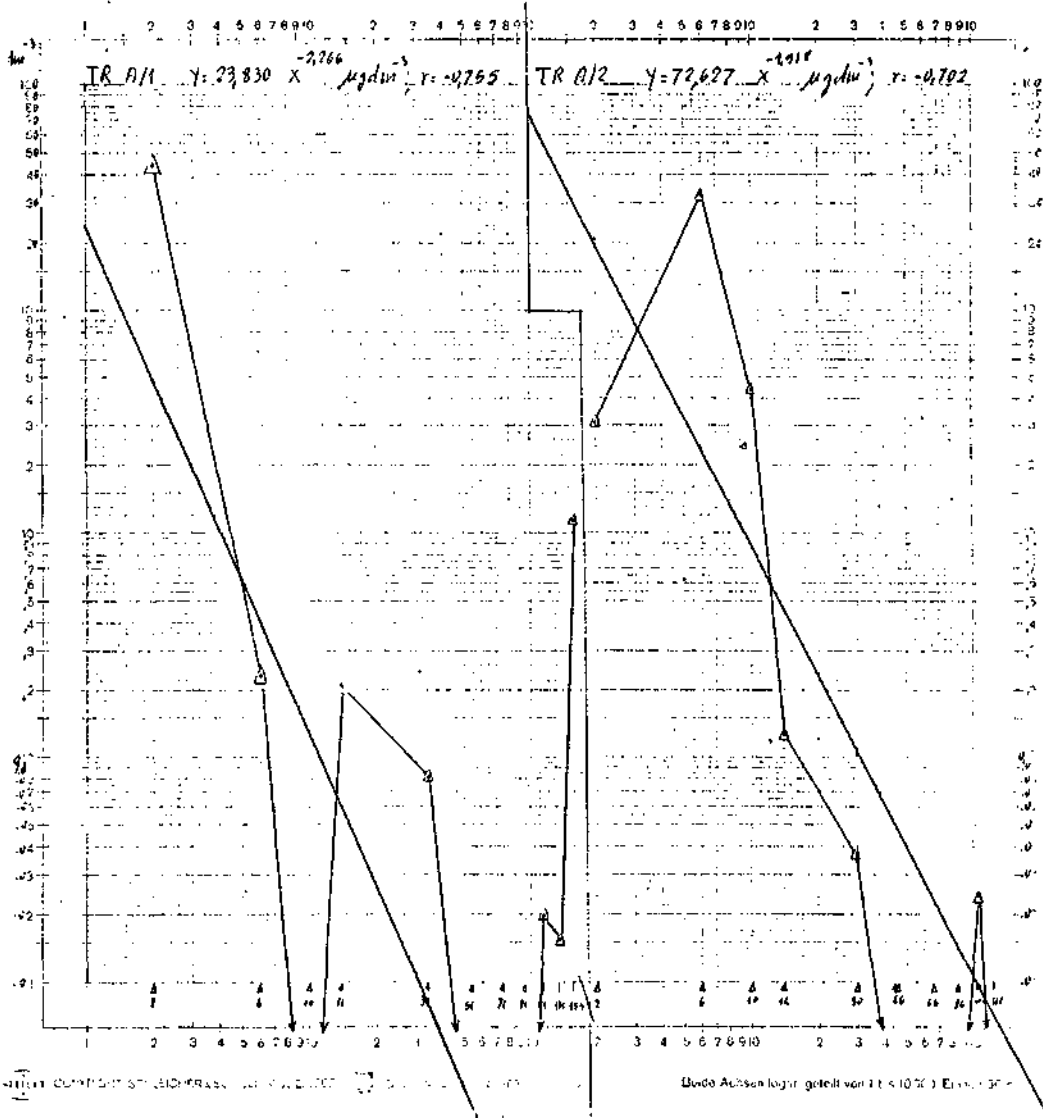


FIG. N. 5

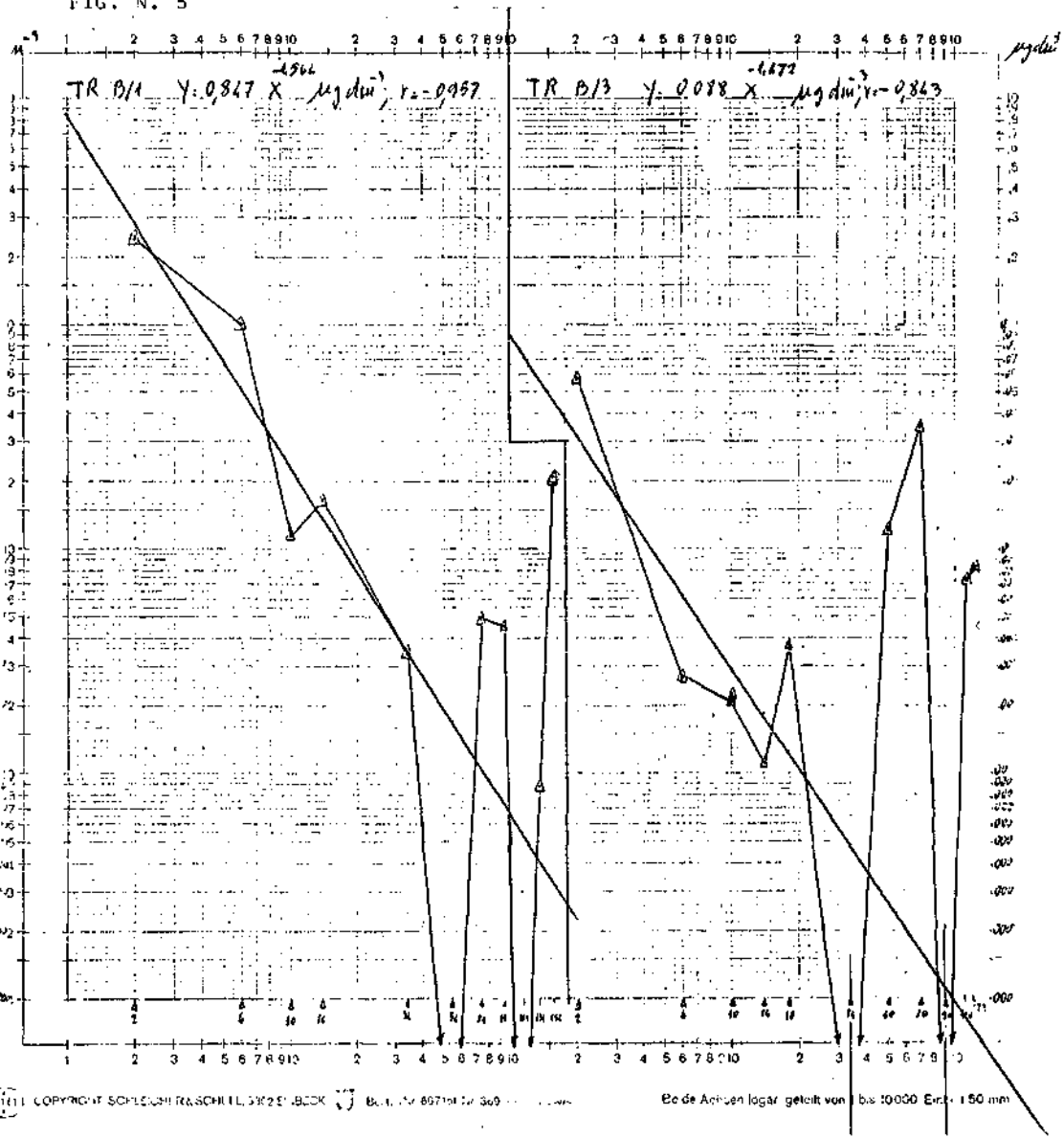


FIG. N. 6

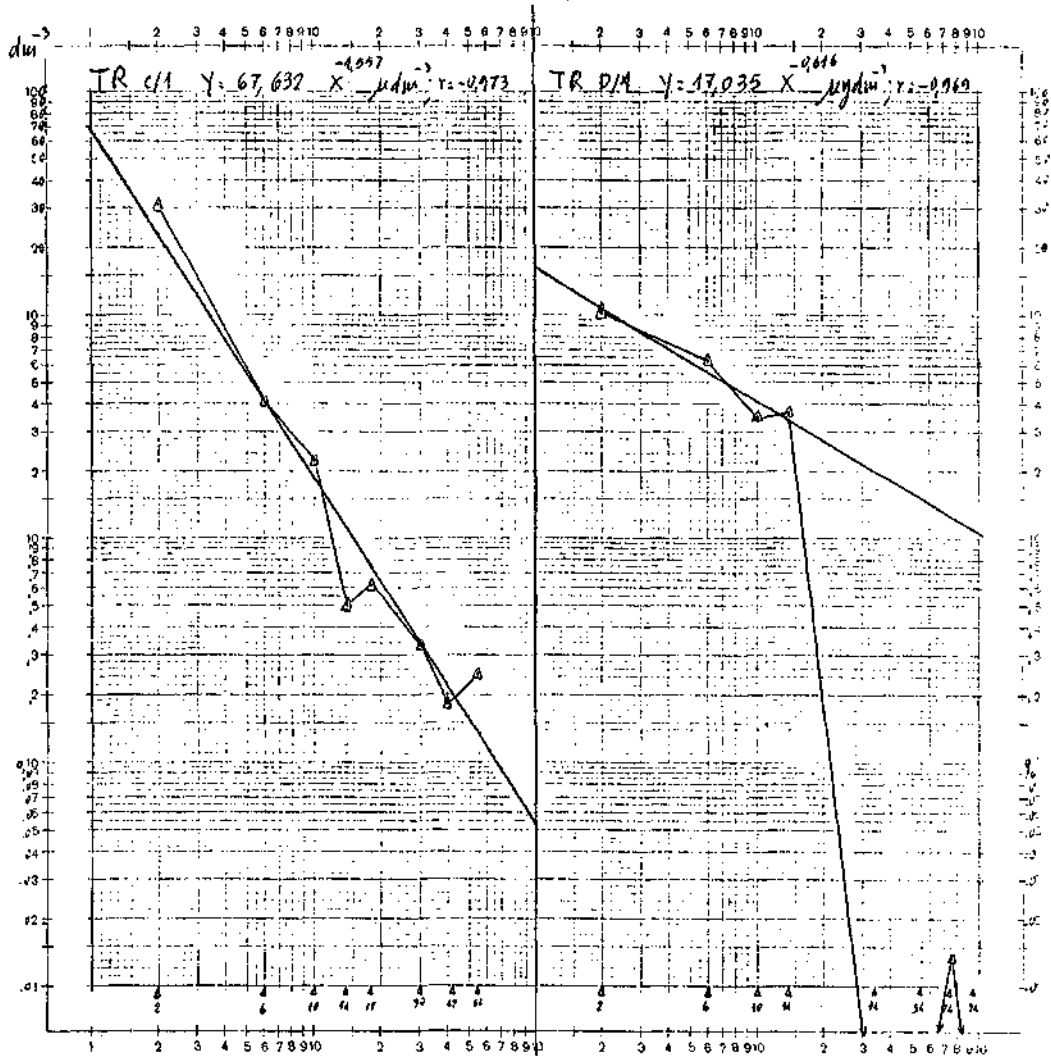
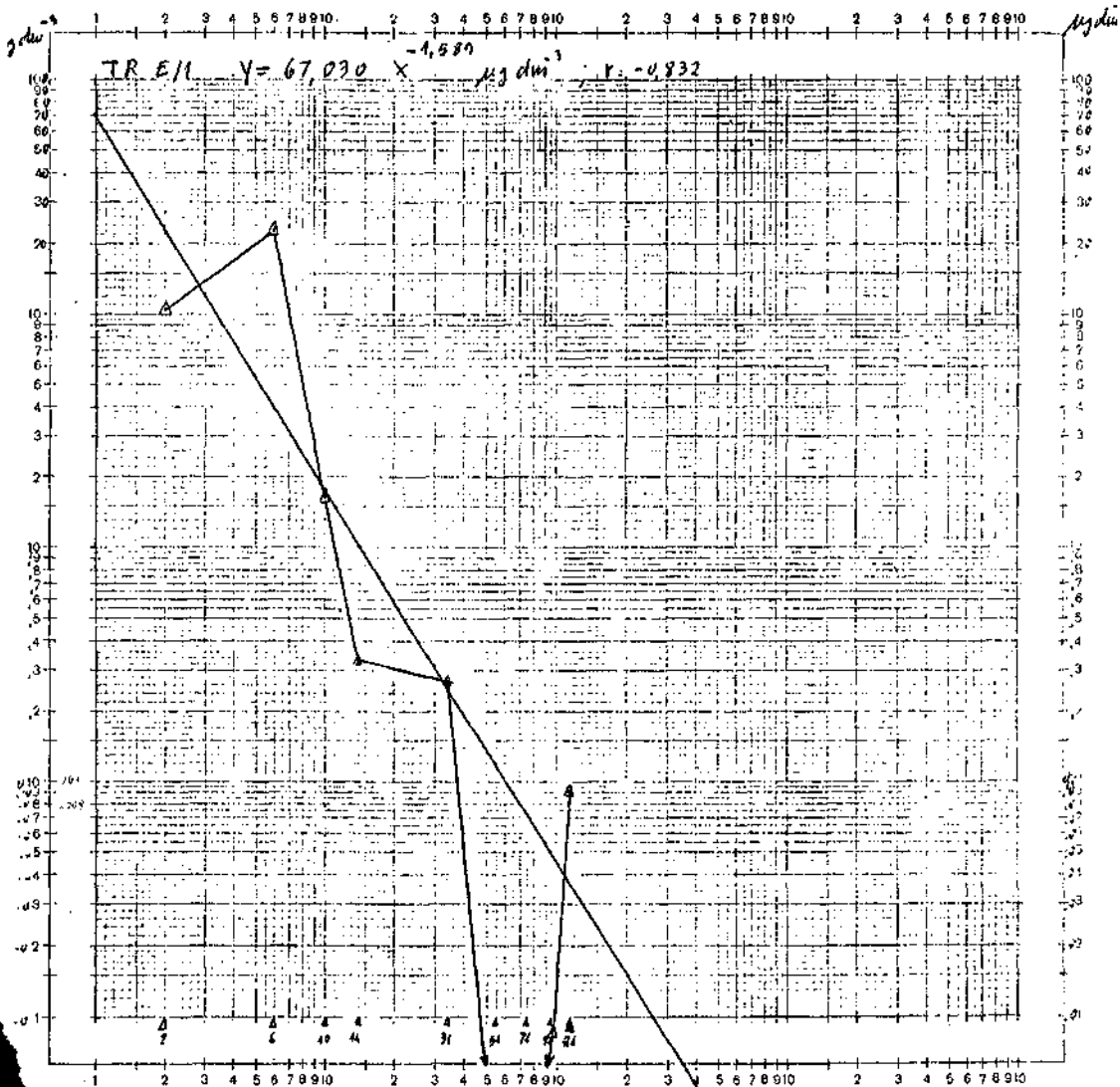


FIG. N. 7.



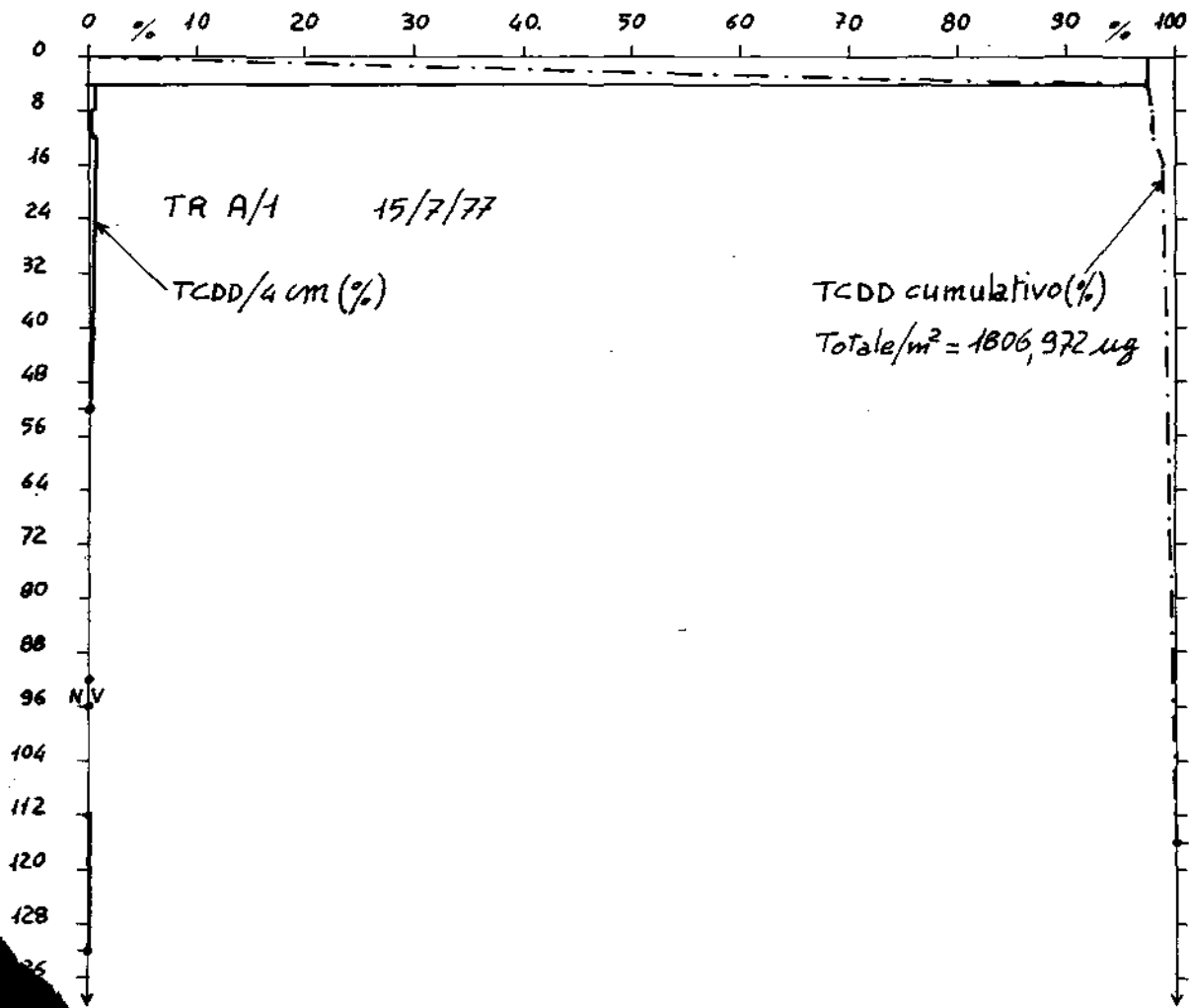


Fig 8

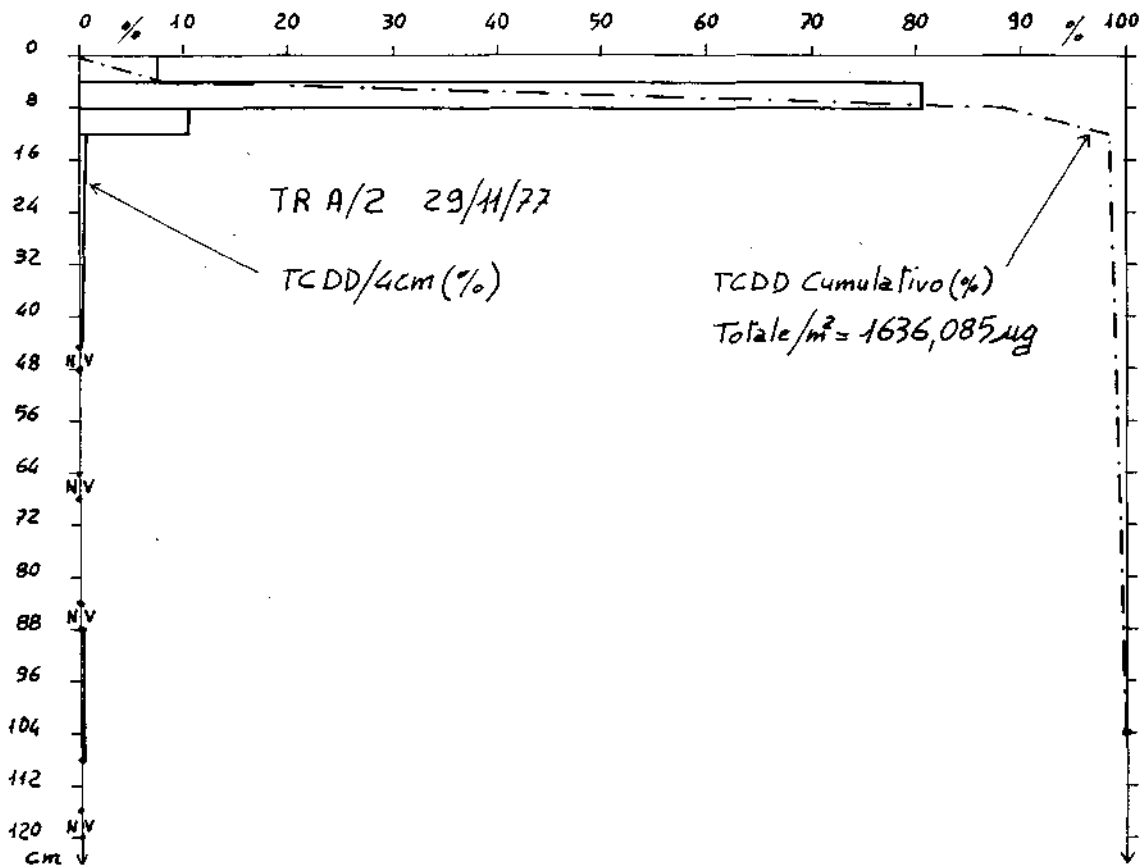


Fig 9

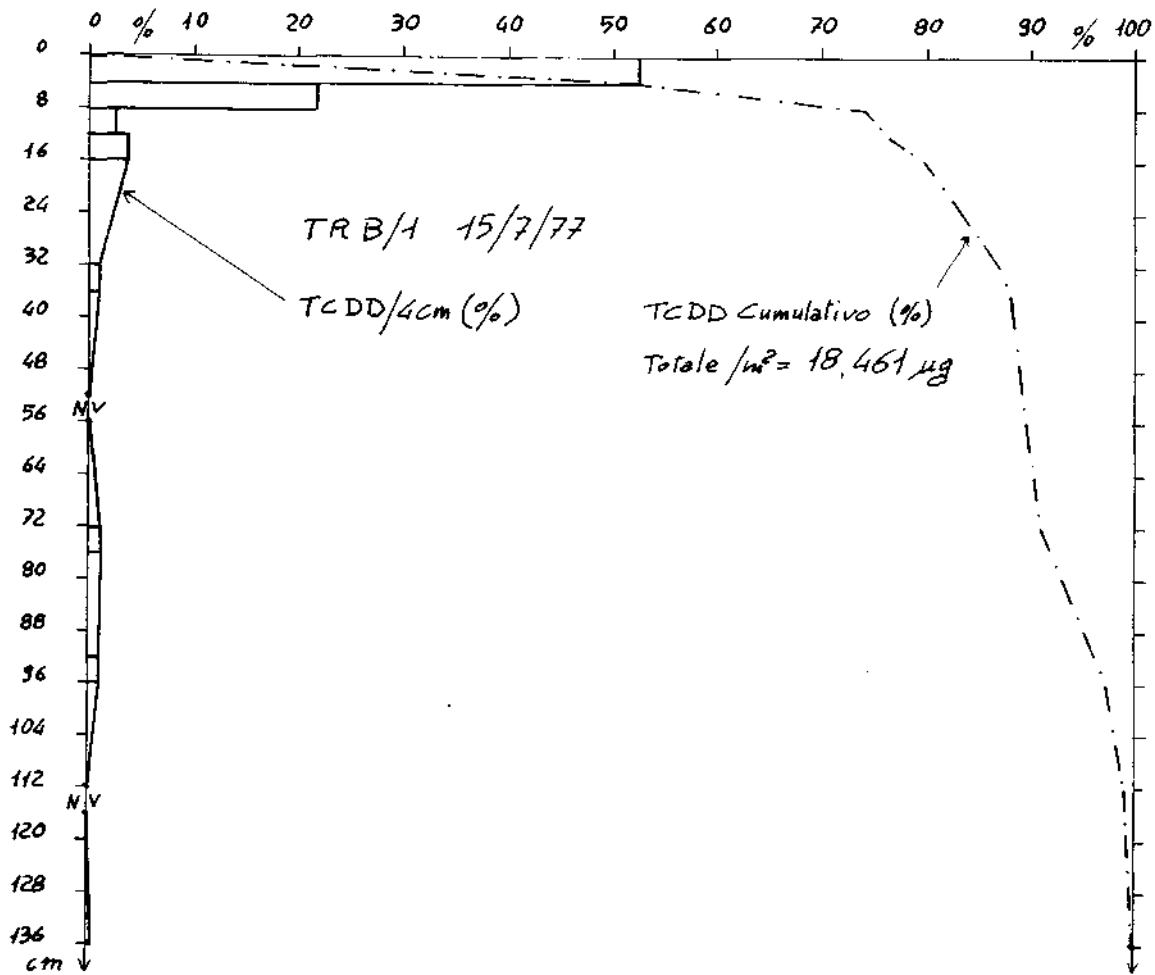


Fig 10

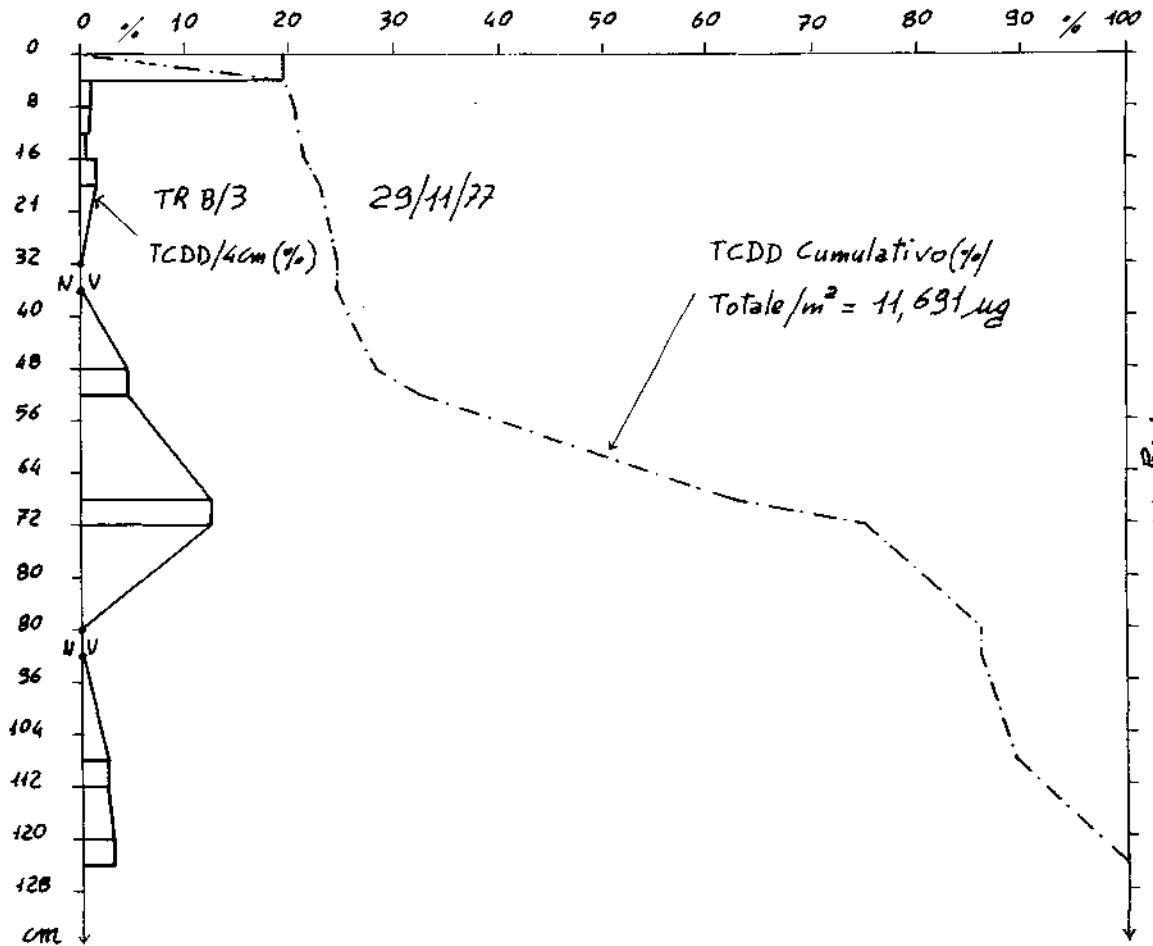


Fig 11

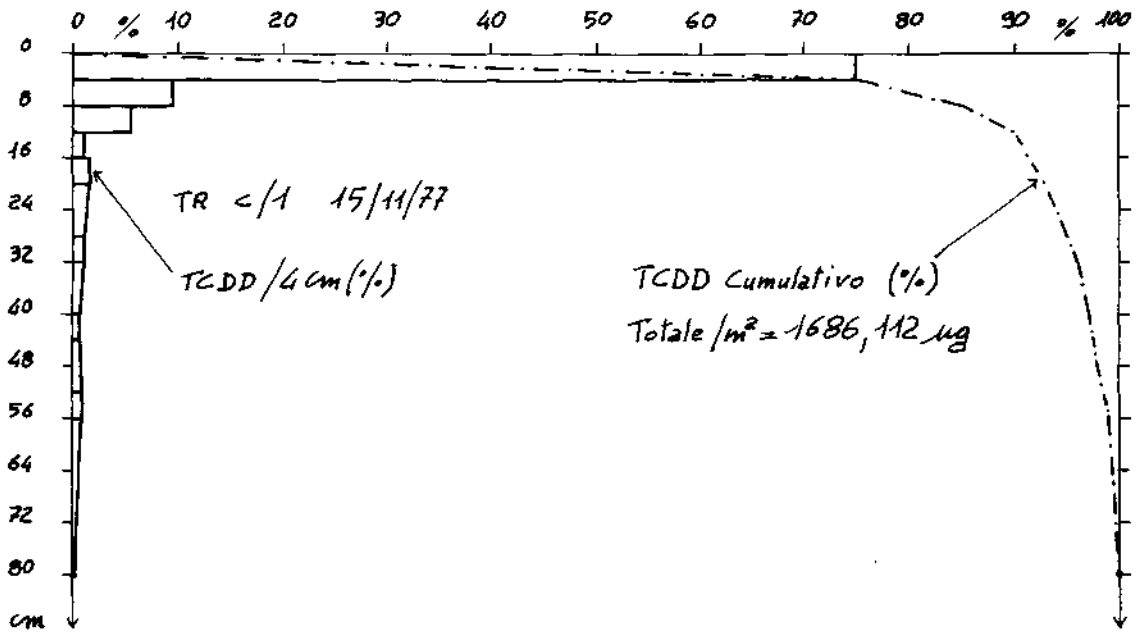
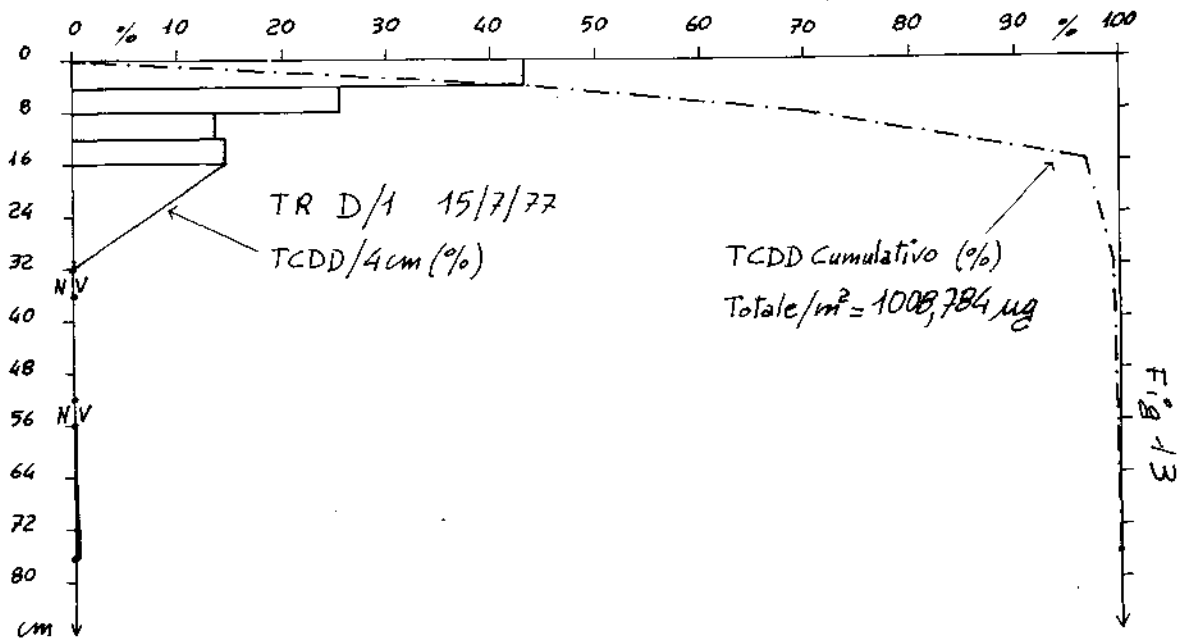
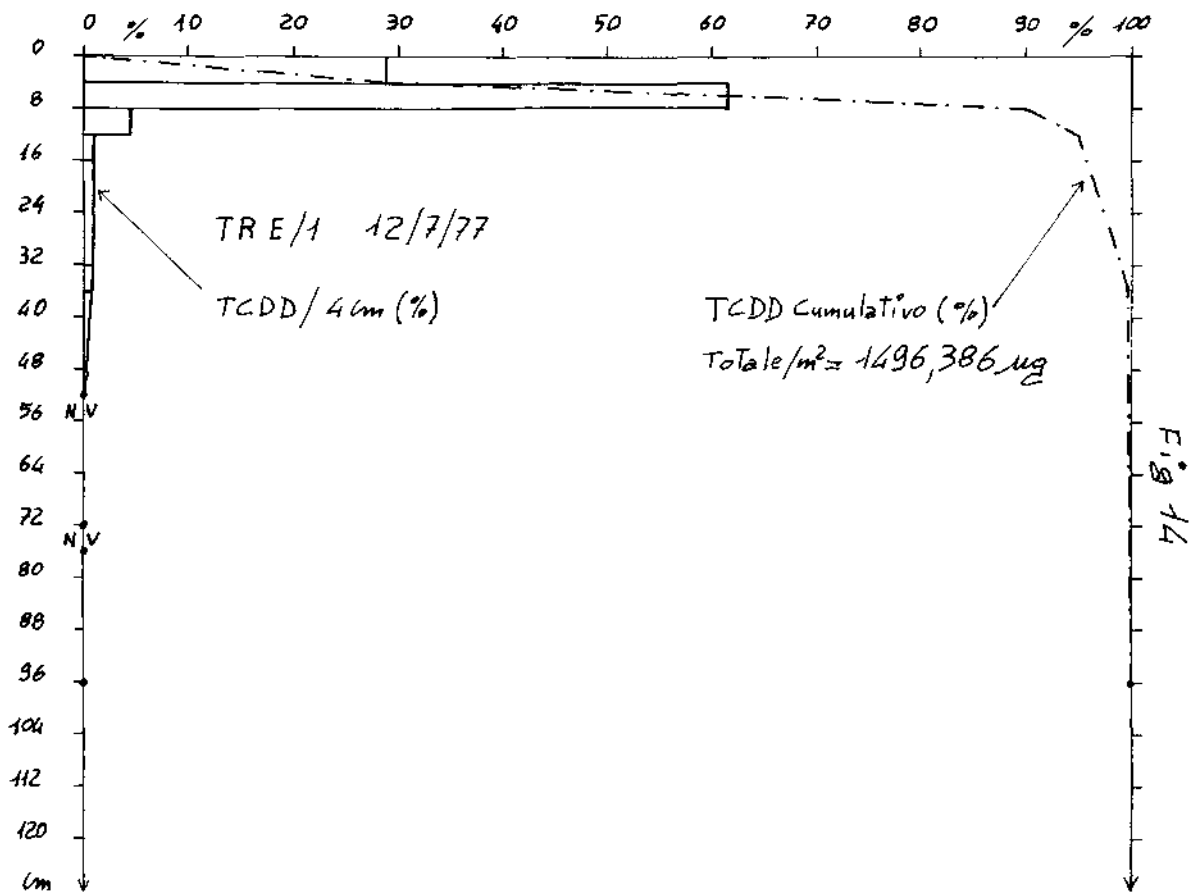


Fig 12





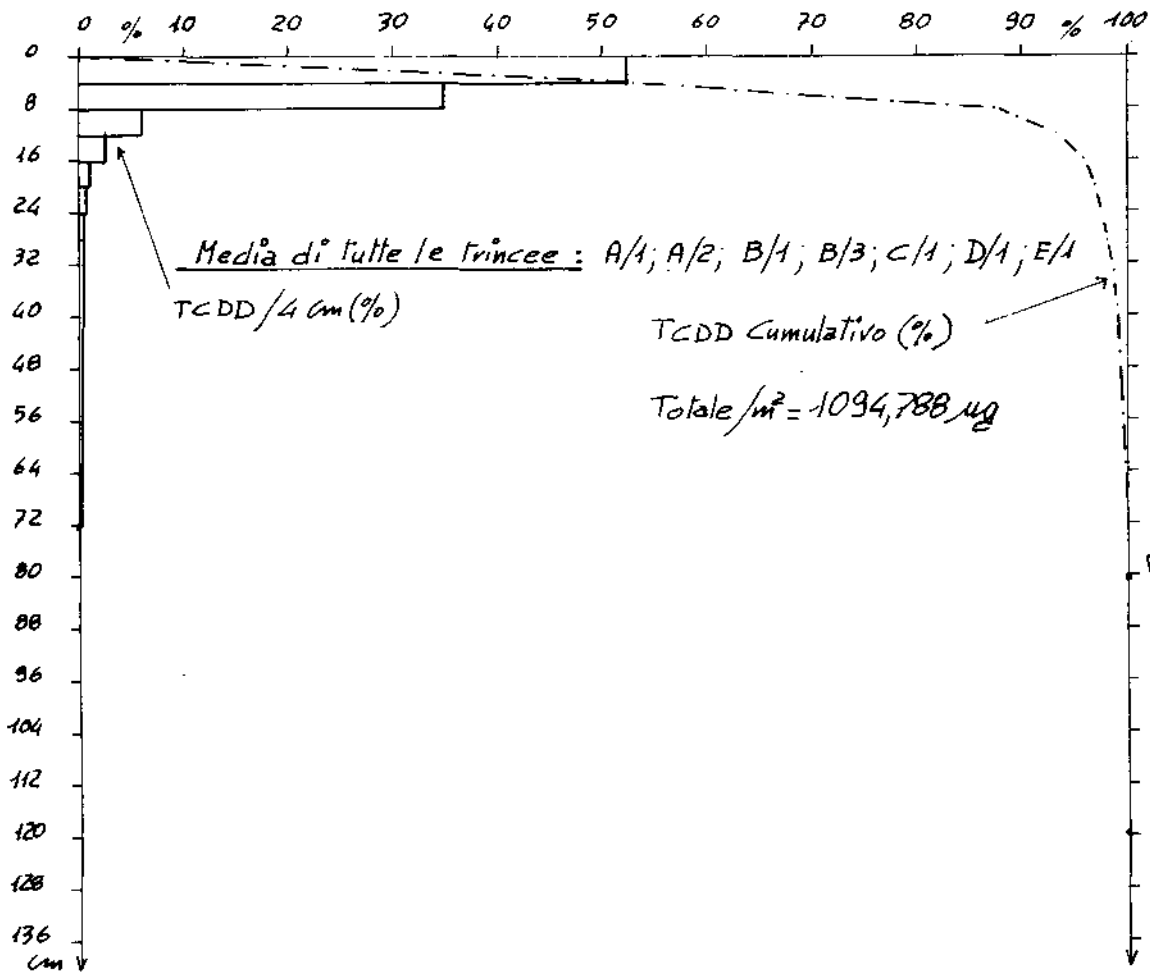


Fig. 15



FOTO N. 1 - Trincea A



FOTO N. 2 - Trincea B



FOTO N. 3 - Trincea D

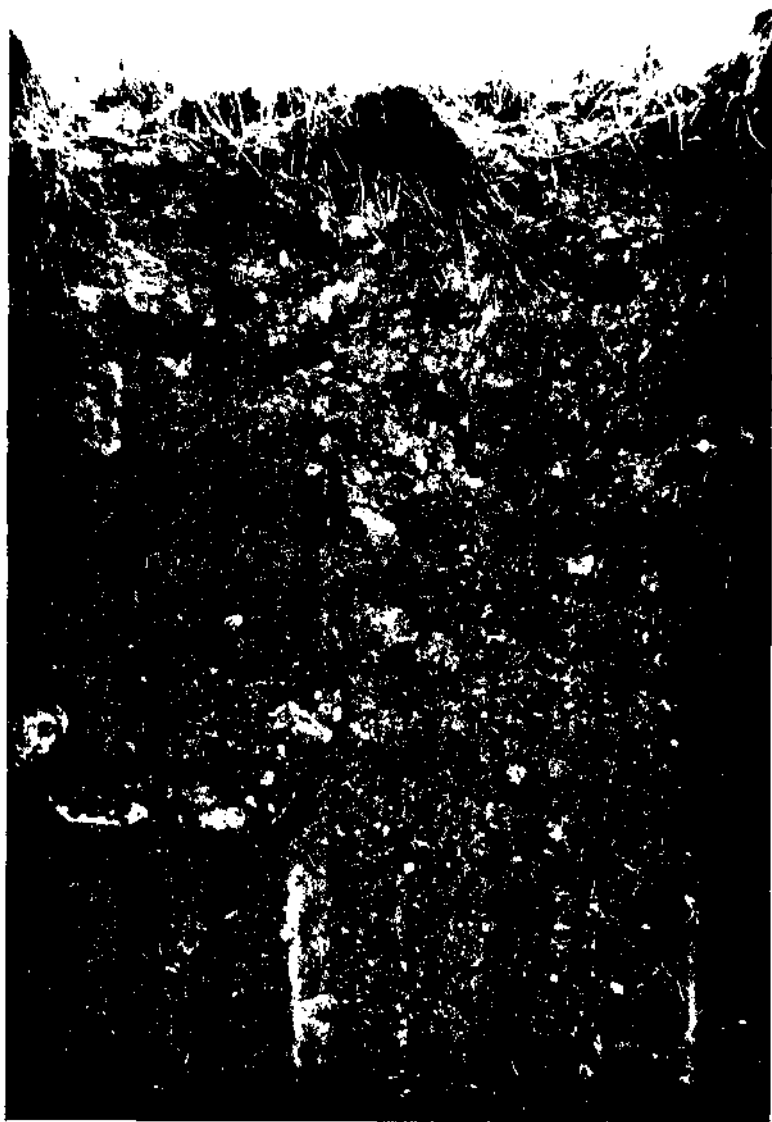
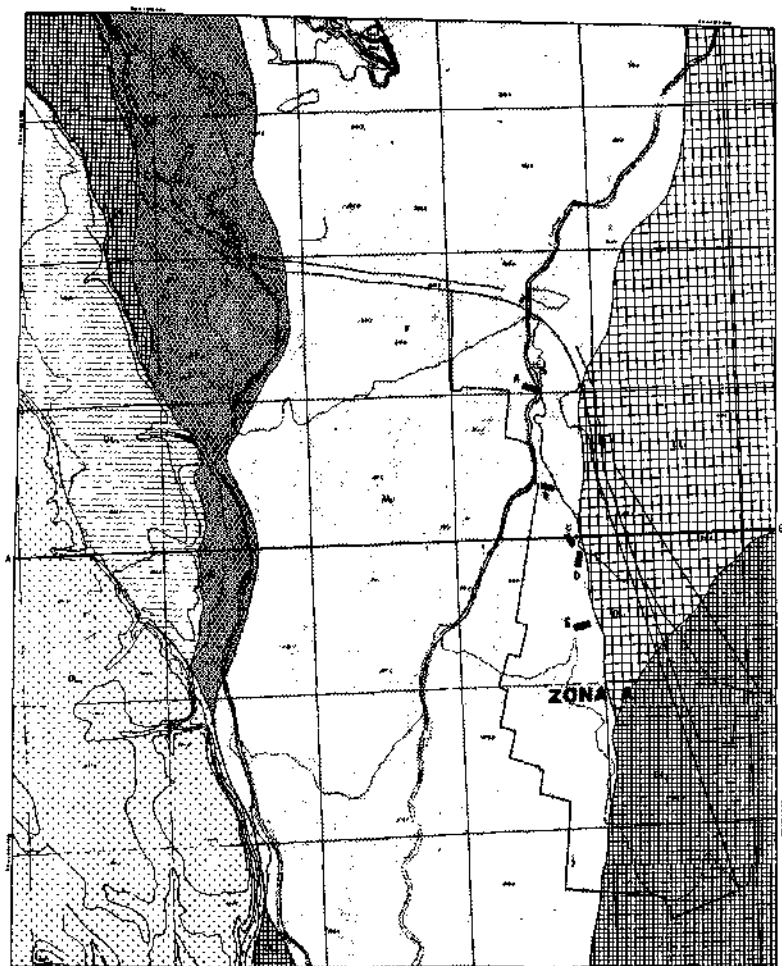


FOTO N. 4 - Trincea E



FOTO N. 5 - Scavo Icnesa





SCALARETTI DIVISIONE 1:10.000


ENR. Firenze 1076


Carta Geologica


LEGENDA


 A₁ - ALLUVIUM RECENTE E ATTUALE


 A₂ - ALLUVIUM ANTICO


 D₁ - DELUVIUM TARDIVO


 D₂ - DELUVIUM RECENTE

 D₃ - DELUVIUM MEDIO

 D₄ - DELUVIUM ANTICO

 Traccia di sezione geologica

 AE Trincee

 Curva sempre

Aldo Cavallaro, Giovanni Colli, Alfredo Gorni, Antonia Iemma,
Gianni Invernizzi e Lauretta Luciani

TECNICHE DI PURIFICAZIONE PER LA DETERMINAZIONE DELLA
2,3,7,8-TETRACLORODIBENZO-p-DIOSSINA (TCDD) AL LIVEL-
LO DI PARTI PER TRILIONE : APPROFONDIMENTO DEL METODO
PER LA ELIMINAZIONE DI POSSIBILI INTERFERENZE DOVUTE
AD ELEVATE QUANTITA' DI PCB_s E DI ALCUNI PESTICIDI
CLORURATI

Riassunto. Viene approfondito il metodo analitico per la deter-
minazione della 2,3,7,8-tetraclorodibenzo-p-diossina (TCDD) in
campioni contaminati provenienti dall'area di Seveso.

La procedura di purificazione consente di eliminare interferen-
ze di alte concentrazioni di PCB_s, DDT e DDE e di sostanze inco-
gnite talora presenti nella ampia gamma di substrati presi in
considerazione (terreni, vegetali, superfici di macchinari, le-
gnami, pavimenti civili ed industriali).

L'abbinamento della gascromatografia ad alta risoluzione median-
te colonne capillari con la frammentometria di massa consente u-
na alta specificità nella determinazione di p.p.t. del contami-
nante in tutti i substrati presi in considerazione.

1) INTRODUZIONE

Il lungo periodo di sperimentazione della metodologia analitica di purificazione dei campioni di varia natura adottata da questo Laboratorio, e quindi approvata dalla Commissione Analitica Regionale, (1), ha messo in evidenza che, a secondo della variazione e della complessità dei vari substrati, si possono verificare fenomeni di interferenze durante la determinazione frammentografica, utilizzando colonne impaccate per la separazione gascromatografica.

Tali interferenze possono incidere sull'analisi in due modi distinti:

- 1) non è consentito il dosaggio del TCDD in quanto vengono notevolmente disturbati i rapporti isotopici.
- 2) Compare, a tempi di ritenzione diversi da quello della TCDD, una serie di picchi che determina un innalzamento del disturbo di fondo per tempi lunghi con conseguente diminuzione della sensibilità e prolungamento dell'analisi.

Questi particolari fenomeni si verificano analizzando campioni di terreno prelevati alle adiacenze di strade; edifici ed attività industriali (l'estratto contiene notevoli quantità di sostanze peciose), come pure analizzando campioni prelevati mediante tamponi di cotone imbevuto di solvente su superfici molto sporche (grassi lubrificanti, cere, resine, ecc.).

Si è quindi ritenuto opportuno effettuare una serie di tentativi di purificazione, sulla base della letteratura disponibile (2-9), tendenti ad eliminare o a ridurre il più possibile le so

stanze interferenti incognite ed a eliminare le ben note interferenze di alcuni pesticidi e di PCB, se contenuti in quantità molto alte (rapporto 1:5000 ed oltre rispetto alla TCDD).

Si è voluto inoltre con queste modifiche tentare di eliminare la purificazione mediante ripartizione con acetonitrile che è abbastanza delicata e di difficile applicazione su grandi serie di campioni e che può comportare apprezzabili perdite del contaminante ricercato.

2) PARTE SPERIMENTALE

a - Reagenti - solventi ed apparecchiature:

Na_2SO_4 anidro, NaHCO_3 , H_2SO_4 concentrato e acetone sono di tipo RP e sono forniti dalla Carlo Erba;

pentano, esano, etere di petrolio 40-60°C, tetracloruro di carbonio, cloruro di metilene, isoottano sono del tipo per pesticidi (Carlo Erba), e vengono controllati: nelle normali condizioni analitiche non devono evidenziare segnali sul tracciato frammentografico;

gel di silice 70-230 mesh (Merk), allumina neutra 70-230 mesh (Merk), flucrisil 60-100 mesh (BDH)

- gascromatografo Dani 3900
 - colonna capillare di 25 m (OV 101)
 - temperatura iniettore 300°C
 - temperatura colonna 210°C
 - temperatura rivelatore ECD 250°C
 - gas di trasporto: elio 0,8 ml/min., splitter 6,5 ml/min.
 - gas ausiliario: argon-metano (60 ml/min.)
 - tempo di ritenzione della TCDD: ca. 21 min.

- spettrometro di massa Finnigan 3200
 - colonna in vetro d.i. 2 mm; l. 1,5 m.
 - fase stazionaria OV 17 al 3% su Chromosorb W HP, 100-120 mesh,
 - temperatura iniettore 270°C,
 - temperatura colonna 260°C,
 - gas di trasporto: elio; flusso 30 ml/min. ca.
 - tempo di ritenzione della TCDD: ca. 3,2 min.

La rivelazione frammentografica si basa sulla determinazione delle M^+/e 320, 322, 324, nel rapporto di 77:100:49.

b - Estrazione

b.1 Terreno

Una quantità pesata di campione (500-1000 g) viene intimamente mescolata ad Na_2SO_4 anidro, fino ad un sufficiente assorbimento dell'umidità e successivamente trasferita in recipiente di vetro munito di tappo a smeriglio.

Campioni di peso superiore (2000-3000 g) vengono suddivisi in porzioni, estratti separatamente, riunendo gli estratti nello stesso pallone di evaporazione.

Si effettua una prima estrazione dibattendo per 5' con 400-500 ml di miscela esano-acetone (4:1 in volume) e successivamente si procede ad altre due estrazioni con 300 ml ciascuna della stessa miscela.

Si decanta e si filtra dopo ogni estrazione, le tre frazioni e stratte vengono riunite e concentrate quasi a secchezza in evaporatore rotante a non più di 40°C.

Le ultime tracce di solvente si eliminano lasciando il recipiente aperto a temperatura ambiente.

Su tale residuo si eseguono le purificazioni descritte in C.2, C.3, C.4.

Solo qualora l'estratto presenti notevoli quantità (0,5-1 g) di sostanze pecciose si rende necessaria la purificazione C.1

b.2 Tamponi (wipe-test)

Il cotone sgrassato, imbevuto di solvente (esano-acetone 4:1 in volume) viene strofinato sulla superficie in indagine e posto in un vasetto di vetro da 500 ml con tappo a smeriglio che servirà per l'estrazione.

Si usa una quantità di cotone variabile da 5 a 20 g a secondo della dimensione della superficie da sottoporre ad analisi.

Si effettuano quindi tre estrazioni successive con circa 200 ml di miscela esano-acetone (4:1 in volume).

Si filtra il solvente eliminandolo il più possibile dal cotone. Le tre frazioni estratte vengono riunite e concentrate come in b.1

Sul residuo ottenuto si eseguono le purificazioni descritte in C.2, C.3 e C.4

b.3 Vegetali

Una quantità pesata di campione (50-200 g) viene tagliata in piccoli pezzi ed introdotta in un vaso per omogeneizzatore insieme a circa 400 ml di miscela esano-acetone (4:1 in volume). Si omogeneizza per ca. 5', si lascia decantare e, filtrando, si porta la soluzione in imbuto separatore da 2 l.

Si estrae per altre due volte con ca. 300 ml di miscela esano-acetone sempre omogeneizzando.

Gli estratti vengono riuniti nell'imbuto separatore, si scarta la fase acquosa, e si lavano due porzioni da 150 ml ciascuna di acqua distillata che viene anch'essa eliminata.

La soluzione viene quindi disidratata con Na_2SO_4 anidro e concentrata come in b.1

Il residuo è successivamente purificato come descritto in C.1, C.2, C.3 e C.4

c - Purificazione

C.1 Colonna di gel di silice

Il residuo proveniente dalle operazioni precedenti viene ripreso con 7 porzioni da 10 ml ciascuna di etere di petrolio 40°-60° dopo aggiunta di una piccola quantità di Na_2SO_4 anidro; ogni porzione viene eluita sulla colonna cromatografica d.i. 10 mm, l. 300 mm) contenente 5 g di gel di silice attivato (nota 1) precedentemente lavato con etere di petrolio.

I 70 ml di soluzione vengono raccolti in pallone e concentrati in evaporatore rotante a non più di 40°C fino a circa 2 ml.

Nota 1 - Il gel di silice 70-230 mesh (Merk) viene tenuto per 24 ore in stufa termostata a 130°C. Dopo raffreddamento, in essiccatore, vi si aggiunge il 2% in peso di acqua e si lascia equilibrare per 48 ore. Non si notano variazioni di attività dopo 10 giorni se conservato in recipiente di vetro con tappo smeriglio.

C.2 Colonna multistrato

Il residuo proveniente dalla precedente fase di purificazione (o dall'estrazione) viene ripreso con 7 porzioni da 10 ml ciascuna di etere di petrolio 40-60°C, ogni porzione viene eluita su una stessa colonna cromatografica preventivamente lavata con etere

di petrolio e preparata nel seguente modo: in una colonna in vetro (d.i. 20 mm, l. 250 mm) chiusa all'estremità inferiore con un batuffolo di lana di quarzo, si introducono, nell'ordine e a secco: Na_2SO_4 anidro 0,5 cm: gel di silice attivato g 5 (nota 1) miscela 8:2 in peso di Na_2SO_4 con NaHCO_3 1 cm, miscela di celite 545 e H_2SO_4 conc. 10 cm (nota 2); Na_2SO_4 anidro 0,5 cm.

Si eluiscono le 7 porzioni di 10 ml lascinandole scolare direttamente su una sottostante colonna di fluorisil, in modo che il TCDD venga fissato per adsorbimento sul fluorisil stesso.

Nota 2 - Si mescolano, in mortaio, 8 g di celite 545 con 4 ml di acido solforico concentrato.

C.3 Colonna di fluorisil

I 70 ml di etere di petrolio si lasciano scolare e quindi eluire su una colonna cromatografica (d.i. 10 mm, l. 300 mm) contenente g 5 di fluorisil attivato (nota 3) precedentemente lavata con etere di petrolio.

Al termine di tale operazione si elimina la colonna multistrato e si eluisce ulteriormente l'adsorbito sul fluorisil con 40 ml di esano all'1% (v/v) di cloruro di metilene.

Sia l'etere di petrolio che quest'ultimo eluente contengono le sostanze grasse e gran parte degli idrocarburi dei PCB e di alcu

ni pesticidi clorurati eventualmente presenti nel campione e vengono quindi scartati.

Il TCDD viene successivamente eluito dalla colonna con 20 ml di una soluzione di esano al 40% (v/v) di cloruro di metilene, raccogliendo l'eluato in beuta da 100 ml.

L'eluato viene portato quasi a secchezza in evaporatore rotante a non più di 40°C e quindi lasciato all'aria a temperatura ambiente per completare l'evaporazione del solvente.

Nota 3 - Attivazione del fluorisil: si calcina a 450°C per 12 ore, quindi si mantiene a 130°C per 24 ore e, dopo raffreddamento in essiccatore, vi si aggiunge l'1,5% in peso di acqua; si porta quindi in recipiente di vetro con tappo smerigliato e si lascia equilibrare per 48 ore. Dopo 10 giorni da tale trattamento, l'adsorbente non presenta variazioni di attività.

C.4 Colonna di allumina e fluorisil attivati

Il residuo dell'operazione precedente viene ripreso con tre porzioni da 2 ml ciascuna di esano; ogni porzione viene portata, in successione, su una colonna (d.i. 5 mm) contenente g 1 di allumina attivata (nota 4) e 0,5 g di fluorisil, attivato come nel passaggio precedente di purificazione, formando due strati di cui il fluorisil è il superiore.

Dopo aver trasferito i 6 ml di esano sulla colonna, si procede ad una prima eluizione con 20 ml di esano al 20% (v/v) di tetracloruro di carbonio, e ad una seconda con 9 ml di pentanocloruro di metilene 4:1 in volume.

Il primo eluato, privo di TCDD, viene scartato, il secondo viene raccolto in una fiala con tappo a vite e con fondo conico.

Il solvente, lasciato a temperatura ambiente, va a secco in circa 8 ore, ottenendo il campione pronto per l'analisi frammentografica.

Nota 4 - Si impiega ossido neutro di alluminio Merk tipo 90, dopo l'eliminazione della frazione passante attraverso un setaccio di 170 mesh; viene attivato a 130°C per 1-2 ore (attività I, secondo Brokmann).

3) CONCLUSIONI

La scelta del rapporto celite-acido solforico nella colonna multistrato evita in genere la formazione di masse carboniose e quindi dei fenomeni di inglobamento del TCDD nei campioni molto sporchi.

Si è constatato che la colonna con fluorisil attivato può sostituire la ripartizione con acetonitrile-etero di petrolio, utilizzata in precedenza, per i normali campioni di terreno e tamponi ed in genere per tutti i campioni contenenti quantità di grassi inferiore a 200 mg.

Si ottiene inoltre una notevole eliminazione degli interferenti più frequentemente riscontrabili (PCB ed alcuni pesticidi clorurati).

Tale separazione, come riportato in letteratura, veniva precedentemente condotta solo sulla colonna di allumina con scarsi risultati qualora il contenuto di PCB fosse molto elevato.

Il trattamento con fluorisil tuttavia non è sufficiente quando il contenuto di grassi è superiore ai 200 mg; in tal caso occorre procedere sempre ad una preliminare ripartizione con acetonitrile.

Quantità note di TCDD variabili tra 0,1 e 0,002 ug, sono state aggiunte sia a terreno che a tamponi privi di diossina e si sono eseguite prove, ottenendo recuperi mediamente superiori all'80% e con riproducibilità soddisfacente (vedi fig. 1 e 2).

Le prove di recupero eseguite sui vegetali hanno dato risultati

variabili a seconda del tipo di vegetale.

Il recupero medio finora ottenuto è del 70%, ma in certi casi ca de fino al 40%.

Sono attualmente in corso ulteriori prove di recupero per ottenere risultati statisticamente accettabili per i diversi tipi di vegetali.

La purificazione dei campioni è risultata notevolmente migliore, rispetto ai metodi in uso (1) per i substrati in indagine.

E' stato finora possibile accertare che quantità di PCB (1221, 1236, 1248, 1254) 5.000 volte superiore alla quantità di TCDD non presentano alcuna interferenza sia al gascromatografo con rivelatore a cattura di elettroni, sia alla frammentografia di massa, rivelando una completa eliminazione degli interferenti. Identico risultato si è ottenuto con p,p'-DDT in quantità 500 volte superiore al TCDD.

Si ritiene che questo ulteriore affinamento del metodo, sulla ba se delle esperienze di parecchi mesi di lavoro e di prove con substrati sufficientemente complessi, consenta di ottenere una maggiore sicurezza nella eliminazione dei bifenilipoliclorurati, anche quando sono presenti in concentrazioni molto alte, e di nu merosi altri interferenti incogniti eventualmente presenti nei substrati esaminati.

Si osserva inoltre che, ottenendo campioni ad elevato grado di purezza, è possibile giungere a maggiori sensibilità strumentali senza il verificarsi di fenomeni di interferenze.

Queste integrazioni nella metodologia, rispetto a quella precedentemente usata, hanno consentito di abbreviare, nel 90% delle analisi finora eseguite, i tempi di analisi frammentografiche a seguito della eliminazione della maggior parte di sostanze rilevabili alle masse m/e 320 - 322 - 324 ed aventi lunghi tempi di ritenzione.

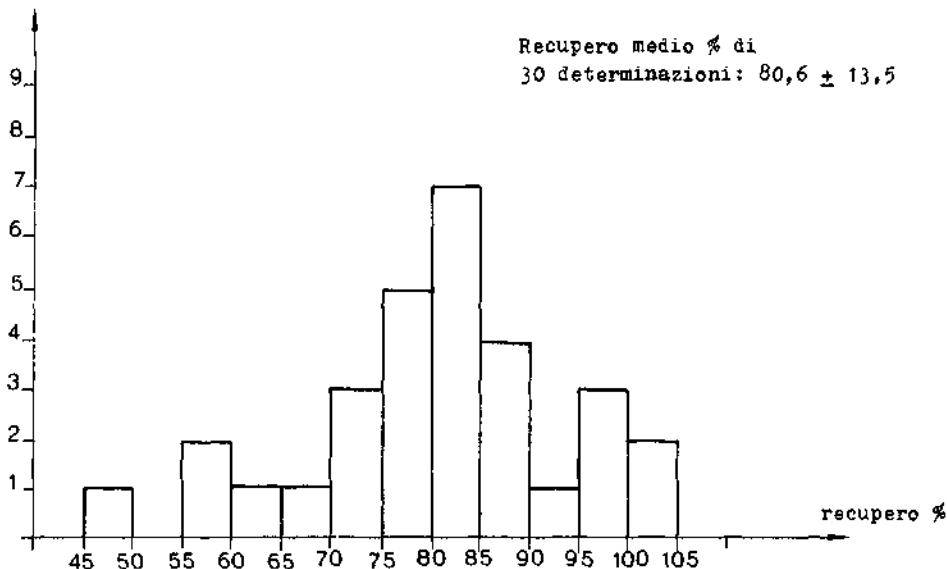
Inoltre l'utilizzo di colonne capillari ad alta risoluzione ci ha consentito di aumentare notevolmente la sicurezza nella valutazione della presenza di TCDD.

Si ringraziano i sigg. : Bartolozzi G., Carreri D., Mongini E., Rizzi F., Scala U., Sprocati G., Villa G.C., per l'assistenza prestata in laboratorio.

FIGURA I

RECUPERO DAI TAMPONI - TCDD AGGIUNTO DA 2 A 100 ng

n. campioni

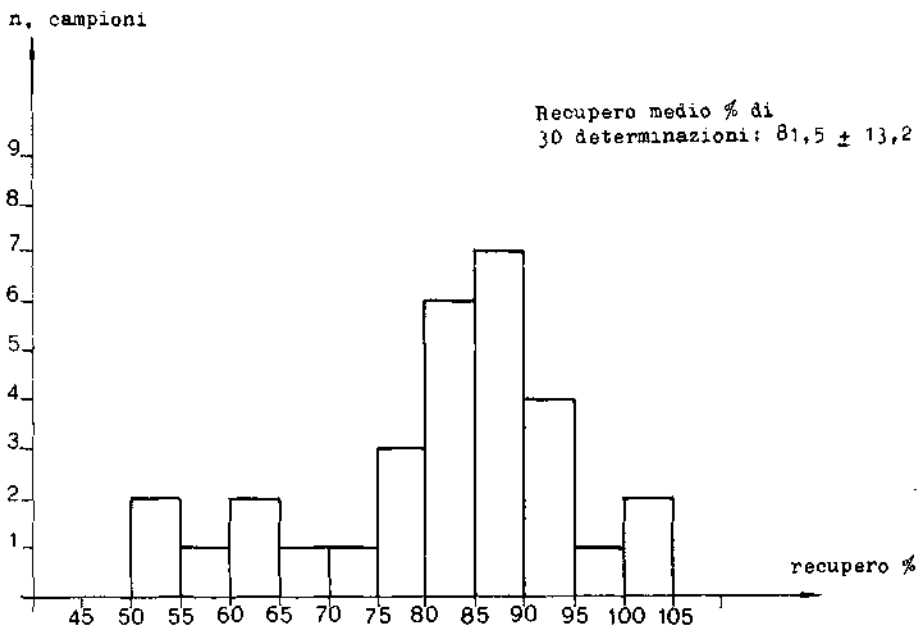


I cinque valori superiori al 95% sono stati ottenuti con l'aggiunta di 100 ng di TCDD, mentre si è ottenuto il 47% di recupero con 5 ng. Non è stato possibile trarre altre correlazioni tra il recupero % e la quantità di TCDD aggiunto.

I risultati sono stati ottenuti inserendo i campioni di recupero nelle serie normali dei campioni provenienti dalla zona di Seveso all'insaputa degli operatori.

Riproducibilità migliore, con deviazione standard inferiore a $\pm 10\%$ si ottiene qualora tutto il procedimento di estrazione e purificazione venga compiuto da un solo operatore.

FIGURA II
RECUPERI DA TERRA - TCDD AGGIUNTO DA 2 A 100 ng



I risultati sono stati ottenuti inserendo i campioni di recupero nelle serie normali dei campioni provenienti dalla zona di Seveso all'insaputa degli operatori.

Riproducibilità migliore, con deviazione standard inferiore a $\pm 10\%$, si ottiene qualora tutto il procedimento di estrazione e purificazione venga compiuto da un solo operatore.

La TCDD è stata aggiunta a ca. 1000 g di terra. Non è stato possibile ottenere correlazioni tra il recupero % e la quantità di TCDD aggiunta.

4) BIBLIOGRAFIA

- 1 - Regione Lombardia: "Dosaggio della 2,3,7,8-tetraclorodibenzo-p-diossina in vari substrati" allegato n. 1 alla relazione della Commissione Analitica - Marzo 1977.
- 2 - Baughman R.W.: "Tetrachlorodibenzo-p-dioxins in the environment high resolution mass spectrometry at the picogram level" Thesis Harvard University - Crambridge, Ma. (1974).
- 3 - Hummel R.A. : J. Agr. Food Chem. 25, 1049 (1977).
- 4 - Baughman R.W., Meselson M. : Environ. Health Persp. 5, 27 (1973).
- 5 - Buser H.R., H.P. Bosshardt: J. of Chromat. 90, 71 (1974).
- 6 - Shadoff L.A., Hummel R.A. : "Determination of 2,3,7,8-tetra-chlorodibenzo-p-dioxin at the part per trillion level in environmental samples by gaschromatography - mass spectrometry"- Comunicazione personale. -
- 7 - McKinney J.D. : "Analysis of TCDD in Environmental samples" - Comunicazione personale -
- 8 - M.L. Porter, J.A. Buzks: J. of the A.O.A.C. 54, 1426 (1971).
- 9 - Buser H.R. : Analytical Chem. 49, 918 (1977).

Gabriele Rebuzzini

ISTITUZIONE E GESTIONE DI STAZIONI FILTRO
PER LE ZONE CONTAMINATE DA TCDD

Riassunto. Si è voluto illustrare con questa nota gli interventi che si sono dovuti affrontare per la protezione degli operatori addetti alla bonifica nelle zone contaminate da TCDD, e le esperienze acquisite in un campo nel quale i metodi ed i sistemi anti-diossina non esistevano e nulla si sapeva a tale proposito.

Una delle prime incombenze che si dovette affrontare per la bonifica dei territori inquinati dalla diossina, dopo una primaria mappatura con l'indicazione della zona maggiormente inquinata condotta a termine dai tecnici del L.P.I.P. di Milano, fu l'installazione della stazione, denominata filtro, nella quale i vari operatori, che dovevano lavorare nella zona contaminata, avrebbero dovuto sottoporrsi a delle norme di protezione e di sicurezza per la salvaguardia della propria salute.

Con D.P.G.R. N. 5 del 3 settembre 1976 e D.P.G.R. N. 30 del 13 ottobre 1976, tutte le operazioni di primo intervento furono affidate all'Amministrazione Provinciale di Milano la quale incaricò il coordinatore responsabile del settore antinquinamento del L.P.I.P. di Milano alla predisposizione, installazione e funzionamento delle stazioni filtro.

Tale incarico, dati i tempi ristretti di attuazione imposti e nessuna esperienza alle spalle, si rivelò arduo ed estremamente impegnativo in quanto pressochè ignoti erano gli effetti che la diossina poteva provocare sull'organismo umano e quindi non si conosceva quale tipo di prevenzione era necessario adottate per evitare la contaminazione.

Lo scienziato americano Allan Pollard il 13 agosto 1976 dichiara: "Metodi e sistemi anti-diossina non esistono. Non sappiamo nulla, nemmeno in America".

Con questa prospettiva si trattava di impostare con urgenza una organizzazione nuova, senza esperienze precedenti, unica nel suo genere e con strutture praticamente inesistenti.

Con una disposizione del 13 settembre 1976 la Regione Lombardia aveva individuato tre località site nel Comune di Seveso e precisamente:

- il campo sportivo
- via Vignazzola
- via delle Grigne

presso le quali dovevano essere installate le stazioni filtro, appunto per disciplinare l'ingresso dei civili che avrebbero dovuto recar

si nella zona A e per i lavoratori che sarebbero stati impiegati nelle zone A e B.

Una stazione filtro era stata nel frattempo predisposta presso la ditta ICMESA per tutti coloro che dovevano entrare nella fabbrica. Come primo intervento si cercò di utilizzare i locali degli spogliatoi del campo sportivo.

Fu bonificato il piazzale antistante gli spogliatoi con l'asportazione di circa 30 cm. di terreno, importando uno strato di ghiaia ed a sfaltando il tutto con conglomerato bituminoso.

A tempo di record furono trasformati i locali degli spogliatoi.

Due locali divennero luogo di spogliatoio e deposito indumenti personali e vestizione con quelli dati in dotazione; un altro locale completamente isolato dal resto diventò luogo di sosta per coloro che rientravano dalla zona contaminata. In detto locale, cosiddetto "sporcio", si eseguiva la svestizione completa e il deposito di qualsiasi tipo di vestiario indossato per l'entrata nella zona inquinata: da qui si accedeva al locale docce nel quale funzionavano 5 impianti, portati a 10 dopo qualche tempo.

Un piccolo locale di circa 5 mq. fu trasformato in ufficio registrazione e magazzino di tutto il materiale da distribuire e controllo delle autorizzazioni ed idoneità per coloro che dovevano accedere alla zona contaminata.

Fu costituito un registro nel quale veniva registrata l'ora di entrata e di uscita di ogni addetto alla bonifica e tutto il materiale dato in dotazione.

Nel giro di pochi giorni tutto fu pronto ed il 20 settembre 1976 fu aperta la prima stazione filtro e con essa incominciarono le innumerevoli piccole e grandi difficoltà e gli interminabili problemi che quotidianamente bisognava risolvere, il tutto aggravato dal numero rilevante di persone che dovevano accedere alla zona inquinata.

A gestire le stazioni filtro furono inviati i Periti della sezione di Igiene Industriale, appartenenti ad un settore del Laboratorio che era allora di recente costituzione.

Il lavoro di manovalanza fu affidato a due persone assunte a contratto a termine, con l'aiuto degli Inservienti della sezione Inquinamento Atmosferico.

Il materiale protettivo che veniva consegnato ad ogni operatore che entrava nella zona contaminata, come da disposizione regionale del 13 settembre 1976, doveva consistere in:

- 1) tuta (leggera o pesante o impermeabile)
- 2) pigiama di flanella o calzamaglia
- 3) occhiali
- 4) maschera anti-polvere
- 5) guanti lunghi
- 6) stivali in PVC

Nel frattempo si dovette delimitare il piazzale bonificato ed asfaltato in due zone; una per il parcheggio degli automezzi per coloro che dovevano entrare ed un altro, recintato con rete metallica, dove parcheggiavano gli automezzi che entravano in zona A.

Infatti, per gli spostamenti in zona A, furono messi a disposizione dall'Amministrazione Provinciale tre automobili Giardinetta le quali, dalla loro entrata, non sono più uscite dalla zona A.

Frattanto, all'incalzare delle opere di bonifica, si verificò il naturale aumento degli addetti alla stessa.

Dalle 231 presenze del settembre 1976, si passò alle 1589 dell'ottobre ed alle 1681 del novembre dello stesso anno, per cui la prima stazione filtro risultò insufficiente.

Una seconda stazione, resasi indispensabile, fu costruita, per motivi di praticità ed organica conduzione, tralasciando i primari progetti che la prevedevano in via Vignazzola ed in via delle Grigne, sul piazzale adiacente alla prima stazione.

Si trattava di una costruzione prefabbricata di 216 mq. di superficie nella quale trovavano posto un ufficio-magazzino, un ampio locale per la svestizione con n. 152 armadietti per gli indumenti personali, n.2 locali per le docce con n. 21 impianti, un grande locale per la svestizione ed il deposito del materiale indossato nella zona inquinata,

oltre ai servizi igienici ed all'impianto di condizionamento degli ambienti.

All'esterno, protetta da una tettoia, sia per la prima che per la seconda stazione, fu creata una zona, di 150 mq., per il lavaggio ed il deposito degli stivali individuali. (N.B. - Gli stivali furono e sono l'unico materiale parzialmente recuperato e riciclato: essi vengono sostituiti dopo 15-20 giorni di lavoro).

Con l'apertura di questa seconda stazione, avvenuta il 15 dicembre 1976, la situazione andò razionalmente migliorando.

Fu possibile un maggior controllo ed una maggiore organicità di esercizio.

Con l'arrivo della stagione più fredda, su pressione degli addetti che rifiutavano in caso contrario di entrare in zona a proseguire i lavori, si dovette modificare la dotazione del vestiario prestabilita dalla Regione.

Si arrivò così al seguente materiale in dotazione:

- n. 1 paio di stivali
- n. 1 paio di guanti da lavoro (pelle o gomma nei vari tipi) secondo l'attività svolta
- n. 1 paio di guanti di lana
- n. 1 maschera anti-polvere di tipo diverso secondo la lavorazione
- n. 1 paio di occhiali
- n. 1 o 2 paia di calze di lana, secondo le esigenze personali
- n. 1 calzamaglia, oppure
- n. 1 tuta intera di lana
- n. 1 maglia di lana a manica lunga
- n. 1 maglia in tessuto acrilico con collo a "dolce vita"
- n. 1 paio di mutandoni di lana a gamba lunga
- n. 1 o più asciugamani per doccia
- n. 1 tuta di diverso tipo, secondo le esigenze di lavoro.

In casi particolari, dovuti all'inclemenza del tempo, alla particolare reattività dei soggetti ed al tipo di lavoro svolto, venivano forniti altri indumenti, in particolare un supplemento di calze, maglie o mutande di lana e slip.

Quest'ultimo provvedimento fu ripreso dalla Regione la quale, sul programma di Bonifica pubblicato sul Bollettino Ufficiale della Regione Lombardia il 14 luglio 1977 nel capitolato "Protezione dei lavoratori" al comma "Indumenti protettivi", diceva:

" La dotazione protettiva è composta da stivali, tute, guanti, mascherina, occhiali e biancheria intima. Quest'ultima varia a seconda dell'andamento climatico, del tipo di lavoro svolto e dalle esigenze individuali."

" Al termine del turno di lavoro (fissato in 4 ore) l'operatore sveste di tutti gli indumenti protettivi ed effettua una doccia prima di indossare gli abiti civili. Gli indumenti usati sono stati fino ad ora gettati."

Alla gestione di quanto sopra è da aggiungere il problema notevole dell'approvvigionamento dei vari materiali e del loro magazzino.

Al primo ha provveduto e provvede tuttora il Provveditorato Generale della Provincia su richiesta specifica del responsabile delle stazioni filtro.

Inizialmente le richieste venivano effettuate secondo le esigenze giornaliere e l'acquisto doveva essere fatto talvolta anche nella stessa giornata.

Attualmente è possibile fissare un programma trimestrale anticipato.

Inizialmente i magazzini di stoccaggio erano ubicati nelle autorimesse, appositamente sgombrate, del Laboratorio.

L'amministrazione ed il movimento di detto materiale era tenuta dall'Economato del Laboratorio, mediante un operatore e due magazzinoieri, oltre all'Economo.

Giornalmente un Inserviente della sezione Inquinamento Atmosferico o un Vigile Disinfettatore provvedeva, mediante camion, al trasporto del materiale dal Laboratorio di Milano alle stazioni di bonifica a Seveso.

A mano a mano che le esigenze aumentavano, furono costruiti, accanto alle stazioni filtro, dei magazzini prefabbricati in lamiera aventi una superficie di 25 mq. cadauno.

Attualmente ne esistono 6.

Con questa soluzione tutto il materiale arriva e viene gestito direttamente a Seveso.

In data 3 febbraio 1977 il Coordinatore dei servizi sanitari connessi alle operazioni di bonifica, Prof. Carlo Volpato, nominato dalla Regione, emetteva le seguenti prescrizioni:

- " 1) I mezzi che sono entrati in zona A, non possono più uscire;
- 2) i mezzi che operano nelle zona B, quando questa è fornita di acqua (Desio, Cesano, ecc.) devono essere lavati sul posto (un responsabile ed uno solo per ogni Ditta dovrà però rispondere di tale operazione);
- 3) i mezzi che hanno operato in zona B e non possono essere lavati sul posto, rientrano attraverso un passaggio adeguato praticato nel primo dei due piazzali e seguono un percorso obbligato che porta al lavaggio degli automezzi ed al loro successivo ricovero sotto le tettoie. Il personale addetto all'automezzo non potrà poi passare per lo stesso piazzale, ma dovrà essere avviato, attraverso un camminamento, alla stazione filtro.

In tal modo:

- a) nessun automezzo entrerà più nel piazzale delle stazioni filtro;
- b) nessuna persona in tuta protettiva passerà per detto piazzale.
- Completare le operazioni di istituzione delle pompe di lavaggio e di recinzione, operazione che si conta ultimata per il 20/2, sarà necessario a procedere a prelievi onde accertare se esiste contaminazione da TCDD dell'asfalto del piazzale, delle pareti delle baracche, ecc., per il che si richiede l'intervento del Laboratorio Provinciale.

Al fine di meglio disciplinare il complesso della situazione del piazzale antistante il filtro, si prega il Dr. Rebuzzini, responsa

bile delle stazioni filtro, di considerare l'opportunità di sostituire il divieto di ingresso alle autovetture che si recano al filtro. Le stesse autovetture potrebbero essere parcheggiate davanti al cimitero."

Venne così vietato l'ingresso delle autovetture e dei pullman che trasportavano gli addetti alle opere di bonifica.

Tali veicoli dovevano sostare nella zona esterna alle stazioni.

Fu installata una barriera mobile presso la stazione di blocco gestita dai Carabinieri ed alle stazioni filtro potevano accedere solo gli automezzi muniti di uno speciale contrassegno.

Con il 1° marzo 1977 si iniziò anche l'opera di costante pattugliamento attorno alla zona contaminata da parte di 80 militari dell'Esercito, ai quali bisognava fornire giornalmente e singolarmente tute, guanti, maschere, stivali, calze, asciugamani.

Con l'aumentare del numero degli addetti alla bonifica: 3294 nel gennaio 1977; 4373 nel febbraio; 6330 nel marzo, le due stazioni di dimostrarono insufficienti.

Ecco quindi la necessità di installare una terza stazione molto più ampia ed efficiente delle precedenti, con annesso un altro locale per uso magazzino.

Questa stazione ricalcava le disposizioni operative di quelle precedenti, però con dei locali più ampi e con un numero maggiore di docce.

In totale, fino al dicembre 1977, erano utilizzate:

A - STAZIONE FILTRO N. 1

ricavata dagli spogliatoi del campo sportivo di Seveso, occupa una superficie utile di 140 mq. e comprende:

- a) un locale per la registrazione e la distribuzione del materiale;
- b) due locali per la svestizione e deposito degli indumenti personali, provvisto di attaccapanni e di n. 26 armadietti;
- c) n. 10 docce;
- d) un locale per deposito indumenti e materiali usati;
- e) n. 1 tettoia chiusa per bonifica e deposito stivali, di mq. 100;

zona B, mentre dalle altre si accede solo alla zona A.

Con il variare della stagione si rese necessario modificare la dotazione degli indumenti per gli addetti ai lavori nelle zone A e B.

Pertanto il vestiario distribuito, secondo la stagione, era:

PRIMAVERA - tuta leggera o pesante e impermeabile (nei giorni di pioggia);

- occhiali;
- maschera, nei vari tipi secondo le lavorazioni;
- guanti di cuoio, gomma o neoprene con sottoganti in cotone;
- maglia di cotone a manica lunga;
- mutande di cotone a gamba lunga;
- calze di cotone.

ESTATE

- tuta leggera;
- occhiali antiappannanti;
- maschera, nei vari tipi secondo le lavorazioni;
- stivali;
- guanti in gomma, neoprene o cuoio con sottoganti di cotone;
- calze di cotone;
- slip di cotone;
- maglietta a mezza manica di cotone.

AUTUNNO

- tuta leggera o pesante e impermeabile (nei giorni di pioggia);
- stivali;
- maschera, nei diversi tipi secondo le lavorazioni;
- occhiali;
- guanti nei diversi tipi con sottoganti in cotone o in lana;
- maglia tipo "dolce vita" di lana;
- calzamaglia di lana o mutande a gamba lunga con slip a richiesta;
- calze di lana.

- INVERNO - tuta leggera o pesante ed impermeabile (secondo le condizioni atmosferiche);
- occhiali;
 - maschera, nei diversi tipi secondo le lavorazioni;
 - stivali;
 - guanti nei diversi tipi con sottoguantanti in lana;
 - mutande di lana a gamba lunga con slip a richiesta;
 - calzamaglia di lana;
 - maglia di lana;
 - calze di lana;
 - maglia tipo "dolce vita" di lana.

Inoltre, quando si doveva lavorare nelle zone più inquinate, erano distribuiti, indipendentemente dalla stagione, tute pesanti e maschere facciali con filtri adatti o caschi speciali protettivi.

Presso la stazione filtro N. 2 è stato ricavato poi un locale per lo ufficio di Direzione ed un altro per uso infermeria, nel quale presta servizio una Assistente sanitaria.

Il controllo del rispetto delle norme all'interno della zona inquinata è svolto dai Vigili Sanitari Provinciali.

Per ciò che concerne il personale, la situazione andò migliorando quando nel marzo 1977 furono assunti cinque operai per le varie opere di pulizia e tre Vigili Dinsifettatori e due Inservienti furono distaccati dal Laboratorio e dall'Ufficio Tecnico provinciali.

Questo personale, 10 persone in tutto oltre al responsabile e all'Economo del Laboratorio per la parte amministrativa, sostituì integralmente gli operatori della sezione di Igiene Industriale e di Inquinamento Atmosferico che poterono dedicarsi alle loro incombenze d'istituto.

Dopo la decontaminazione delle zone A6 e A7, la maggior parte della popolazione, nel settembre del 1977, potè rientrare nelle proprie case e riprendere la propria vita normale.

Molto rimane ancora da fare per le altre zone contaminate e le stazioni filtro rimangono dei centri indispensabili, aperti anche la domenica, per consentire la continuazione della bonifica a tutela della salute degli operatori addetti.



NORME PER L'ACCESSO ALLA ZONA A VALIDE PER TUTTI

PER L'ACCESSO

- Esibire il permesso rilasciato dall'ufficiale sanitario
- Ritirare gli indumenti stabiliti dagli incaricati
- Spogliarsi completamente dei propri indumenti ed indossare gli indumenti consegnati

PER L'USCITA

- Lavare gli stivali nelle apposite vasche
- Spogliarsi completamente depositando gli indumenti negli appositi contenitori
- Fare la doccia
- Indossare gli indumenti personali.

N.B. *E' vietato asportare il materiale dato in dotazione.
Ai trasgressori delle norme sopraindicate, non solo non sarà più consentito l'accesso nella zona, ma saranno segnalati alle autorità competenti per i provvedimenti relativi.*

IL RESPONSABILE DELLE STAZIONI FILTRO
Robuzza dott. Gabriele

Aldo Cavallaro, Giancarlo Tebaldi, Roberto Gualdi e Giovanni Colli

ANALISI MEDIANTE CONSIDERAZIONI METEOROLOGICHE E FISICHE DEL TRASPORTO E DELLA DEPOSIZIONE AL SUOLO DEL TCDD FUORIUSCITO IL 10/7/1976 DALLA DITTA ICMESA

Riassunto. La diffusione della nube tossica fuoriuscita dalla ditta Icmesa è stata analizzata sulla base delle condizioni meteorologiche esistenti al momento dell'incidente e nell'ora successiva. Sono stati esaminati gli anemogrammi al suolo delle sei stazioni meteorologiche installate nell'area settentrionale della provincia di Milano e quelli in quota dell'Aeronautica Militare di Linate. In questo modo si è potuto definire il cammino compiuto dalla nube.

Per determinare la distanza fino alla quale è avvenuto il trasporto si è cercata la legge di dispersione del TCDD al suolo. L'analisi statistica dei dati di concentrazione rilevati lungo la direttrice principale mostra due diversi andamenti: uno a decremento veloce nei primi 2 km; il secondo a decremento più lento.

Calcolando una regressione su questi ultimi valori si è valutato che il limite di contaminazione di $0,2 \text{ ug/m}^2$ si verrebbe a trovare a 10,5 km dall'Icmesa.

La verifica sperimentale eseguita secondo il criterio delle direttrici ha confermato sufficientemente il dato teorico sia riguardo l'ordine di grandezza del valore di TCDD che riguardo la legge di decremento.

1) SITUAZIONE METEOROLOGICA AL MOMENTO DELL'INCIDENTE
ALL'ICMESA. -

Il giorno 10 luglio 1976, dalle ore 12,40 alle ore 13,10 legali, nelle zone di Meda e di Seveso le condizioni meteorologiche erano caratterizzate da cielo sereno, fortissima isolazione e relative condizioni di moderata instabilità.

Dall'esame dei dati del sondaggio termodinamico, iniziato intorno le ore 12,30 legali, effettuato dalla Stazione Radiosondaggi dell'Aeronautica Militare dell'Aeroporto di Milano-Linate (fig. 1), risultava una leggera instabilità nel primo spessore di 1500 m. dell'atmosfera e la presenza di una corrente aerea proveniente da SSW nei primi strati e ruotante gradualmente fino a NW alla quota di 900 m.; la velocità del vento al suolo era di circa 16 kmh^{-1} con graduale diminuzione con la quota fino ad un minimo di 10 kmh^{-1} a 400 m. per poi aumentare di nuovo a quote più elevate.

Sulla zona di interesse, a causa della eterogenea orografia e topografia locale, nonchè per l'ora della giornata, permanevano condizioni di turbolenza nella massa d'aria ed una notevole variabilità nell'intensità e nella direzione di provenienza del vento.

Difatti, dalla correlazione grafica dei regimi anemologici registrati dalle stazioni meteorologiche della rete provinciale prese in considerazione (fig. 2), si può desumere che nell'intervallo di tempo in cui si presume sia avvenuto il trasporto e la di-

spersione della nube tossica (dalle ore 12,30 alle 14,30), il campo medio del vento al suolo, a causa degli effetti topografici, non è stato nè uniforme, nè concorde tra le varie stazioni; ciò perchè, mentre a Legnano ed a Carate Brianza il vento soffiava dai quadranti nord-occidentali, a Trezzo spirava da quelli meridiionali, a Niguarda, Juvara e Linate proveniva da quelli sud-occidentali.

Ne deriva, come conseguenza, una convergenza dei venti lungo una direttrice che costeggiava i pendii delle prime colline della Brianza, con una componente dal settore occidentale nell'area interessata dalla nube tossica.

Da quanto sopra esposto, si deduce che la traiettoria media dell'effluente, dopo circa 2 km nella direzione SSE, avrebbe subito una deviazione in direzione SE; come peraltro confermato dai risultati delle indagini analitiche sul terreno.

Per poter definire l'area di ricaduta al suolo della diossina (TCDD), in funzione della situazione meteorologica, occorrerebbe conoscere l'entità, peraltro non quantizzabile, dei fenomeni di turbolenza termica e meccanica, che hanno determinato l'andamento strutturale del pennacchio (fig. 1) e della sua dispersione, nonchè del "trend" della direzione di provenienza del vento e della sua oscillazione azimutale.

Premesso quanto sopra, si fa notare che la stazione meteo più vicina al luogo dell'incidente è quella di Carate Brianza, dal cui anemogramma si deduce che, pur essendo il vento mediamente prove-

niente da NNW, oscillava continuamente da N ad W, con qualche spigolosa punta da SW e, verso la fine del fenomeno, da NE.

Dalla situazione meteorologica su esposta, si può spiegare l'irregolare distribuzione e ripartizione al suolo del TCDD e la sua deposizione in punti situati anche al di fuori della direzione prevalente del vento.

2) VALUTAZIONE STATISTICA DELLA DEPOSIZIONE DEL TCDD

Si premette che l'area di deposizione del TCDD è stata valutata in due zone distinte ma contigue: la zona "A", sulla quale è stata operata una grigliatura con maglie di 50 m. di lato, e la zona "B", con maglie di 150 m. di lato.

Nella mappatura generale (zona "A" + zona "B") si rileva, in linea di massima, una diminuzione delle concentrazioni al suolo di TCDD in funzione della distanza dalla sorgente.

In particolare, nella zona "A" la diminuzione della concentrazione è molto più rapida che non nella zona "B".

Inoltre, sempre nella zona "A", la disposizione dei nuclei di massima concentrazione conferma l'esistenza del moto turbolento dell'aria.

Ciò si rivela tracciando le isoconcentrazioni in $\mu\text{g m}^{-2}$ dei valori di TCDD, ricavati dalla mappatura della zona "A" completata il

27 novembre 1976 (tav. 1).

In questo modo si è potuto anche evidenziare che i nuclei di più alta concentrazione di TCDD partivano dall'ICMESA ed erano abbastanza regolarmente allineati lungo una direzione SSE parallela alla superstrada Milano-Meda; nella zona "B" i singoli valori delle concentrazioni di TCDD si presentavano molto dispersi a causa delle irregolari oscillazioni azimutali del vento, tanto che non è stato possibile disegnare le linee di isoconcentrazione.

Tracciando una sezione lungo una linea spezzata congiungente i valori di massima concentrazione di TCDD nelle zone "A" e "B", e riportandola su carta semilogaritmica (fig. 3), si nota che il profilo della concentrazione per tutta la zona "A" e una parte di quella "B" può essere mediato da una retta di equazione:

$$\text{Log } y = \text{Log } y_0 - ax$$

Eseguendo una regressione lineare sui punti di minimo e di massimo del grafico si è ricavata l'espressione analitica della curva della diminuzione del TCDD in $\mu\text{g m}^{-2}$ con la distanza dall'ICMESA:

$$C_{(\text{TCDD})} = 2.810 \cdot 10^{-1.0x} \quad /1/$$

dove x è la distanza sotto-vento dall'Icmesa misurata in km.

Analogo procedimento è stato eseguito per la distribuzione del TCDD nella zona "B" lungo l'asse medio dell'effluente. L'andamen

to è sempre un esponenziale decrescente, ma con un diverso fattore di decremento e l'espressione analitica è la seguente:

$$C_{(TCDD)} = 15.60 \cdot 10^{-0.22x} \quad /2/$$

dove x è la distanza in chilometri dal confine della zona "A".

Si è anche calcolato l'errore standard della stima $\pm S_{yx}$ che fornisce una valutazione della dispersione dei punti intorno alla media, e le cui espressioni sono le seguenti ($\mu\text{g m}^{-2}$) per la zona "A":

$$+ S_{yx} = 5.400 \cdot 10^{-1.0x}$$

$$- S_{yx} = 1.800 \cdot 10^{-1.0x}$$

per la zona "B":

$$+ S_{yx} = 38 \cdot 10^{-0.22x}$$

$$- S_{yx} = 11 \cdot 10^{-0.22x}$$

Da alcune considerazioni sulla distribuzione del TCDD rilevato nella prima mappatura, in cui si è riscontrato che il quantitativo di diossina diminuisce di circa 6 volte in ragione del raddoppio della distanza dalla fabbrica Icmesa (2); si è tentato di esprimere con una funzione matematica questo decremento.

Mediante un procedimento algebrico si è dedotta una legge di decremento del tipo:

$$y = y_0 \cdot x^{-2.6}$$

effettivamente verificata in un limitato "range" da 400 a 1200 m. dall'Icmesa.

Interpolando tale curva di tipo geometrico con altri punti della prima serie di accertamenti, si è ricavato una curva di decremento di tipo esponenziale come le precedenti /1/ e /2/, la cui e spressione analitica è:

$$C_{(TCDD)} = 20.000 \cdot 10^{-1.28x} \quad /3/$$

dove x è la distanza in chilometri dall'Icmesa.

Riportando tale equazione su carta semilogaritmica (fig. 3) si ottiene una retta che inviluppa i massimi della zona "A" e che ha come estremo superiore il valore di $20.000 \mu\text{g m}^{-2}$ di TCDD, concentrazione effettivamente riscontrata nella prima mappatura della zona "A" nei pressi dell'Icmesa.

Le equazioni /1/ e /3/ sono state inoltre riportate nella fig.4 e la /2/ nella fig. 5 su scala decimale per meglio evidenziare l'andamento delle concentrazioni di TCDD nelle zone "A" e "B". E' evidente la differenza di decremento delle concentrazioni tra la zona "A", in cui il tasso medio di TCDD diminuisce di un fattore 10/km e la zona "B", in cui tale decremento avviene in 4.6 km .

Tale diversità di distribuzione del TCDD tra le zone "A" e "B"

può solo in parte essere spiegata da considerazioni meteorologiche, come la deviazione verso E del vento a sud della linea ferroviaria Seregno-Saronno, o dalla diversa topografia: ampie distese coltivate nella zona "A" e maggior numero di costruzioni in quella "B"; che potrebbero solo giustificare l'elevata dispersione dei valori della zona "B", per effetto di una maggiore turbolenza dell'aria, ma non il diverso indice di decremento con la distanza dall'Icnesa.

Una spiegazione logica di questo diverso tasso di deposizione tra i primi due chilometri dall'Icnesa e quello verificatosi a distanze superiori si può ricercare nella seguente ipotesi, già avanzata da questo Laboratorio e confermata dalla Cremer e Warner LTD (3) con il seguente giudizio: "Verso la fine del fenomeno di fuoriuscita dei gas dal tubo di sfogo del reattore, a causa della progressiva diminuzione della pressione interna, la velocità di emissione è scesa a valori inferiori alla velocità del suono, determinando l'emissione di particelle o goccioline piuttosto grandi".

Ne è derivato che, con velocità più elevate di ricaduta, le particelle sarebbero andate a depositarsi più vicino alla sorgente di quelle più minute (aerosols) emesse nella prima "fase".

Riportando gli andamenti medi delle concentrazioni di TCDD nelle zone "A" e "B" su carta logaritmica si ottengono le curve di fig. 6, che sono in buon accordo con quanto riportato in letteratura sui fenomeni di trasporto atmosferico e di deposizione per inui-

nanti emessi da una sorgente puntiforme, elevata sopra un terreno piatto.

Quanto sopra è in accordo con lo studio di D.L. Ermak (4) che analizza, tra l'altro, il caso in cui la deposizione al suolo di particelle del pennacchio sia dovuta prevalentemente a sedimentazione gravitazionale, comportamento tipico di quelle con diametro maggiore od uguale a 50 microns, e quindi con velocità di deposizione coincidente con la velocità terminale della sedimentazione gravitazionale.

A conferma dell'ipotesi avanzata, è detto (4) che con valori crescenti della velocità di ricaduta, il valore del massimo flusso di deposizione delle particelle al suolo cresce sempre di più, mentre il punto di più alta concentrazione si avvicina asintoticamente alla sorgente.

Infine, la variazione del tasso netto di deposizione al suolo, cioè il rapporto tra la quantità di inquinante, ricaduta fra la sorgente e la distanza x sottovento, e la quantità totale di inquinamento emesso, indica che, in generale, con l'aumentare della velocità di sedimentazione, la deposizione al suolo risulta sempre più circoscritta attorno alla sorgente.

Conseguentemente, ne risulta contaminata un'area sempre più ristretta, ma con una concentrazione sempre più alta di inquinante.

3) VERIFICA SPERIMENTALE

L'analisi statistica sulla distribuzione dei valori delle concentrazioni di TCDD, riscontrati sulla mappatura delle zone "A" e "B", mostra un buon accordo con i dati di letteratura sul trasporto e deposizione al suolo di particelle inquinanti, emesse da una sorgente puntiforme, tale come può essere considerata la fuoriuscita di TCDD, e conferma l'ipotesi di due distinte fasi nell'emissione di aerosols dal tubo di sfogo del reattore.

E' inoltre possibile individuare la massima distanza sottovento all'Icimesa alla quale si rileva una determinata concentrazione media di TCDD al suolo ($\mu\text{g m}^{-2}$).

Estrapolando la curva di decremento del TCDD sulla zona "B" per tutta la zona "A" fino all'Icimesa, si ottiene la seguente equazione:

$$C_{(\text{TCDD})} = 40.8 \cdot 10^{-0.22x} \quad /4/$$

dove x è la distanza dall'Icimesa.

Risolvendo la /4/ rispetto ad x si ricava che il limite della concentrazione media di TCDD di $1 \mu\text{g m}^{-2}$ è di km 7,3 dall'Icimesa, quella di $0.75 \mu\text{g m}^{-2}$ è a km 7,9 mentre quella di $0.2 \mu\text{g m}^{-2}$ è rilevabile fino ad una distanza di km 10,5 sottovento dall'Icimesa.

Considerando che tali valori sono stati estrapolati sulla base delle mappature eseguite nelle zone "A" e "B" si è ritenuto opportuno verificare sperimentalmente l'attendibilità dei risulta-

ti calcolati.

A tale scopo si è impostato un reticolo in grado di sondare con un minimo numero di campioni le aree più lontane interessate alla ricaduta del TCDD.

Lo studio è stato condotto lungo le direttrici che l'analisi meteorologica ed i risultati delle precedenti mappature davano come potenzialmente inquinati (fig. 7).

In questo caso il prelievo di terreno è stato eseguito per mezzo di sagome a mattonella dalle dimensioni di 15 x 15 x 5, ottenendo una buona compattazione della terra e una sufficiente costanza di peso del campione, contemporaneamente si è spinta la sensibilità del metodo analitico fino a $0,02 \mu\text{g m}^{-2}$ mediante un più affinato metodo di purificazione (v. allegato n.).

Il reticolo è stato impostato con il seguente criterio: facendo centro in Desio (via Ferravilla) sono stati tracciati archi di circonferenza con passo di 500 m e, partendo dal centro, sono state tracciate delle direttrici delimitanti dei settori angolari interessanti un'area comprendente i comuni di Desio, Nova Milanese, Muggio' e Lissone.

Nei nodi della maglia formata dall'intersezione delle direttrici con gli archi sono stati eseguiti i prelievi evitando, per ovvie ragioni, terreni rimescolati dopo il 10 luglio 1976, e quelli troppo vicini a vie percorse da automezzi.

I risultati sono riportati in fig. 8 dove a sinistra della linea tratteggiata sono riportate le direttrici della coda secon-

daria che passa per Nova Milanese e a destra quella della coda principale che punta in direzione di Lissone.

I grafici riportano, rettificata, la situazione riscontrata in ogni arco di circonferenza (A, B, C, D, E, F, G, H, I) dove in ascissa è la distanza dei prelievi e in ordinata la quantità di diossina in $\mu\text{g m}^{-2}$.

In questo modo è rappresentato il grado di contaminazione attraverso sezioni distanti 500 m.

Inoltre seguendo le linee punteggiate si è visualizzato l'andamento, generalmente decrescente, lungo le direttrici.

I risultati tabellati permettono di fare le seguenti considerazioni:

- a) alla distanza di 10 km circa dall'Icimesa la sezione dei valori rilevati ha un massimo centrale di circa $0,24 \mu\text{g m}^{-2}$ corrispondente sufficientemente a quanto calcolato,
- b) la distribuzione al suolo della contaminazione è pressochè gaussiana lungo le direttrici della coda principale,
- c) la concentrazione diminuisce regolarmente con la distanza fino a diventare inferiore a $0,020 \mu\text{g m}^{-2}$ a 13 km sottovenuto l'Icimesa.

Quanto esposto permette di fare alcune importanti considerazioni: anzitutto il profilo del decremento riscontrato corrisponde come ordine di grandezza a quello calcolato, pur nella ben nota limitata rappresentatività dei singoli rilievi.

Questo ci permette di convalidare la bontà delle mappature e delle interpolazioni eseguite nel senso che i dati rilevati sono sufficienti e validi per determinare le aree globali di ricaduta ed il loro livello indicativo di contaminazione.

Come seconda considerazione, si rileva che il decremento esponenziale lungo le direttrici di ricaduta e la forma pressochè gaussiana delle sezioni normali indicherebbe che l'area attualmente individuata dalle mappature chimiche è quella realmente contaminata e che non dovrebbero esistere aree di contaminazione significativa, al di fuori da quelle individuate.

Fig 1 — Sondaggi al suolo ed andamento del pennacchio

Sondaggio di Linate del 10/7/76
ore 12 TMB

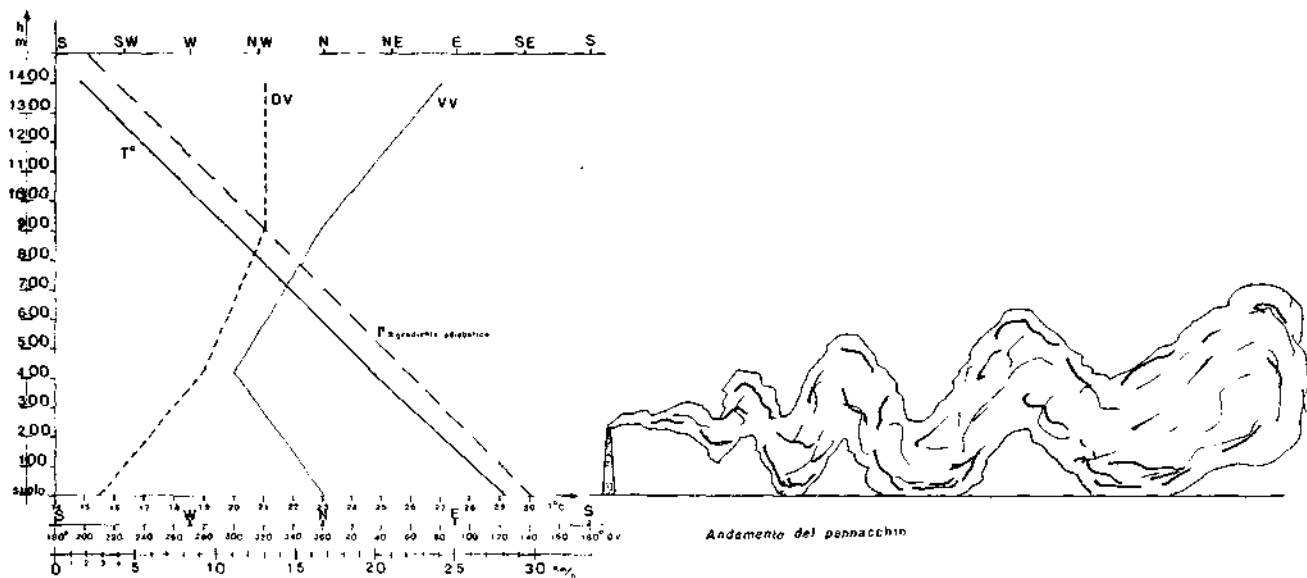


Fig. 2 — Velocità e direzioni medie del vento al suolo in Km/h dalle 12,30 alle 14,30 del 10-7-76



Fig 4.- Andamento lungo l'asse del pennacchio delle concentrazioni di TCDD al suolo - zona A

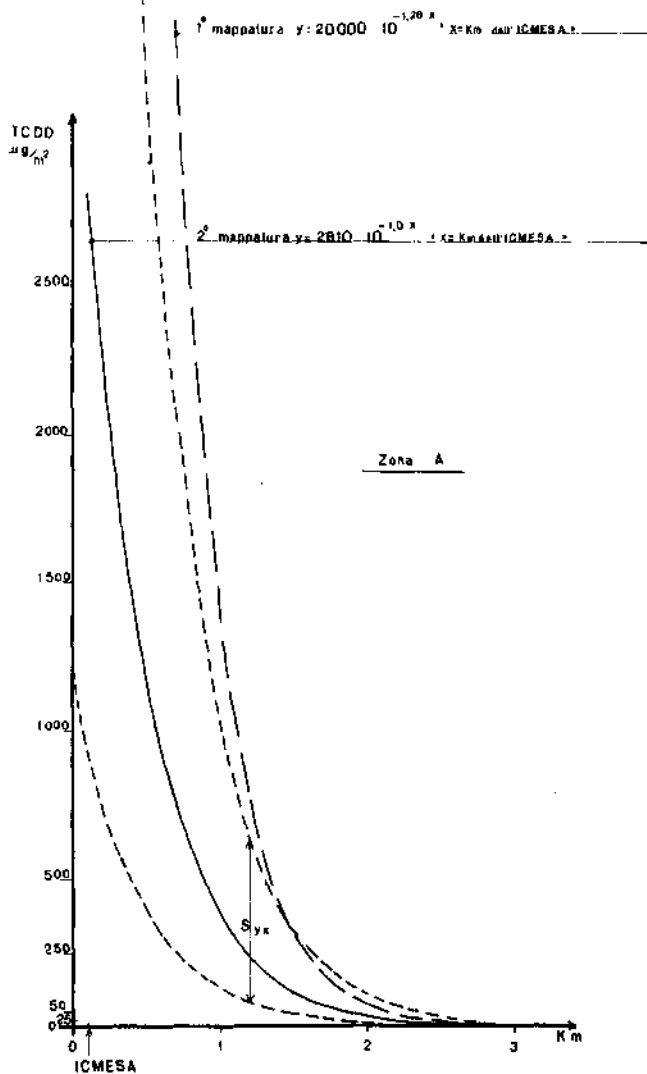


Fig 5 - Andamento lungo l'asse del pennacchio delle concentrazioni di TCDD al suolo zona B

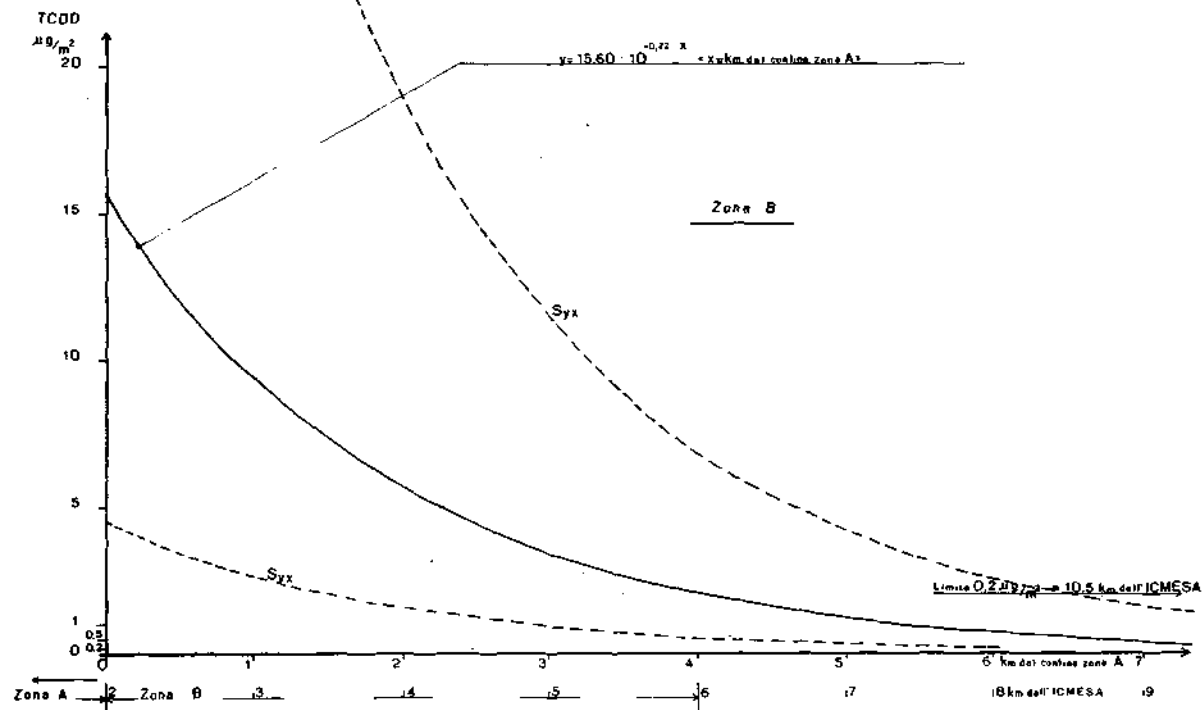
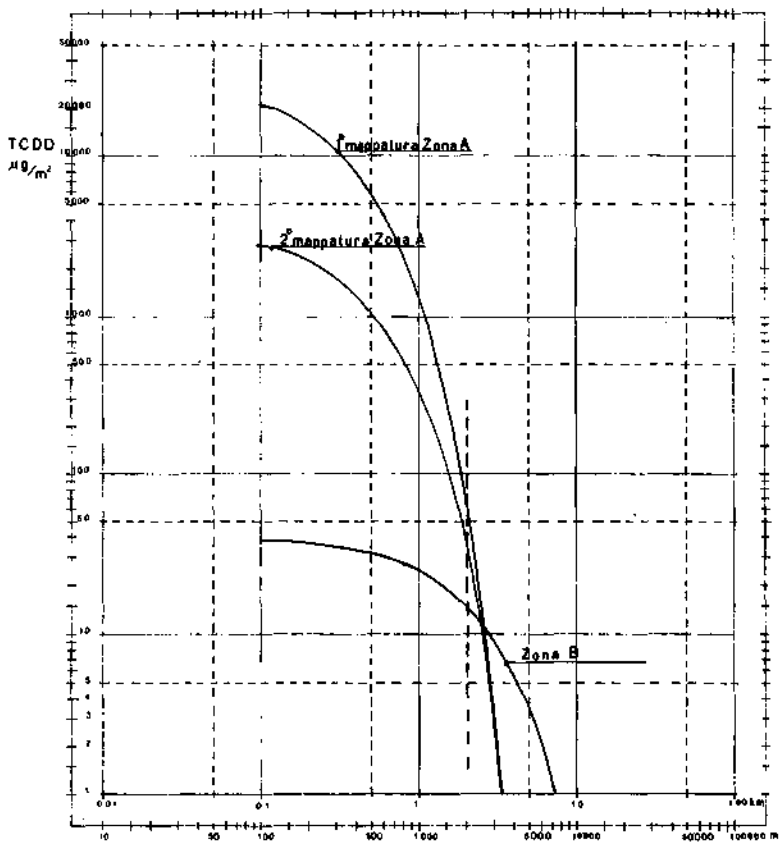


Fig 6 — Deposizione al suolo del TCDD in funzione del diametro delle particelle



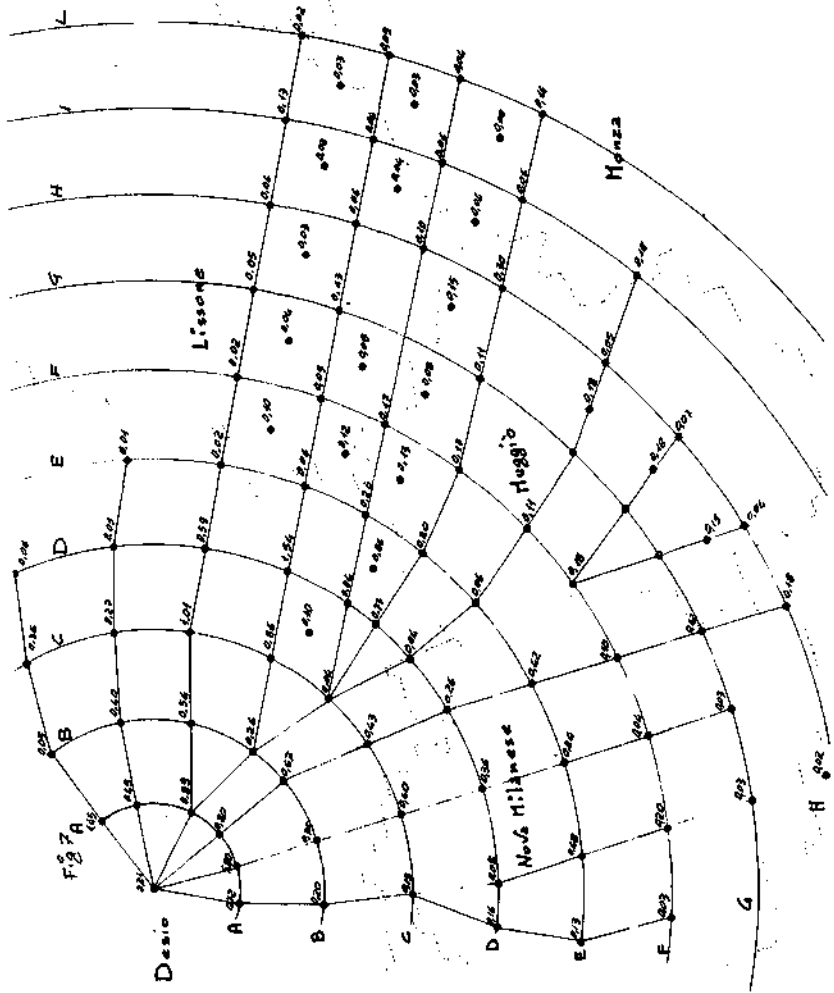
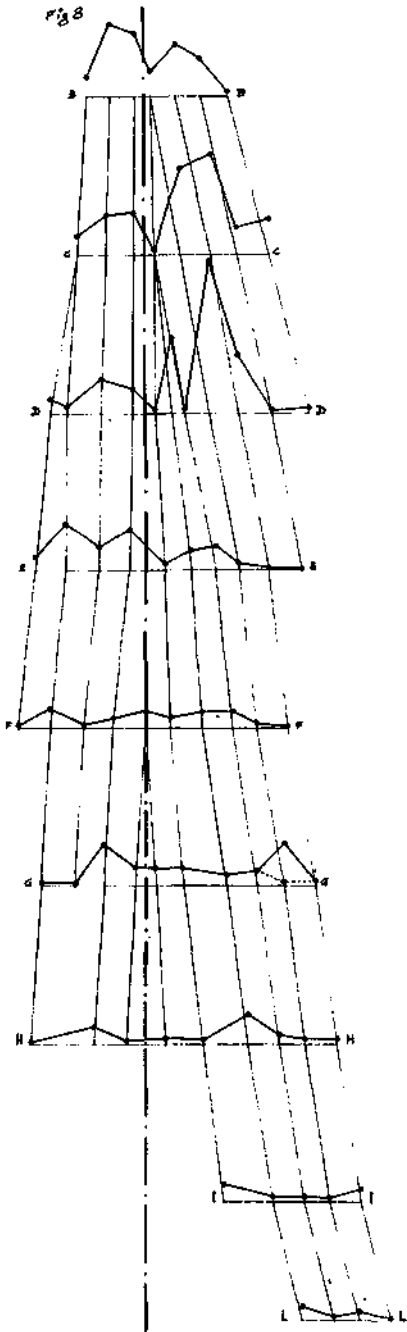
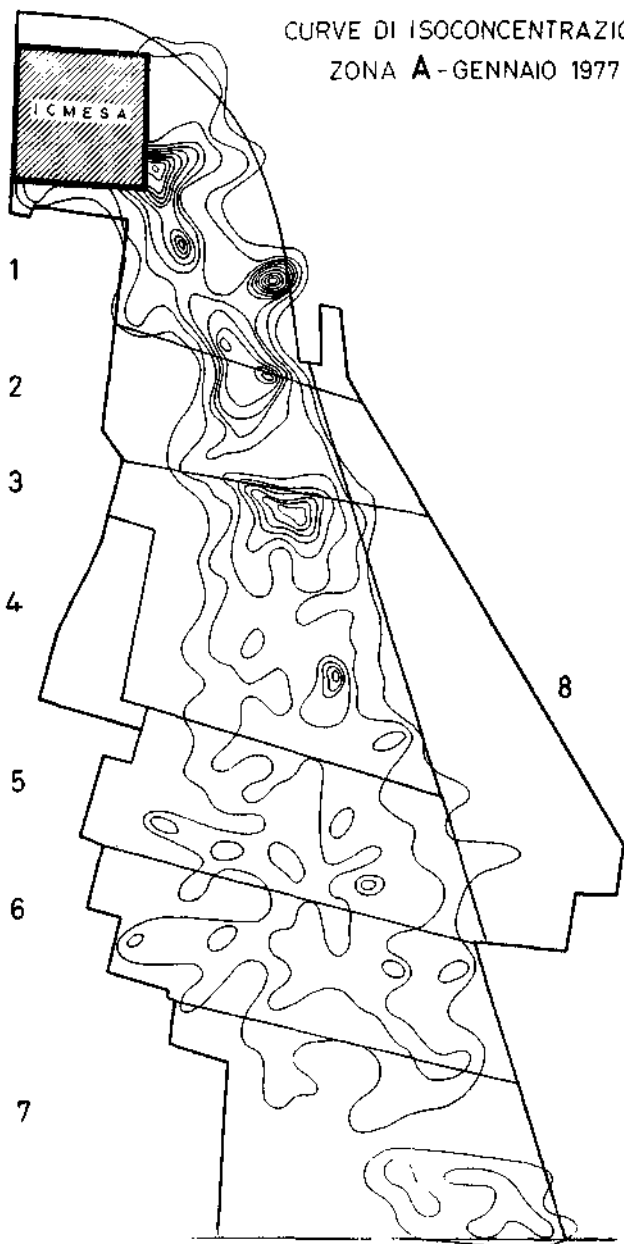


Fig 8



TAV.1

CURVE DI ISOCONCENTRAZIONE
ZONA A - GENNAIO 1977



4) BIBLIOGRAFIA

- 1 - G. Tebaldi - Analisi delle condizioni anemologiche esistenti a Carate Brianza il giorno 10/7/1976 - Relazione al Medico Provinciale del 29/7/1976.
 - L. Santomauro - Situazione meteorologica al momento dell'incidente - Relazione alla Regione Lombardia del 18/8/1976.
- 2 - Regione Lombardia - Assessorato alla Sanità - Relazione sulla situazione, sui provvedimenti e sulle proposte di intervento Acqua Aria - Ottobre 1976.
- 3 - Relazione finale per il "Consiglio Regionale della Lombardia" - Cremer e Warner - 25 ottobre 1976.
- 4 - Donald L. Ermak - An analytical model for air pollutant transport and deposition from a point source - Atmospheric Environment Vol. 11 1977.

Roberto Gualdi e Giancarlo Tebaldi

DETERMINAZIONE DELL'AREA DI RICADUTA
TRAMITE METODI MATEMATICI

Riassunto. Allo scopo di affiancare le indagini per determinare le aree contaminate dal TCDD, alla fine del luglio 1976, è stato eseguito il calcolo teorico della diffusione e ricaduta di un inquinante sottoposto alle condizioni meteorologiche esistenti dalle ore 12 alle ore 14 del 10/7/1976.

Il calcolo è stato eseguito applicando un modello matematico di diffusione basato sulla distribuzione gaussiana di un inquinante in atmosfera.

Data la limitata conoscenza della dinamica dell'incidente il calcolo si è proposto di determinare i contorni dell'area di impatto e non i valori di concentrazione.

I risultati indicano che la ricaduta interessa un'area in direzione SSE dello stabilimento, il modello evidenzia inoltre un cambio di direzione con biforcazione dell'aeriforme durante il trasporto.

Le successive indagini hanno confermato praticamente le indicazioni teoriche.

1) INTRODUZIONE

La determinazione dell'area di ricaduta di un effluente in atmosfera è possibile applicando particolari formule che tengano conto delle leggi della diffusione dei gas.

Le condizioni di immissione dell'effluente nell'aria, i parametri meteorologici e la conformazione del territorio sono le necessarie condizioni al contorno che specificano l'evoluzione del fenomeno e quindi il comportamento nello spazio e nel tempo del corpo gassoso in studio.

L'applicazione di tale metodologia nella determinazione della probabile area di impatto dell'effluente uscito dallo stabilimento ICMESA il 10/7/76 presenta alcune difficoltà commesse soprattutto alle non conosciute proprietà fisiche della miscela delle sostanze costituenti la nuvola tossica: soprattutto nei riguardi della determinazione dei coefficienti di diffusione; secondariamente non è nota la quantità totale dei composti immessi in atmosfera nè la loro reciproca proporzione; da ultimo non è stata rilevata la durata della emissione con sufficiente precisione.

Altri parametri quali la velocità di uscita e la temperatura dell'effluente sarebbero invece calcolabili con buona approssimazione.

Per contro, sono note con buona affidabilità, le condizioni meteorologiche generali della zona interessata dall'incidente. Inoltre la orografia del territorio generalmente piatto non presenta caratteristiche che possono influire sensibilmente sulla dinamica della diffusione qualora si consideri, per il calcolo un reticolo con maglie dell'ordine di grandezza dei 500 + 1.000 metri. Indagini a scala più ridotta devono invece tenere conto dell'alternarsi delle zone mediamente abitate con le aree agricole che possono avere determinate condizioni di rimbalzo per moti convettivi su scala micrometeorologica.

Pertanto, sulla base dei valori conosciuti con sicurezza e affidabilità si è stabilito che è possibile determinare per mezzo degli algoritmi matematici, solo i contorni dell'area totale di impatto: non potendo calcolare in nessun modo le quantità assolute ricadute al suolo, mancando, come detto, i dati fondamentali sulla emissione. L'obiettivo di questo studio è pertanto di delimitare i limiti della zona maggiormente interessata dalla ricaduta.

Inoltre è possibile tracciare indicativamente le linee indicative dei livelli relativi di inquinamento.

E' noto dalla letteratura che la diffusione e la ricaduta di un effluente proveniente da una sorgente isolata sono descritti, con buona corrispondenza alla realtà, dalle formule della distribuzione gaussiana. Questo modello considera che l'inquinante emesso nell'atmosfera da una sorgente puntiforme ha statisticamente la proprietà di una distribuzione normale (Fig. 1 - 2).

Pertanto, il processo di diffusione di materiale aeriforme può essere descritto da un insieme di coefficienti di diffusione (deviazione standard del pennacchio di diffusione). Questi coefficienti sono calcolati in funzione delle condizioni atmosferiche e della distanza sottovento dalla sorgente. In aggiunta l'intero corpo aeriforme è trasportato e rimescolato dal vento medio in una data direzione.

Conosciuti questi parametri, la concentrazione agli stati stazionari relativa ad una emissione può essere calcolata dalla nota formula gaussiana.

$$\frac{x\bar{u}}{Q} = \frac{1}{\pi\sigma_y\sigma_z} \exp \left\{ -\frac{1}{2} \left[\left(\frac{y}{\sigma_y} \right)^2 + \left(\frac{H}{\sigma_z} \right)^2 \right] \right\}$$

In pratica anche la soluzione agli stati stazionari della equazione della diffusione, per una sorgente singola, assume proprio la forma di distribuzione gaussiana.

Applicando questa formula, il calcolo della concentrazione al suolo è possibile quando siano conosciuti i seguenti parametri:

- a) la potenzialità e la geometria della emissione
- b) la velocità e la direzione del vento
- c) la stabilità atmosferica
- d) la scala dell'area in esame.

2) APPLICAZIONE

Allo scopo di affiancare le indagini per determinare le aree contaminate dal TCDD, alla fine del luglio del 1976 è stato eseguito il calcolo teorico della diffusione e ricaduta di un inquinante sottoposto alle condizioni meteorologiche esistenti il 10 luglio 1976 dalle ore 12 alle ore 14.

Il calcolo è stato eseguito mediante un calcolatore IBM 370; considerata l'urgenza di ottenere un risultato pratico è stato utilizzato un modello precedentemente impostato per calcoli di diffusione di inquinanti provenienti sia da aree urbane che industriali. Per ottenere quindi un risultato attendibile si è applicata solo la parte riguardante le sorgenti singole e si è eseguita l'integrazione della formula su un'area circostante la fitta IOMESA per un raggio di 5 Km.

La formula applicata in questo studio è:

$$X = \frac{1}{\pi \left(\frac{\Delta x}{2}\right)^2} \int_0^{2\pi} d\theta \int_0^{\frac{\Delta x}{2}} \sqrt{\frac{2}{\pi}} \frac{Q}{a r^b u 2 \pi} e^{-\frac{h^2}{2 a r^{2b}}} dr$$

x = lato della maglia

Q = emissione

$\frac{a}{b}$ = coefficiente di diffusione

h = altezza effettiva

Le condizioni meteorologiche sono state ricavate dalle stazioni automatiche della Provincia di Milano site in Carate Brianza e Milano e dalla stazione della Aeronautica Militare di Linate. Dall'analisi dei grafici e dei prospetti ottenuti si è stabilito che al momento della diffusione i valori medi anemologici sulla area interessata erano:

velocità del vento 4.0 ms⁻¹

distribuzione della
velocità del vento

NNW 40%

NW 40%

N 10%

W 10%

classe di stabilità

B secondo Pasquill

Riguardo i parametri fisici e di emissione della sorgente si è dovuto necessariamente ricorrere a delle estrapolazioni: l'altezza effettiva del camino ($H + \Delta H$) valutata in base alle testimonianze è stata stabilita uguale a 50 m e l'emissione è stata arbitrariamente considerata 10^6 ug/sec. Con questa imposizione si è voluta quindi calcolare solo l'area di impatto e non i livelli di contaminazione.

3) RISULTATI

I risultati dello studio sono stati trasmessi alle competenti autorità il 2/8/76.

In base ai dati tabulati dal calcolatore si è provveduto a tracciare su carta al 25.000 le linee che identificano l'area di impatto (fig. 3 e 4) ricavando le seguenti indicazioni:

- I) secondo il calcolo teorico nei limiti imposti dal grigliato (10 x 10 Km con al centro l'ICNESA), la ricaduta interessa un'area in direzione SSE dallo stabilimento;
- II) il modello prevede aree inquinate anche verso Est in direzione di Meda e a Est della superstrada oltre alla zona A e alle zone di Cesano Maderno e Desio come descritto in Fig. 3;
- III) il modello evidenzia un cambio di direzione con biforcazione dell'aeriforme durante il trasporto.

Riguardo la realtà evidenziata successivamente dalle indagini sul terreno il calcolo indica una ricaduta su una traiettoria leggermente più corta di quella realmente determinata; comprendo nell'area inquinate il quartiere Polo di Meda, che in un primo momento non era fra le zone contaminate mentre successive analisi hanno confermato la presenza di TCDD; infine indica (fig. 4) che la nube nel suo cammino ha cambiato direzione suddividendosi in code secondarie. A causa della contrazione dell'area calcolata di impatto questa deviazione è anticipata rispetto al punto in cui è realmente avvenuta.

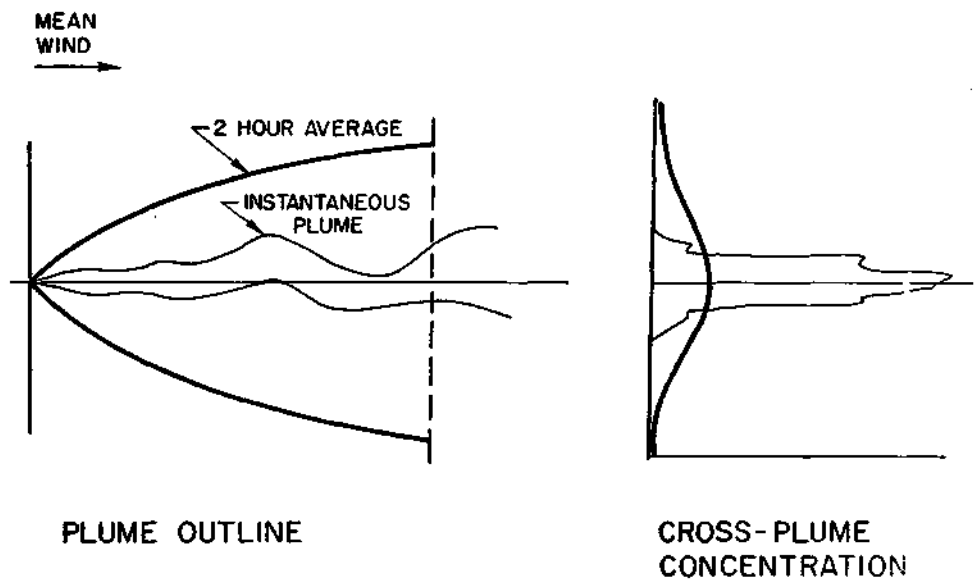


Figure 1: CONCENTRATION IN A POINT-SOURCE PLUME

GAUSSIAN PLUME DIFFUSION MODEL
GAUSSIAN REPRESENTATION OF
A CONTINUOUS POINT SOURCE

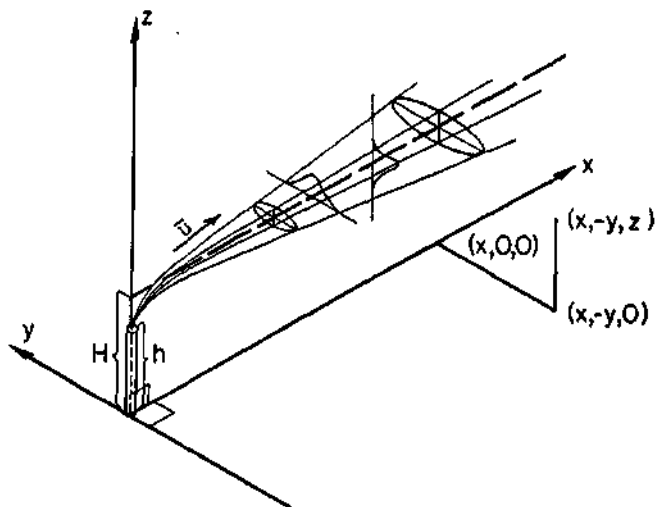


FIG. 2

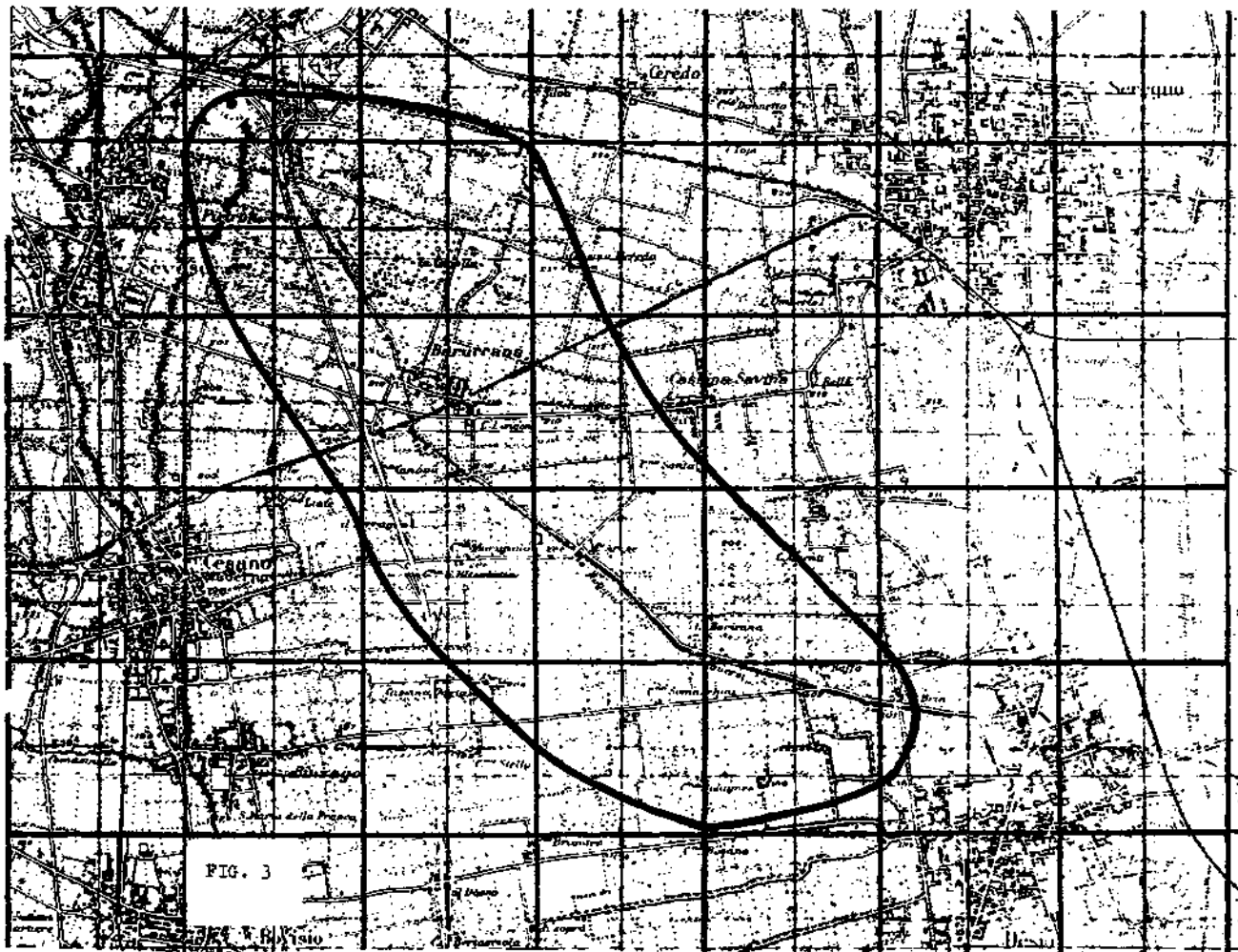


FIG. 3

V. B. Visio

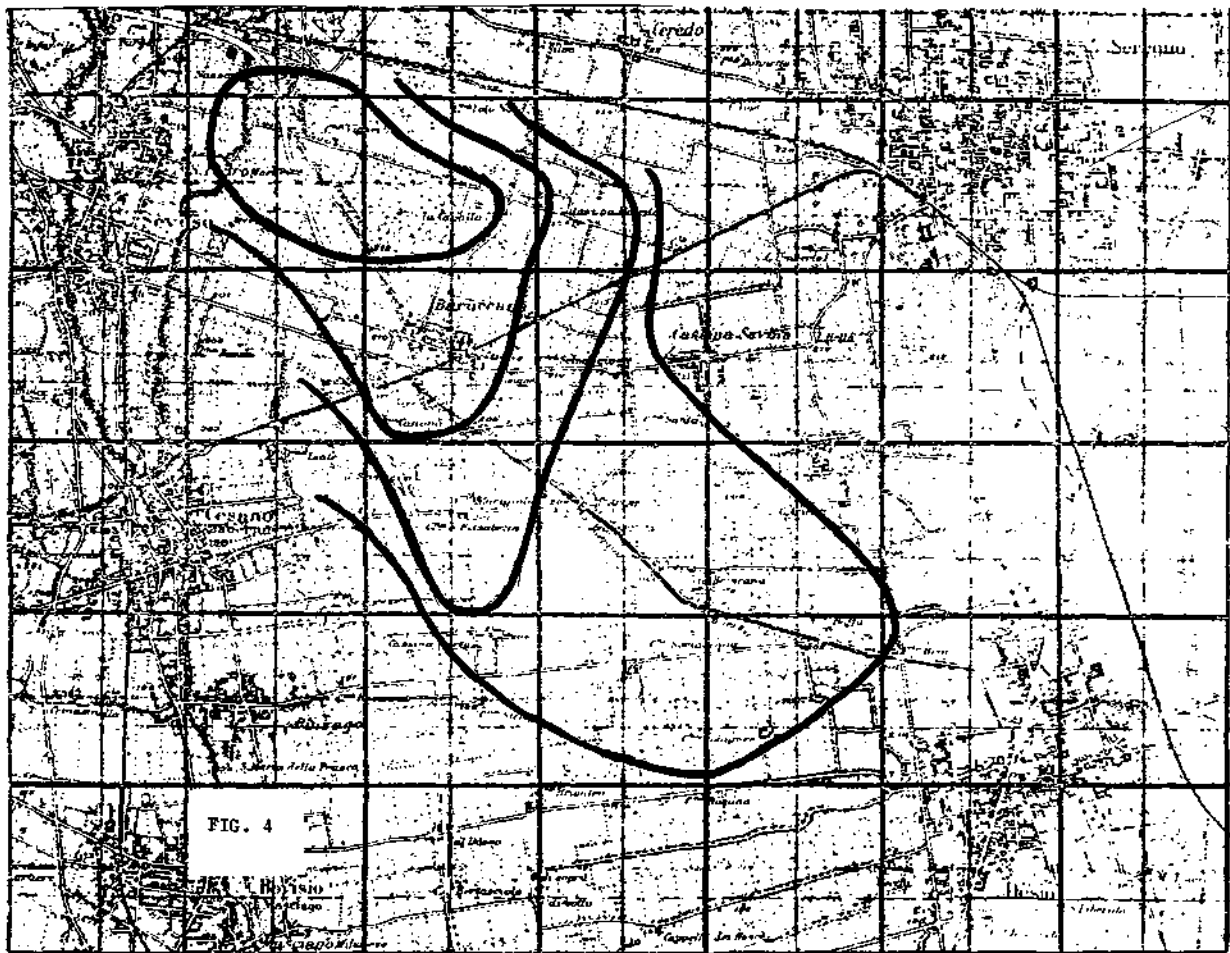


FIG. 4

LESUNO

Sesto

Cassio

Giovanni Vito De Felice

CONSIDERAZIONI GEOMORFOLOGICHE, GEOLOGICHE E IDROGEOLOGICHE SULLE ZONE INTERESSATE DALLA CONTAMINAZIONE DA TCDD, CON PARTICOLARE RIFERIMENTO ALLA ZONA A

Riassunto. Scopo della nota è quello di dare un nuovo apporto alle notizie sulle caratteristiche idro-geo-morfo-litologiche della zona di Seveso. Geomorfologicamente l'area fa parte del grande sistema di terrazzi fluvio-glaciali formanti l'alta e media pianura con tre principali livelli di terrazzi: quello più elevato del Diluvium Antico (ferretto), quello intermedio del Diluvium Medio e quello più basso del Diluvium Recente, corrispondenti rispettivamente ai depositi del Mindel, del Riss e del Würm.

Dal punto di vista litologico si tratta di formazioni di materiali incoerenti ghiaioso-sabbioso-argillosi con un aumento delle frazioni limoso-argillose dai depositi più recenti a quelli più antichi. Dall'osservazione delle caratteristiche fisiche e litologiche fatte sugli spaccati di una serie di trincee appositamente scavate è stato evidenziato che la permeabilità dei depositi superficiali aumenta man mano che ci si allontana dal letto del Torrente Certesa, segno che questo incide direttamente sui depositi del Diluvium Medio.

Dal punto di vista idrogeologico due sezioni mettono in evidenza che nel sottosuolo della zona di Seveso fra la superficie e le prime falde, tutte artesiane, captate dai pozzi in esercizio esistono livelli longitudinalmente continui di materiali impermeabili, mentre queste protezioni diminuiscono man mano da nord verso sud nelle zone di Cesano Maderno e Bovisio Masciago, sempre da nord verso sud sono orientate le principali linee di scorrimento idrico sotterraneo.

1) INTRODUZIONE

Lo scopo di questa breve nota è di dare un nuovo apporto alle già innumerevoli notizie esistenti sulle caratteristiche geomorfologiche, litologiche e idrogeologiche della zona di Seveso attraverso alcune osservazioni dirette fatte durante gli interventi effettuati dal L.P.I.P. di Milano per verificare le condizioni di inquinamento da TCDD dell'area, a suo tempo isolata, definita zona "A", nonché per valutare le possibilità di penetrazione della diossina, attraverso il suolo, nel sottosuolo e quindi nelle falde acquifere sotterranee utilizzate a scopo potabile dalle popolazioni locali.

Molti sono stati gli studi relativi ai depositi quaternari della area in cui è ubicata la zona in esame fin dalla fine del 1800. Ci limiteremo a ricordare fra i più recenti e i più importanti quelli di Desio (1938), Penck (1909), Riva (1957) e Galent (1962). Particolare attenzione è stata applicata alle recenti note illustrative dei fogli Milano e Treviglio della carta geologica d'Italia di Comissoli, Gelati e Pasteri del 1969 ed alla nota di Ugolini e Orombelli del 1968 intitolata "Notizie preliminari sulle caratteristiche geologiche dei depositi glaciali e fluvioglaciali fra l'Adda e l'Olona in Lombardia", nonché allo studio del 1973 del Consorzio per l'acqua potabile ai comuni della Provincia di Milano intitolato: "Depauperamento delle risorse idriche sotterranee nel comprensorio della Brianza a Nord del Canale Villoresi" a cura di S. Mazzarella.

A questi ultimi lavori si fa riferimento per le notizie geologiche e geomorfologiche di carattere generale, nonché per l'inquadramento cronologico delle formazioni aggiornate.

2) GEOMORFOLOGIA E GEOLOGIA

2.1 - Geomorfologia ed inquadramento litologico generale.

La base topografica utilizzata per la carta geolitologica è quella del foglio n. 1 dell'ortofotocarta a scala 1:5000 della zona di Seveso rilevata dall'EIRA di Firenze nel 1976 per la Regione Lombardia e l'area considerata è quella contenuta nel foglio medesimo e comprende la parte meridionale del comune di Meda, quasi tutto l'abitato centrale di Seveso, compreso fra i torrenti Seveso e Certesa, nonché tutta l'area isolata per la contaminazione da TCDD e denominata zona "A".

Dal punto di vista geomorfologico l'area fa parte del grande sistema di terrazzi fluvioglaciali che occupano quelle che vengono definite l'alta e media pianura.

Si riconoscono infatti tre principali livelli di terrazzi:

- a - il terrazzo morfologicamente più elevato, costituito secondo gli AA dai depositi fluvioglaciali del Mindel e definito terrazzo del diluvium antico o terrazzo a "ferretto";
- b - il terrazzo intermedio fra quello precedente, più elevato, e quello più basso del diluvium recente, costituito secondo gli AA dai depositi fluvioglaciali del Riss e definito terrazzo del "diluvium medio";
- c - il terrazzo morfologicamente più basso che costituisce il livello fondamentale della pianura formata secondo alcuni AA dai depositi fluvioglaciali tardo-rissiani e würmiani; secondo altri da depositi solo würmiani e definito terrazzo del "diluvium recente".

In un ripiano morfologicamente inferiore a quello fondamentale della pianura vanno a impostarsi i depositi attribuiti dagli AA

al fluvioglaciale würmiano e definiti "diluvium tardivo" affiorante nella estrema zona nord-est dell'area considerata, mentre lungo i corsi d'acqua i depositi fluvioglaciali sono ricoperti dai depositi alluvionali originatisi negli antichi, recenti o attuali alvei di piena degli stessi corsi d'acqua.

Dal punto di vista litologico nell'area considerata affiorano esclusivamente terreni costituiti da depositi continentali del Quaternario, fra i quali si possono distinguere le seguenti unità stratigrafiche (dalle più recenti alle più antiche) denominate in base alla nomenclatura già utilizzata dal Foglio Milano della carta geologica d'Italia (vedi Carta Geolitologica - FIG. 1)

- al₁ - Alluvium recente o attuale costituito dai depositi alluvionali degli alvei di piena abbandonati o attivi dei corsi d'acqua.
- al₂ - Alluvium antico costituito dai depositi alluvionali che formano un sistema di terrazzi al di fuori dell'alveo di piena dei corsi d'acqua.
- Dl₁ - Diluvium tardivo costituito dai depositi fluvioglaciali attribuiti dagli Autori al periodo würmiano.
- Dl₂ - Diluvium recente costituito dai depositi fluvioglaciali attribuiti dagli AA ai periodi tardorissiano e würmiano.
- Dl₃ - Diluvium medio costituito dai depositi fluvioglaciali attribuiti dagli AA al periodo rissiano.
- Dl₄ - Diluvium antico costituito dai depositi fluvioglaciali attribuiti dagli AA al periodo mindeliano.

Le alluvioni recenti e attuali, comprendenti rispettivamente i depositi dell'alveo di piena dei corsi d'acqua e quelli che formano il letto normalmente occupato dalle acque, rappresentano arealmente tutta la zona centrale dell'area considerata in una fascia allungata da nord a sud e lunga da 1 a 1,5 km e comprendente tutto il corso del torrente Certesa, la parte meridionale del foglio

del torrente Seveso, nonchè tutta l'area compresa fra i due corsi d'acqua prima della confluenza. Si tratta prevalentemente di ghiaie e ghiaie sabbiose, a volte con sabbie, limi e argille in orizzonti lenticolari.

L'alluvium antico affiora in una lingua di terreno lungo il corso settentrionale, nella carta, del torrente Seveso e forma un sistema a terrazzi alluvionali sulla destra del corso d'acqua, dove, scendendo da nord a sud e restringendosi man mano, arriva a contatto con il diluvium recente prima e con il diluvium medio poi, per chiudersi definitivamente appena a contatto con il diluvium antico.

Litologicamente si tratta soprattutto di ghiaie e ghiaie sabbiose formate da clastici di natura estremamente eterogenea, fra i quali prevalgono le rocce sedimentarie come calcari, calcari marnosi, dolomie e arenarie; abbastanza rare le sabbie, i limi e le argille. I depositi di entrambe queste formazioni sono molto poco alterati in superficie, mentre quasi sempre sono ricoperte da uno strato di humus di spessore minimo (20-30 cm max).

Il diluvium tardivo affiora lungo il bordo nord-orientale della carta in una lingua inizialmente larga 500/600 m che si assottiglia man mano verso sud fino a scomparire al contatto fra l'Alluvium recente e il Diluvium recente.

Morfologicamente il contatto con entrambe queste formazioni avviene senza sbalzi ed è pertanto molto difficile determinare nettamente i limiti stratigrafici, data anche una certa similitudine nelle caratteristiche sedimentologiche di queste tre unità litologiche.

Il Diluvium tardivo è costituito essenzialmente da ghiaie di origine fluvioglaciale con lenti di sabbia e, più raramente, di argilla; la natura dei ciottoli è prevalentemente cristallina di tipo eruttivo o metamorfico ed in misura minore sedimentaria di tipo dolomitico.

Questa è appunto la differenza sostanziale con l'Alluvium recente, mentre la differenza con il Diluvium recente consiste nella quasi totale assenza di una alterazione superficiale nella formazione che stiamo descrivendo, mentre spesso si nota uno strato superficiale di humus fino a 50 cm di spessore.

Il Diluvium recente affiora nella carta in due lembi all'estremità nord-ovest e a quelli sud-est dell'area in esame e in un terzo piccolo lembo presso il bordo meridionale della carta in destra del torrente Seveso.

Il contatto morfologico con il Diluvium Medio nella zona nord-ovest avviene per mezzo di una scarpata di una decina di metri di cui il Diluvium recente rappresenta il livello inferiore mentre il contatto con le alluvioni si manifesta in maniera graduale.

A sud il contatto diretto con il Diluvium antico avviene per mezzo di una scarpata morfologica piuttosto ripida di una ventina di metri.

Il Diluvium recente nell'area in esame è costituito prevalentemente da ghiaie e ciottoli in matrice sabbiosa, in misura inferiore da sabbie con limi e argille lenticolari o nodulari.

I ciottoli sono di natura diversa, con prevalenza di calcari e rocce metamorfiche.

Superiormente, nei luoghi dove non è stato rimaneggiato dall'attività agricola, presenta uno strato di alterazione superficiale di 30-70 cm di spessore su cui poggia la coltre di humus generalmente di spessore limitato.

Il Diluvium medio affiora in una lingua di terra a ovest del torrente Seveso di 500 metri di larghezza massima che man mano si assottiglia da nord-nord-ovest verso sud-sud-est.

Il contatto morfologico con il Diluvium antico avviene a mezzo di una scarpata di circa 20 m della quale il Diluvium medio rappresenta il ripiano inferiore, mentre rappresenta il livello superiore, come

già detto, rispetto al Diluvium recente ed alle alluvioni terrazate.

La morfologia superficiale del terreno di questa formazione è piuttosto piatta e uniforme senza eccessive ondulazioni.

Dal punto di vista litologico il Diluvium medio è costituito principalmente da ghiaie poligeniche in matrice sabbioso-argillosa di natura prevalentemente cristallina.

Questi depositi sono ricoperti da uno strato di alterazione superficiale di 2 m circa di spessore costituito da limi argillosi piuttosto omogenei, sul quale si imposta il terreno agricolo di spessore variabile da 30 a 50 cm.

Il Diluvium antico costituisce la zona morfologicamente più elevata, ubicata nell'area sud-ovest della carta.

Il contatto con le altre formazioni avviene sempre per mezzo di una scarpata abbastanza ripida di 15-20 m di altezza.

La superficie topografica su cui affiora questa formazione si presenta ondulata.

I depositi fluvioglaciali del Diluvium antico, formati originariamente da ghiaie poligeniche con ciottoli di natura prevalentemente cristallina, si presentano sempre profondamente alterati nella parte superiore per processi di ossidazione, decalcificazione e argillificazione.

Questo strato di alterazione, noto sotto il nome di "ferretto", di colore bruno rossiccio e privo di ciottoli anche alterati, presenta una potenza media di 2,5 - 3 m ed è ricoperto da un altro strato di alterazione simile a quello già descritto per il Diluvium medio, di colore bruno-brunogiallastro.

Anche i ciottoli del livello sottostante al ferretto si presentano molto alterati.

2,2 - Litologia della zona "A" di Seveso

Come è possibile vedere dalla carta geolitologica nella zona "A" affiorano soltanto tre formazioni:

- le alluvioni recenti e attuali (Al_1) in tutto il lato ovest,
- il diluvium tardivo (Dl_1) nella parte nord-est,
- il diluvium recente (Dl_2) nella parte sud-est.

Per valutare i rapporti stratigrafici fra i terreni affioranti e i litotipi sottostanti sono state scavate all'interno della zona evacuata, parallelamente all'asse di massima diffusione del conta minante, cinque trincee di circa 2,5 mt di profondità, tutte aperte nell'Alluvium, sui cui spaccati sono state rilevate le principali caratteristiche fisiche e litologiche.

Trincea A (foto n. 1)

La trincea è stata aperta in un prato al limite di un boschetto di robinie all'interno dell'area Icmesa, nella zona di affioramento dell'Alluvium recente e attuale, ad una distanza di 30 metri circa in destra del torrente Certesa nel punto di coordinate:

$$x = + 5.055.520 \qquad y = + 1511.775$$

La parte superficiale non ha subito recenti rimaneggiamenti, il profilo si presenta pertanto nel modo seguente:

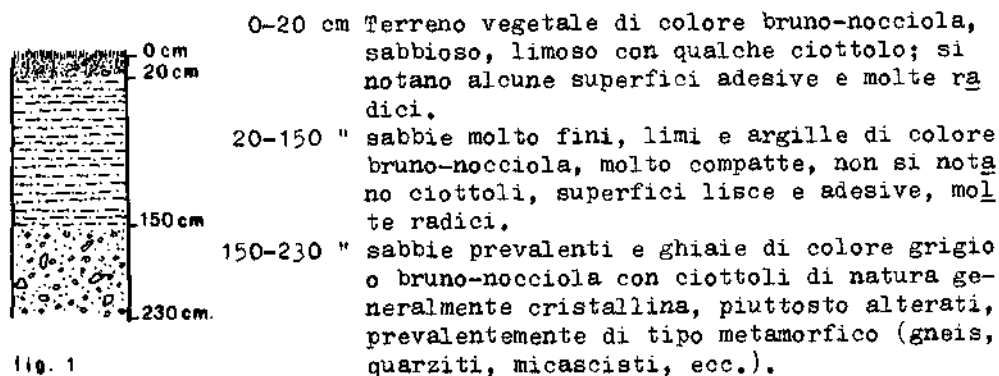


fig. 1

Le caratteristiche fisiche e litologiche dei materiali della sequenza al di sotto del terreno di copertura, sembrano corrispondere a quelle descritte per i depositi del Diluvium medio; in particolare il livello da 20 a 150 cm sembra corrispondere allo strato superficiale di alterazione tipico dei depositi fluvio-glaciali rissiani, descritto anche da Ugolini e Orombelli nel profilo n. 2 della Nota del 1968 già menzionata.

Trincea B (foto n. 2)

La trincea è stata aperta in un prato nella zona di affioramento dell'Alluvium recente e attuale, ad una distanza di 40 metri circa a sinistra del torrente Certesa nel punto di coordinate:

$$x = + 5.055.175$$

$$y = + 1.511.820$$

La superficie non sembra aver subito recenti rimaneggiamenti. Il profilo si presenta come segue:

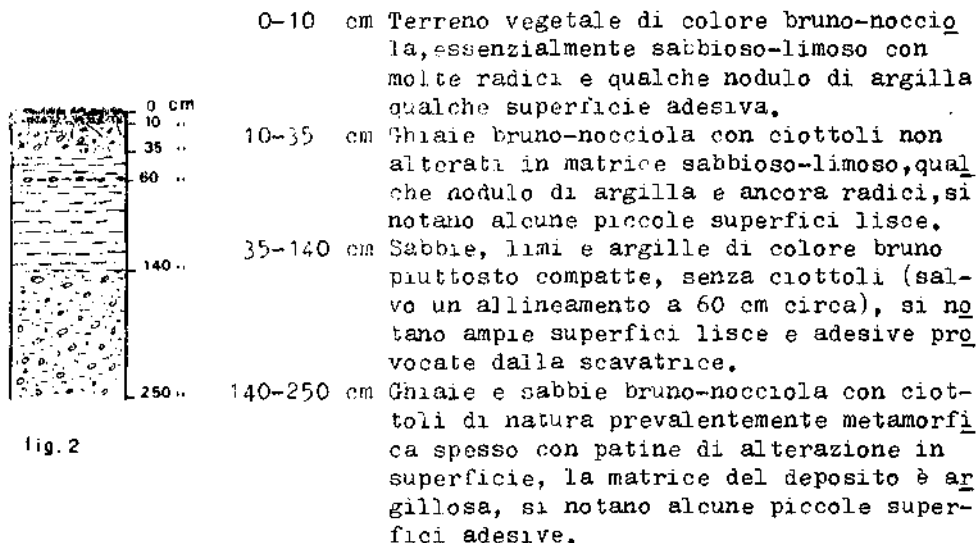


fig. 2

Anche in questo caso la natura del materiale al di sotto della col-

tre alluvionale sembra del tutto simile a quella descritta come caratteristica dei depositi fluvioglaciali rissiani del Diluvium medio.

Trincea C

La trincea è stata aperta in un prato circondato da vegetazione di tipo boschivo, al limite del boschetto di robinie, nella zona di affioramento dell'Alluvium recente ad una distanza di 260 metri circa in sinistra del torrente Certesa nel punto di coordinate:

$$x = + 5.054.990$$

$$y = + 1.511.890$$

La parte superficiale non ha subito rimaneggiamenti recenti e il profilo si presenta nel seguente modo:

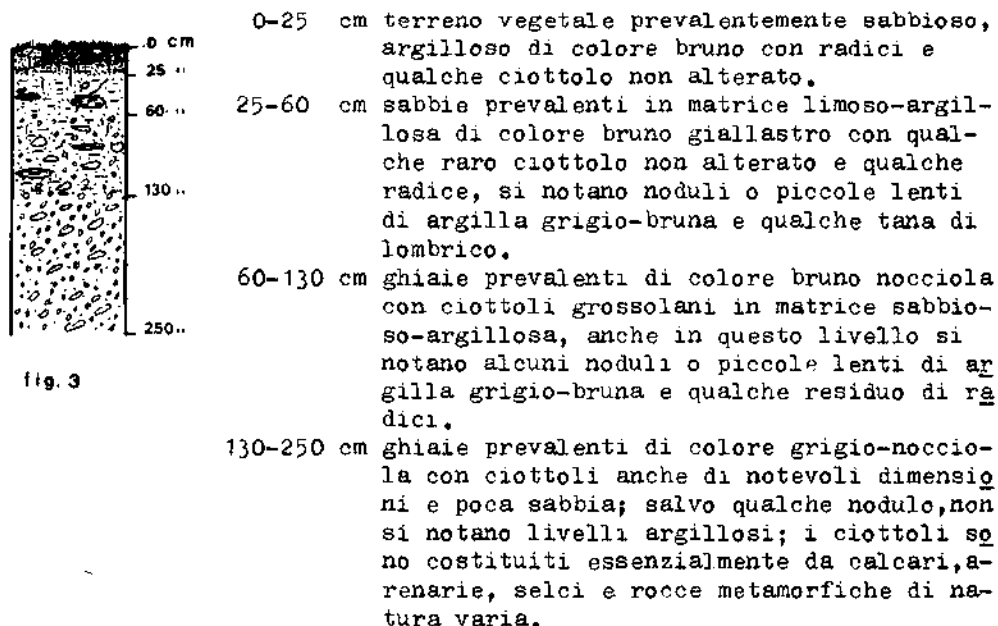


fig. 3

Le caratteristiche fisiche e litologiche dei materiali descritti nella sequenza al di sotto del terreno di copertura vegetale sembrano corrispondere a quelle del Diluvium recente. Da notare in particolare

re lo strato di alterazione (25-60 cm) che ricopre i depositi del Diluvium recente nei terreni, come nel nostro caso, non rovesciati.

Trincea D (foto n. 3)

La trincea è stata aperta in un campo di granoturco nella zona di affioramento dell'Alluvium recente ed a una distanza di 325 metri circa in sinistra del torrente Certesa, nel punto di coordinate:

$$x = + 5.054.925 \qquad y = +1.511.920$$

La parte superficiale è stata presumibilmente rimaneggiata dalla attività agricola e pertanto non presenta l'orizzonte humifero che è stato rimescolato con il materiale alluvionale sottostante.

Il profilo si presenta quindi nel modo seguente:

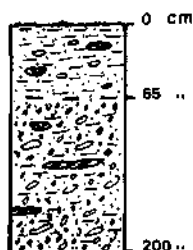


fig. 4

- 0-65 cm prevalentemente sabbioso argilloso, di colore bruno con qualche ciottolo, si notano alcuni noduli di argilla grigio-bruna.
- 65-200 cm Ghiaie prevalenti di colore bruno con ciottoli grossolani in matrice sabbioso-argillosa, si notano alcuni noduli e qualche livello lenticolare di argilla grigia o grigio-bruna compatta, i ciottoli sono di natura calcarea, silicea o metamorfica e non appaiono molto alterati, salvo alcuni che presentano lievi patine di ossidazione in superficie. Anche in questo caso le caratteristiche fisiche e litologiche di questo materiale sembrano corrispondere a quelle descritte per i depositi di Diluvium recente.

Trincea E (foto n. 4)

La trincea è stata aperta in un terreno coltivato a granoturco nella zona di affioramento dell'Alluvium recente, ad una distanza di 400 metri circa in sinistra del torrente Certesa nel punto di coordinate:

$$x = + 5.054.700$$

$$y = + 1.511.925$$

La superficie del terreno è stata presumibilmente rimaneggiata e il profilo mostra in alto una mescolanza fra l'orizzonte humifero e le sottostanti alluvioni e si presenta pertanto nel modo seguente:

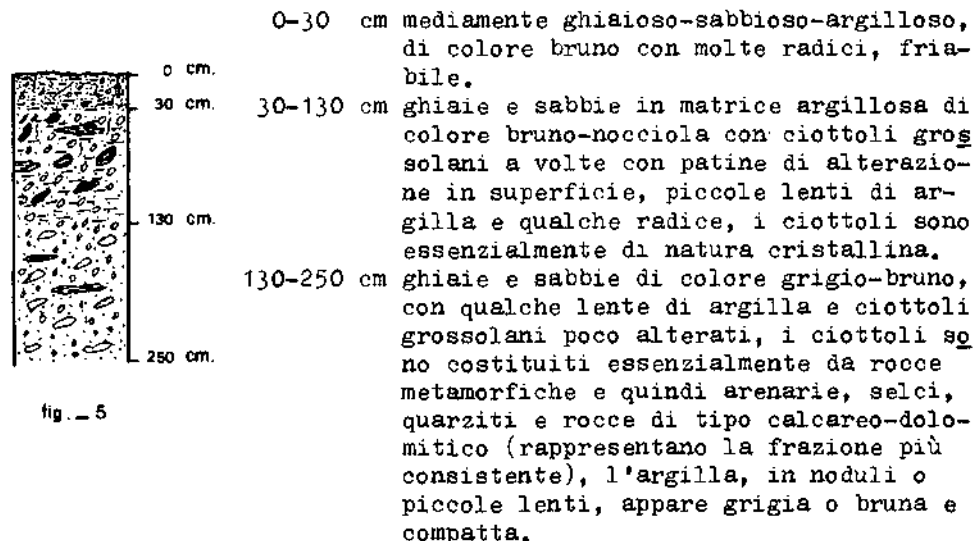


fig. - 5

La sequenza descritta al di sotto del primo livello presenta le caratteristiche fisiche e litologiche tipiche del Diluvium tardivo, e più in basso, del Diluvium recente o comunque dei depositi fluvio-glaciali würmiani così come sono stati descritti dai vari Autori.

Scavo già esistente nella zona est dell'Icmesa (foto n. 5)

Per aggiungere qualche altro elemento di valutazione sono state osservate anche le pareti di uno scavo di circa 4 metri di profondità, precedentemente effettuato, per lavori di costruzione all'interno dell'area Icmesa, dalla ditta stessa, in terreno a vegetazione di tipo boschivo (robinie), a 10 metri circa in sinistra del torrente Certesa nel punto di coordinate:

$$x = + 5.055.575$$

$$y = + 1.511.820$$

Il profilo presenta le seguenti caratteristiche:

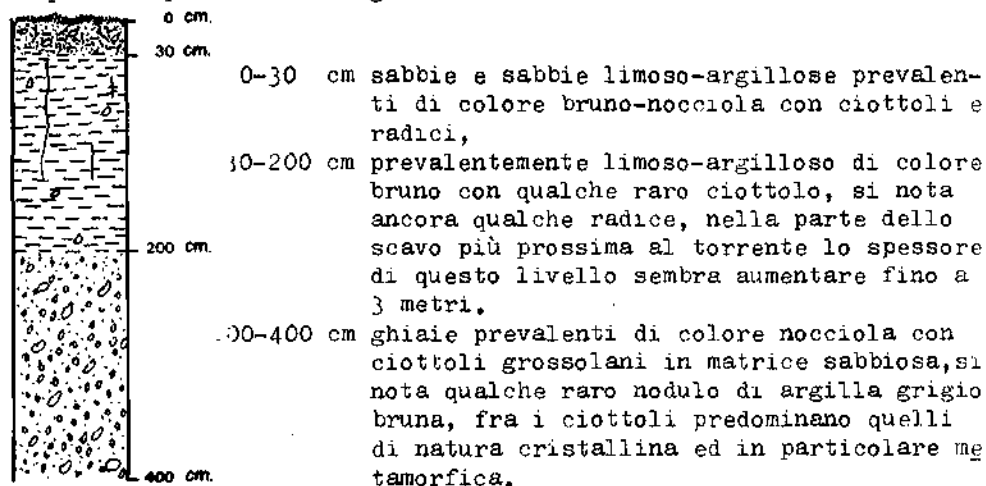


fig. 6

La sequenza dei livelli descritti al di sotto del primo presenta caratteristiche fisiche e litologiche simili a quelle dei materiali del Diluvium medio.

2.3 - Rapporti stratigrafici

Da quanto osservato nei profili stratigrafici delle trincee correlato con quanto già esposto prima e confrontato con i dati rilevati in alcuni profili pedologici da Ugolini e Orombelli (1968), è possibile fare alcune considerazioni di estrema importanza per la valutazione della successione stratigrafica al di sotto della superficie affiorante della zona "A":

- a - nelle trincee A e B, come nello scavo dell'Imesa, tutti ubicati nelle immediate vicinanze del torrente Certesa, sotto la coltre alluvionale, di spessore sempre limitato, appare un corpo con le caratteristiche geolitologiche dei depositi fluvio-glaciali rissiani, il cui strato di alterazione superficiale ne diminuisce la permeabilità,
- b - nelle trincee D, C ed E, ubicate a distanza sempre maggiore dal torrente Certesa, sotto la coltre alluvionale più o meno rimaneggiata, appaiono materiali con le caratteristiche dei depositi fluvio-glaciali würmiani, più permeabili rispetto a quelli rissiani per l'assenza o la scarsa potenza di uno strato di alterazione superficiale.

Sulla base di queste considerazioni e della carta geolitologica è stato ricostruito lungo l'ascissa $x = + 5.055.000$, trasversale alla zona "A", un profilo geologico interpretato, per quanto riguarda la successione stratigrafica al di sotto della superficie affiorante della stessa zona "A", nel seguente modo (FIG. 2):

- il torrente Certesa incide direttamente con il suo corso i depositi del Diluvium medio;
- le alluvioni recenti e attuali nei pressi del torrente Certesa e fino a una certa distanza da questo (100-150 metri) poggiano diret

tamente sul Diluvium medio;

- man mano che ci si allontana dal torrente Certesa e ci si avvicina al limite delle alluvioni recenti, queste vanno a poggiare dapprima sul Diluvium recente e infine su una lingua di Diluvium tardivo, il cui spessore diminuisce pian piano da nord verso sud.

3) IDROGEOLOGIA

3.1 Inquadramento idrogeologico generale

L'area considerata per il rilevamento delle caratteristiche idrogeologiche della zona comprende la parte meridionale del territorio del comune di Meda, tutto il territorio dei Comuni di Seveso, Cesano Maderno e Bovisio Masciago e la zona più occidentale del territorio di Desio e comprende parte del bacino alluvionale dei torrenti Seveso e Certesa per un tratto di circa 6-7 km di lunghezza.

In questa area sono stati localizzati e ubicati su una carta topografica a scala 1:25.000 tutti i pozzi utilizzati per l'approvvigionamento idrico delle popolazioni locali (FIG. 3).

Nel sottosuolo dell'area in esame si possono distinguere in generale tre complessi ben differenziati:

- il complesso A formato da materiale di origine fluvioglaciale e costituito nella parte superiore, più vicina alla superficie, da depositi incoerenti essenzialmente ghiaioso-sabbiosi, con qualche livello argilloso soprattutto nella zona dei terrazzi più elevati, al di sotto dei quali la serie diventa più compatta, soprattutto

per la presenza di livelli conglomeratici a volte di spessore notevole; questo complesso, il cui spessore varia mediamente dai 40 ai 60 metri, è sede normalmente di una falda idrica a superficie libera (falda freatica) abbastanza ricca, salvo nei casi in cui è costituito prevalentemente da compatti livelli conglomeratici o argillosi.

- Il complesso B, prevalentemente argilloso-sabbioso, anch'esso di natura continentale come il soprastante complesso A; in questo complesso sono presenti alcuni livelli acquiferi in pressione (falde artesiane), sfruttate soprattutto nei casi in cui non è possibile utilizzare una falda freatica perchè povera o assente.
- Il complesso C, costituito da depositi prevalentemente argillosi di origine salmastra o marina, normalmente a profondità superiori ai 140-150 metri.

Le falde sfruttate per mezzo di pozzi per l'approvvigionamento idrico della popolazione locale, sono solo quelle artesiane del complesso B nella zona di Seveso e nell'area occidentale del territorio di Cesano Maderno, mentre nelle altre zone sono utilizzate anche quelle del complesso A.

3.2 Sezioni idrogeologiche

Per uno studio più accurato della natura litologica dei depositi e delle variazioni laterali di questi, sono state elaborate due sezioni idrogeologiche (una longitudinale, cioè da ovest verso est, e una da nord a sud) per mezzo delle stratigrafie di numerosi pozzi presenti nella zona in oggetto (FIG. 3 - 4 - 5).

Le tecniche di correlazione utilizzate per l'elaborazione sono diverse, in quanto, come si vedrà, ad una certa omogeneità e continui

tà dei livelli della sezione longitudinale, corrispondono invece notevoli variazioni sia di spessori e di quote che di natura litologica nella sezione nord-sud.

In particolare, nella sezione longitudinale A, passante per i pozzi n. 3, 5, 1 e 8 di Seveso, nonché per la parte centrale della "zona A", subito sotto la coltre alluvionale e diluviale, si nota un potente livello di conglomerato compatto, passante a volte lateralmente a sabbia e ghiaia argillose, povero di acqua, che poggia direttamente su un livello argilloso, di spessore variabile, ma continuo in tutta la sezione, il quale rappresenta probabilmente il tetto del complesso B.

E' importante notare come i primi filtri in tutti i pozzi considerati si trovino tutti al di sotto di questo livello e come pertanto le falde in produzione in questa area siano solo quelle artesiane, la cui alimentazione non è in relazione con i fenomeni che avvengono sulla superficie topografica verticale.

E' interessante inoltre rilevare che nel pozzo n. 1, ubicato fra il torrente Seveso e il torrente Certesa, al di sotto delle alluvioni si estende un livello ghiaioso-argilloso, che si può attribuire al Diluvium medio, a riprova di quanto già detto in precedenza.

Da rilevare infine, già appena al di sotto dei 140 metri di profondità dal piano campagna, l'esistenza di livelli di natura non continentale, caratterizzati dalla presenza di conchiglie.

La sezione B, passante, da nord a sud, per i pozzi n. 15 di Meda, n. 1 di Seveso, n. 5 - 16 - 14 - 3 - 17 di Cesano Maderno e n. 2 di Bovisio Masciago, segue approssimativamente il percorso del T. Certesa e poi, dopo la confluenza, nel T. Seveso.

In questa sezione, al contrario che nella sezione precedente, le

caratteristiche litologiche del substrato appaiono notevolmente variabili.

E' possibile però la correlazione fra alcuni livelli conglomeratici e argillosi che ci permettono di individuare taluni elementi di indubbio interesse per l'interpretazione idrogeologica del sottosuolo.

Si può notare ad esempio innanzitutto un generale progressivo affossamento della serie da nord verso sud accompagnato da una progressiva diminuzione, sempre da nord a sud, dello spessore dei livelli conglomeratici e da un aumento invece di spessore dei livelli argillosi.

Si rileva inoltre, ancora da nord verso sud, un notevole aumento dello spessore della coltre superficiale di materiale incoerente, in cui si dovrebbe presumibilmente arricchire l'acquifero contenente la falda freatica, non ancora però utilizzata per l'approvvigionamento idrico, come si può notare dalla posizione dei primi filtri, tutti al di sotto del livello di conglomerato compatto, continuo in tutta la zona, anche se progressivamente sempre più profondo e sempre meno potente.

3.3 Carta delle isopiezometriche

Allo scopo di individuare le linee preferenziali del movimento delle acque nel sottosuolo, su una base topografica a scala 1:25.000, contenente l'ubicazione dei pozzi della zona in oggetto, è stata ricostruita la morfologia della superficie piezometrica, relativa all'acquifero principale, rappresentata da linee curve, dette "isopiezometriche" (FIG. 6).

La carta delle isopiezometriche, riferita al gennaio 1978, è sta

ta ottenuta in seguito alla misurazione dei livelli statici di tutti i pozzi della zona e successiva interpolazione manuale per la ricerca dei punti di uguale quota della superficie della falda sul livello del mare, i quali collegati tra loro formano le suddette "curve isopiezometriche".

Il movimento delle acque sotterranee in ogni punto si ottiene lungo le perpendicolari alle curve isopiezometriche.

Nell'area considerata, come si può notare, il livello della falda scende da 185 metri s.l.m. a 152,5 metri s.l.m., con un gradiente idraulico medio del 5,5‰, a riprova di una permeabilità non eccezionale del serbatoio.

Le linee di scorrimento idrico sotterraneo sono generalmente orientate da nord verso sud e tendono a convergere nella parte meridionale del territorio.

In particolare si può notare nell'area di Cesano Maderno, in corrispondenza del corso del T. Seveso, una pronunciata zona di divergenza idrica sotterranea individuata da curve isopiezometriche concave a monte, ai lati della quale si sviluppano i principali assi di drenaggio.

Un altro asse di drenaggio, caratterizzato da curve concave a valle, si sviluppa nell'area orientale del territorio in esame e passando fra la Barruccana di Seveso e Cassina Savina di Cesano Maderno, segue poi approssimativamente il confine comunale con il territorio di Desio, convergendo infine in direzione sud-sud-ovest verso il territorio di Varedo.

4) CONSIDERAZIONI CONCLUSIVE

Alla luce di quanto si è detto e in base alle indagini espletate è possibile trarre alcune conclusioni, che potrebbero contribuire a rendere più chiaro il quadro della ricerca svolta e le sue implicazioni in merito ad una eventuale penetrazione di sostanze contaminanti nel sottosuolo.

- 1- I depositi superficiali della zona più direttamente interessata dalla diffusione areale della TCDD (zona "A"), presentano permeabilità variabili a seconda che contengano o meno uno strato di alterazione superficiale. In particolare l'area occidentale, lungo il T. Certesa, dove sono stati rilevati al di sotto delle alluvioni i depositi più antichi, presenta una permeabilità minore rispetto all'area orientale, sede di depositi superficiali più recenti.
- 2- Immediatamente al di sotto della coltre di depositi superficiali della zona più colpita si sviluppano potenti banchi di materiale compatto poco permeabili o impermeabili, che rappresentano un notevole ostacolo alla penetrazione verticale di eventuali sostanze provenienti dalla superficie. Meno favorevole si presenta la situazione più a sud per l'ispessimento della coltre di depositi superficiali e l'assottigliamento degli strati impermeabili al di sopra delle falde idriche.
- 3- Le falde acquifere utilizzate per l'approvvigionamento sono, in tutta la zona, di tipo artesiano; queste falde, soprattutto nella zona di Seveso, sono protette dalla penetrazione di sostanze dalla superficie per mezzo dei banchi di cui al punto 2 e la loro alimentazione avviene in bacini a monte della zona in

teressata dal fenomeno di inquinamento.

- 4- Ove accidentalmente non si verificassero le condizioni esposte ai punti precedenti, gli unici pozzi che, in base alla direzione delle linee di flusso idrico sotterraneo, potrebbero essere interessati da un eventuale inquinamento proveniente dalla zona "A", e quindi da tenere sotto controllo, sono i pozzi n. 5 - 2 e 10 di Cesano Maderno, tutti di proprietà del Consorzio Provinciale Acque Potabili.

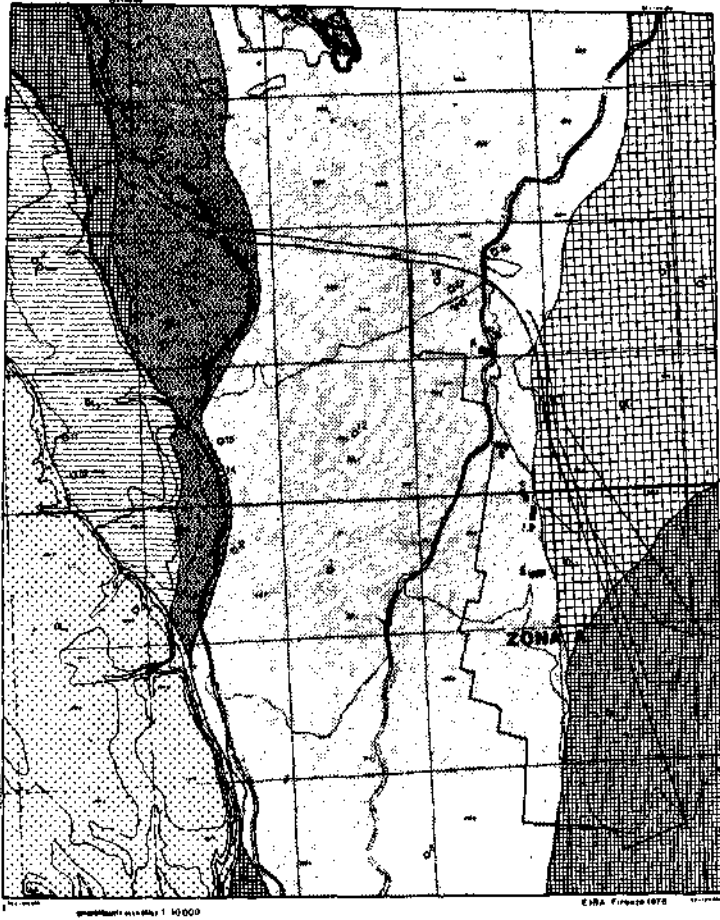


FIG. 1

Carta Geologica

LEGENDA

- Al₁ ALLUVIUM RECENTE E ATTUALE
- Al₂ ALLUVIUM ANTICO
- Di₁ DILUVIUM TARDIVO
- Di₂ DILUVIUM RECENTE
- Di₃ DILUVIUM MEDIO
- Di₄ DILUVIUM ANTICO

- Sezione di sezione geologica
- Fiume
- Cuneo isola
- Pozzo


AMMINISTRAZIONE PROVINCIALE DI MILANO
LABORATORIO PROVINCIALE DI IGIENE E PROFILASSI
REPARTO CHIMICO

Etab. dott. G. Di Felice	
Dir. dott. E. Bolter	

Profilo geologico

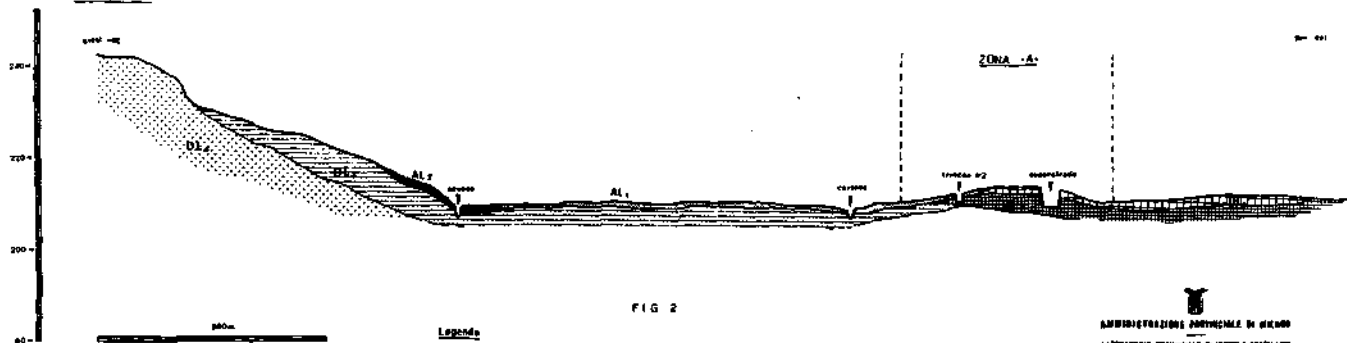








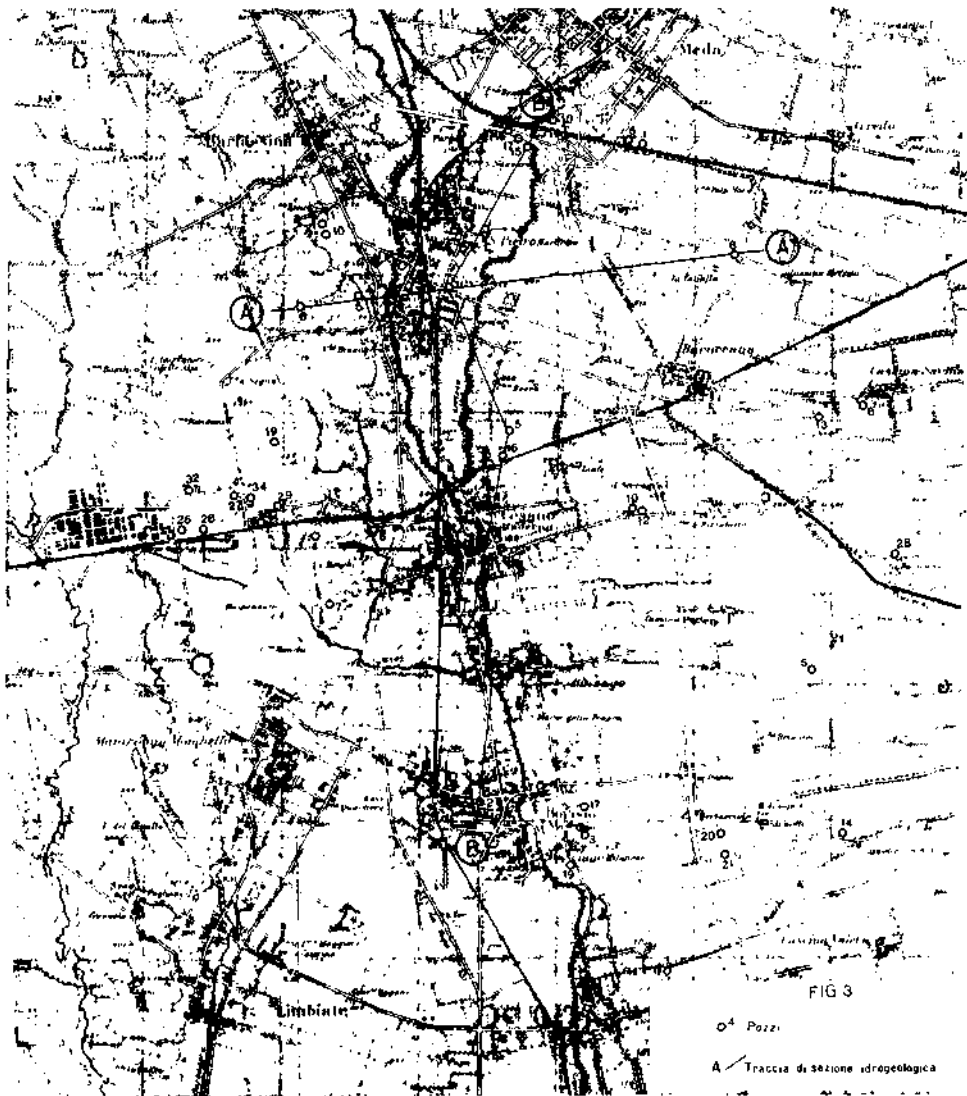
FIG 2

Legenda

- | | | | |
|---|---|---|----------------------------------|
|  | AL ₁ -Alluvium recente e attuale |  | DL ₂ -Olivium recente |
|  | AL ₂ -Alluvium antico |  | DL ₃ -Olivium medio |
|  | DL ₁ -Olivium tardivo |  | DL ₄ -Olivium antico |


 AMMINISTRAZIONE PROVINCIALE DI GENOVA
 LABORATORIO PROVINCIALE DI IDRO E PNEUMATOLOGIA
 ANTONIO CRIVELLO

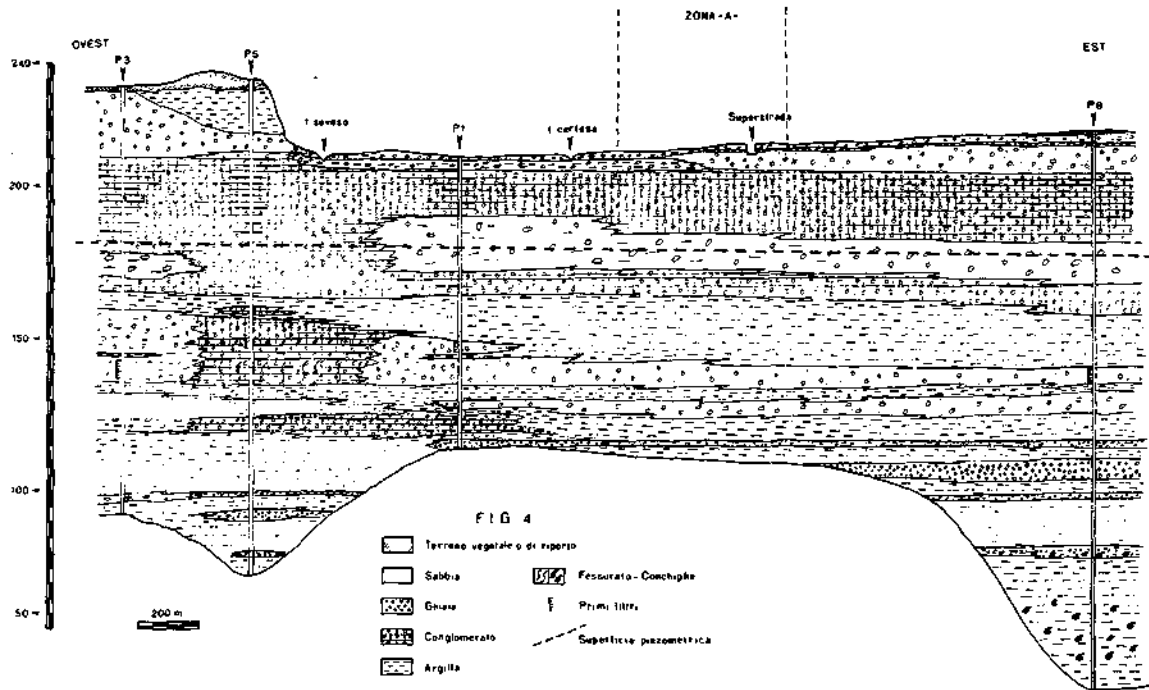
Elev. del S. Filippo	
Data: anno e mese	




AMMINISTRAZIONE PROVINCIALE DI MILANO
LABORATORIO PROVINCIALE DI IGIENE E PROFILASSI
REPARTO CHIMICO

Etab dett. G. De Felice	
Dire. geom. E. Belloni	

SEZIONE IDROGEOLOGICA **A**



AMMINISTRAZIONE PROVINCIALE DI MILANO
 LABORATORIO REGIONALE DI SOGGE E RICOGLTA
 SERVIZIO IDROGEOLOGICO

Elia del G. Orficio
 Dis. geom. E. Ghisla

SEZIONE IDROGEOLOGICA (B)

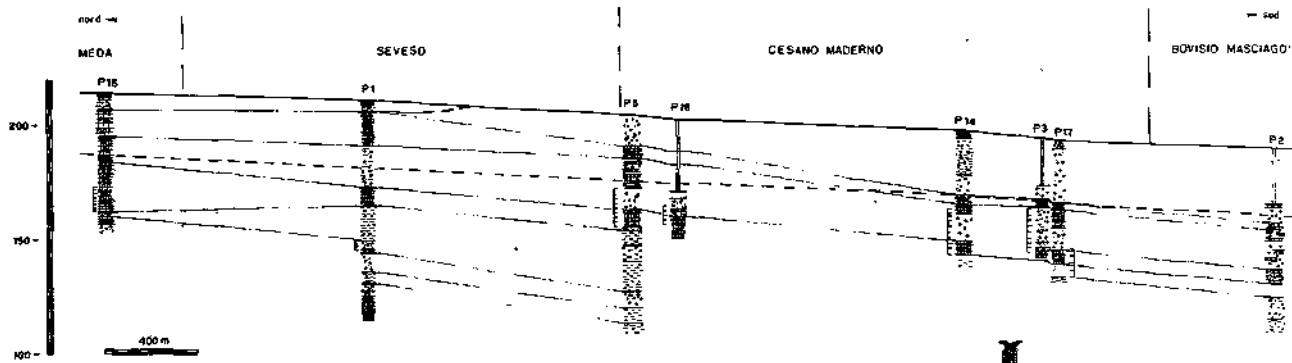
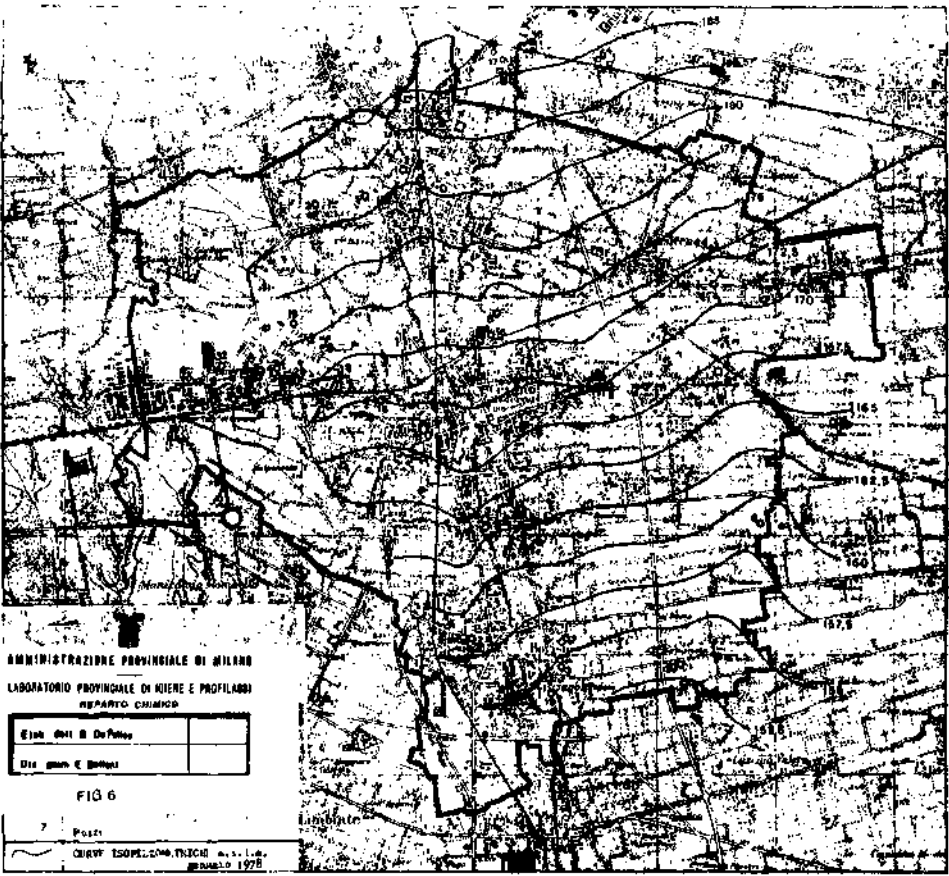


FIG 5

- TERRENI VEGETALI O DI RIFORTO
- SABBIA
- GRANIGLIA
- CONGLOMERATO
- ARENARIA
- ARILLA
- PRIMI FILTRI
- SUPERFICIE PIEZOMETRICA

AMMINISTRAZIONE PROVINCIALE DI MILANO
LABORATORIO PROVINCIALE DI RISERVA E PROFILARI
APPARATO CHIMICO

Es. n. <input type="text"/>	<input type="text"/>
Dir. gen. <input type="text"/>	<input type="text"/>



AMMINISTRAZIONE PROVINCIALE DI MILANO
LABORATORIO PROVINCIALE DI ACQUE E PROFUMI
REPARTO CHIMICO

Es. n. 111 B Di Pavia	
Dis. geom. e topogr.	

FIG. 6

7 P. 221

CHIEFFI ISOPERL. 2000. TRACCHI s.p.a. s.r.l. s.p.a.
GIUGLIO 1978

5) BIBLIOGRAFIA

- Comizzoli G., Gelati R., Passeri L.D., "Note illustrative della Carta geologica d'Italia" foglio 45 - Milano, e foglio 46 - Treviglio. Ercolano, 1969.
- Desio A., "Caratteri fisici e geologici della provincia di Milano" da: Ann. Sperim. Agraria, volume 32. Roma, 1938.
- Gabert P., "Les plaines occidentales du Pô et leur piedmonts (Piémont, Lombardie occidentale et centrale) : étude morphologique" ed. Luis Jean, Gap, 1962.
- Mazzarella S., "Depauperamento delle risorse idriche sotterranee nel comprensorio della Brianza a nord del Canale Villoresi" Consorzio Provinciale per l'Acqua Potabile ai comuni della Provincia di Milano. Milano, 1973.
- Penck A. e Brückner E., "Die Alpen im Eiszeitalter", volume 3. Leipzig, 1909.
- Riva A., "Gli anfiteatri morenici a sud del Lario e le pianure diluviali fra Adda e Olona" da: Atti Ist. Geol. Univ. Pavia, vol. 7. Pavia, 1957.
- Ugolini F., Orombelli G., "Notizie preliminari sulle caratteristiche pedologiche dei depositi glaciali e fluvioglaciali fra l'Adda e l'Olona in Lombardia". da: "Rendiconti", classe Scienze, vol. 102. Ist. Lombardo di scienze e lettere. Milano 1968.

Roberto Gualdi e Danilo Fusi

PROCEDURA PER LA GESTIONE MECCANOGRAFICA
DELLE ANALISI SUL TCDD

Riassunto. Tutte le informazioni sulle concentrazioni di TCDD rilevate nei campioni analizzati, sono state registrate su supporto magnetico per essere gestite tramite calcolatore elettronico. Lo scopo di questo archivio è quello di ottenere tabelle e sintesi che evidenzino le diverse situazioni come richieste dalle Autorità per ottimali e tempestivi interventi.

La procedura meccanografica è articolata in tre fasi successive: la prima di impianto, la seconda di ampliamento dell'archivio, la terza di produzione dei prospetti richiesti.

Per realizzare l'archivio si è dovuto procedere ad una accurata codifica che individui i principali elementi che caratterizzano un'analisi.

Un successivo sviluppo della procedura prevede che le informazioni possono essere trasmesse ai diversi uffici tramite terminali collegati al calcolatore centrale.

1) INTRODUZIONE

E' noto che l'utilizzo di un calcolatore elettronico è indicato quando si debbano compiere operazioni e ricerche su una grande quantità di dati elementari o complessi.

Questo è il caso canonico di organizzare e tenere aggiornata una "banca dati" registrata su supporto magnetico caratterizzato da alta densità spaziale di scrittura e dal brevissimo tempo di riordino e rilascio delle informazioni.

In pratica si tratta di registrare mediante appositi programmi i dati di interesse su nastro o disco magnetico, di aggiornare in modo continuo l'archivio e controllare la validità dei dati; infine tramite altri programmi costruiti secondo le esigenze, si possono ottenere prospetti, riepiloghi e statistiche.

In considerazioni di queste possibilità è chiaro che tutte le informazioni raccolte in seguito alle indagini volte a localizzare e quantizzare le concentrazioni di TCDD nella zona circostante l'Incisa possono essere sfruttate al meglio se gestite mediante l'impiego di calcolatore elettronico.

In questo modo oltre a creare un archivio organico e controllato di tutti i valori è possibile ottenere tabelle che evidenziano i diversi aspetti del fenomeno e ne confrontano i risultati mediante sintesi.

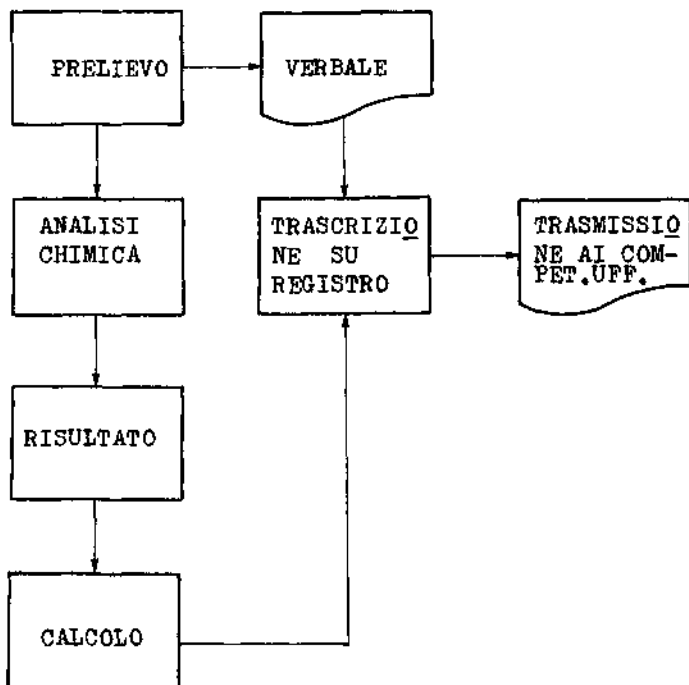
In previsione di questa gestione nell'agosto del 1976 è stato impostato un registro da cui fosse poi agevole trasportare i dati su supporto magnetico.

Purtroppo a causa delle mere burocratiche non è stato possibile organizzare per tempo il servizio che, benchè rapidamente impostato, si sta realizzando solo nel corrente anno.

2) PROCEDURA OPERATIVA

Sinteticamente le operazioni normalmente eseguite dal prelievo del campione alla trasmissione del valore di concentrazione si possono schematizzare nel seguente diagramma:

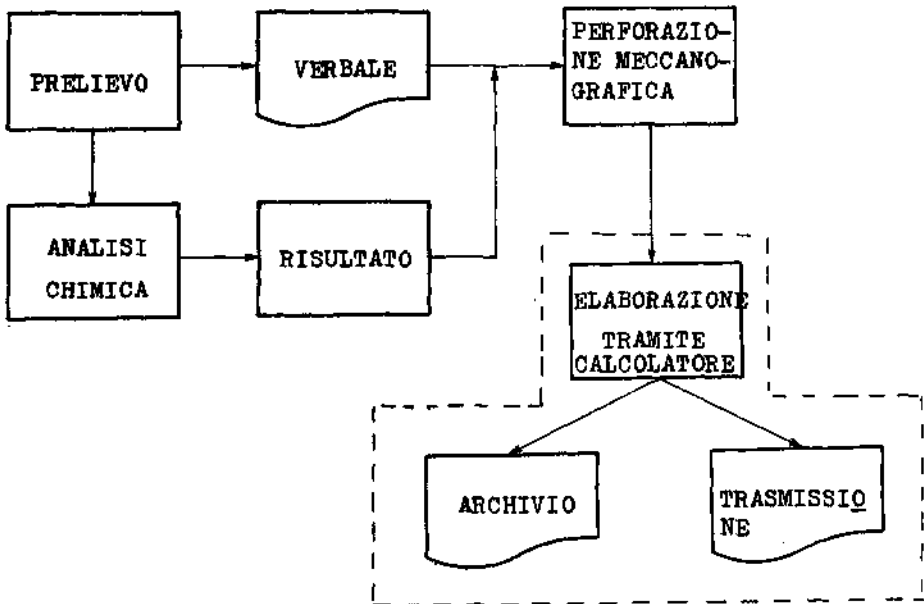
FIGURA 1



Volendo introdurre la gestione tramite calcolatore non è necessario appesantire il lavoro degli uffici con ulteriori registrazioni, anzi il lavoro risulterà alla fine facilitato e snellito.

In questo caso le operazioni seguiranno il flusso descritto:

FIGURA 2



Tutte le operazioni riportate all'interno del tratteggio sono di tipo automatico; il lavoro di pura registrazione e archiviazione dei dati ne risulta notevolmente semplificato e scevro di errori manuali di trascrizione.

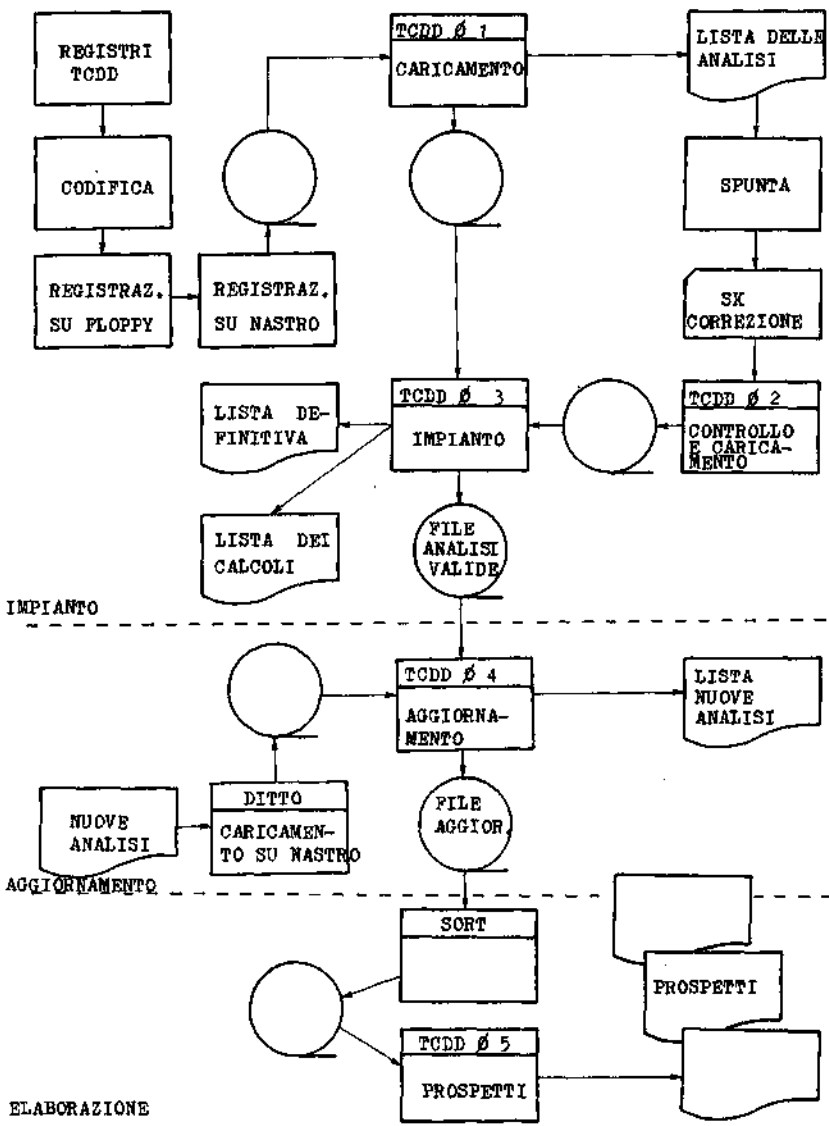
Infatti il passaggio in cui avviene la registrazione meccanografica è soggetto a verifica da parte di un secondo operatore di tutti gli elementi immessi ed è tale da eliminare praticamente ogni errore.

3) PROCEDURA MECCANOGRAFICA

La procedura meccanografica è articolata in tre passi successivi: il primo di impianto e il secondo ed il terzo di gestione routinaria vera e propria suddivisa nel continuo aggiornamento dell'archivio e nella stampa dei prospetti richiesti.

Durante la fase di impianto è eseguita la spunta dettagliata di tutte le analisi in modo da verificare ulteriormente la corretta esecuzione del lavoro.

Il flusso delle operazioni è descritto nello schema :



Per realizzare la procedura meccanografica si è dovuto codificare alcuni elementi ricorrenti e fondamentali per la successiva elaborazione.

Il progressivo del registro tenuto dal Laboratorio di analisi è stato considerato come il codice di identificazione del record.

Successivamente si è dovuto codificare i tre elementi che identificano e qualificano il campione cioè la sua dislocazione territoriale, la sua provenienza ed il tipo di prelievo eseguito.

Dall'analisi delle campagne di prelievi, si è potuto identificare in modo sufficientemente completo i diversi tipi di elementi di ogni insieme; le tabelle I, II e III, riportano gli elenchi dei comuni in cui si sono eseguite le analisi, i diversi tipi di campioni prelevati e le provenienze degli stessi.

Gli insiemi riportati non sono fissi, come numero, ma possono essere ampliati secondo le necessità.

TABELLA ICOMUNI

- 01 CESANO MADERNO
- 02 DESIO
- 03 MEDA
- 04 SEVESO
- 05 LINATE
- 06 BOVISIO MASCIAGO
- 07 BARLASSINA
- 08 BRESCIA
- 09 MILANO
- 10 LIMBIATE
- 11 SEREGNO
- 12 VAREDO
- 13 NOVA MILANESE

- 99 VARIE

TABELLA IITIPO CAMPIONI

- 01 TERRA
- 02 ERBA
- 03 FOGLIE
- 04 ARIA
- 05 TAMPONI INTERNI
- 06 TAMPONI ESTERNI
- 07 TETTI E SUPERFICI PIANE
- 08 ACQUE POTABILI
- 09 ACQUE SCARICO
- 10 ACQUE SUPERFICIALI
- 11 CENERI ANIMALI
- 12 VESTIARIO
- 13 GRANOTURCO
- 14 ORTAGGI E FRUTTA
- 15 CALCINACCI INTERNI
- 16 CALCINACCI ESTERNI
- 17 EMULSIONE
- 18 PULVISCOLO
- 19 CENERI INCENERITORI
- 20 EMISSIONI INCENERITORI
- 21 FANGHI

- 99 VARIE

TABELLA IIIPROVENIENZA

- 01 ZONE AGRICOLE
- 02 ABITAZIONI
- 03 INDUSTRIE
- 04 SCUOLE - ASILI
- 05 CHIESE
- 06 ORATORI - PARROCCHIE - ORFANOTROFI
- 07 CIMITERI
- 08 INCENERITORI
- 09 POZZI
- 10 LOCALI PUBBLICI
- 11 INDUSTRIA ICMESA
- 12 L.P.I.P.
- 13 STRADE E GIARDINI PUBBLICI
- 14 FIUMI - CANALI
- 15 AUTOVEICOLI
- 16 OSPEDALI
- 17 CAMPI SPORTIVI - PALESTRE PUBBLICHE
- 18 STAZIONE FILTRO
- 19 ORTI
- 20 MAPPATURA L.P.I.P.
- 21 TRINCEE
- 22 NUOVA MAPPATURA

- 99 VARIE

In dettaglio ogni record di nastro corrispondente ad un'analisi contiene:

- Progressivo
- Data del prelievo
- Codice del campione
- Codice del comune
- Tipo del campione
- Provenienza
- Zona
- Indirizzo
- Apparecchiatura usata
- Unità di misura
- Quantità riscontrata

Il tracciato di questo record è descritto nella figura insieme ai tracciati dei records delle tabelle e degli altri "files" che con corrono nella procedura.

4) CALCOLI ED UTILIZZO

La procedura così come è stata impostata provvede oltre al caricamento e al controllo di tutte le informazioni, ad eseguire i calcoli di concentrazione secondo le diverse unità di misura richieste.

Successivamente applicando particolari programmi di selezione è possibile ottenere prospetti e riepiloghi secondo le necessità e secondo i raggruppamenti desiderati. Gli elementi che possono essere raggruppati in modo omogeneo sono:

- data del prelievo
- codice del comune
- tipo del campione
- provenienza
- zona

Cambiando successivamente le priorità di selezione si possono ottenere le tabelle suddivise in quattro tipi generali e limitatamente a determinati periodi di tempo.

- a) Per ogni comune tutte le analisi riguardanti i tipi campione.
- b) Per ogni comune tutte le analisi riguardanti la provenienza.
- c) Per ogni tipo campione tutte le analisi suddivise per comune.
- d) Per ogni provenienza tutte le analisi suddivise per comune.

Ripartizioni particolari secondo singoli elementi descritti dalle tabelle 1-2-3 sono inoltre facilmente eseguibili secondo le necessità.

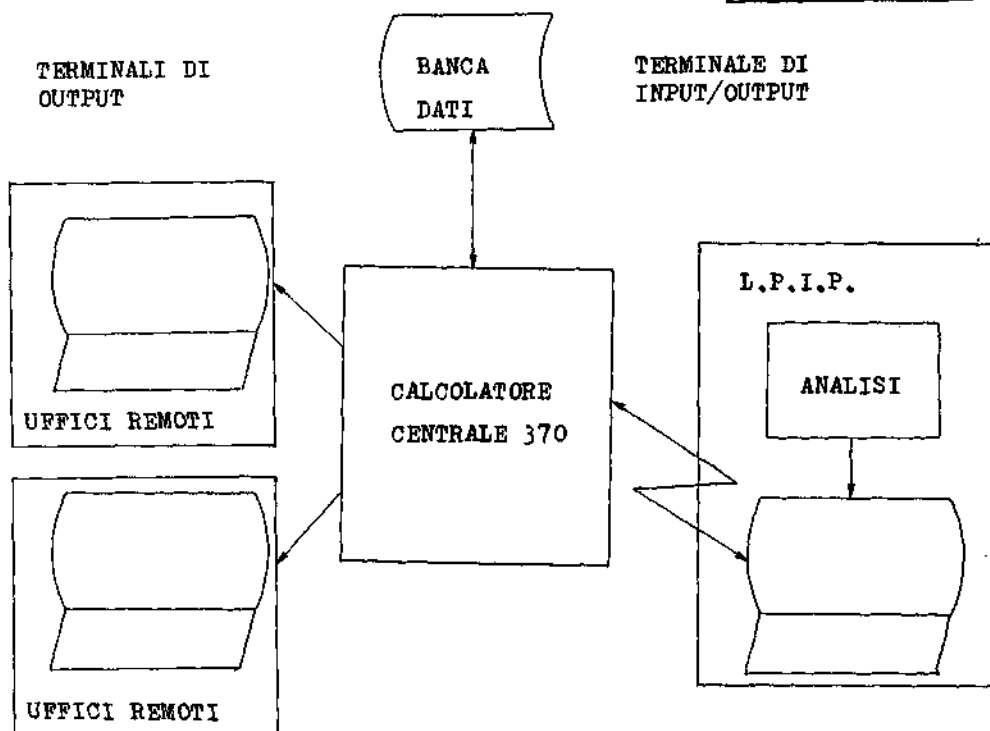
5) CONCLUSIONI

Il progetto comprende la realizzazione della banca dei dati, continuamente controllata e aggiornata, la sintesi delle analisi tramite apposite tabelle.

Un successivo ampliamento potrebbe prevedere il rimbalzo in tempo reale dei dati presso Uffici interessati alla situazione di Seveso, quali l'Ufficio Speciale di Seveso o l'Assessorato alla Sanità della Regione Lombardia.

In questo caso dei terminali (con video e stampante incorporata) hanno accesso direttamente alla banca dei dati e richiamano, mediante appositi codici i valori nella forma richiesta :

FIGURA 4



Ulteriori applicazioni si otterranno quando sarà approntato il secondo pacchetto di programmi e riguarderanno: valutazioni statistiche sofisticate per tutti o parte dei valori e correlazioni con informazioni scientifiche di diversa natura: epidemiologia umana e animale, analisi sui vegetali, analisi biologiche, analisi ambientali.

LPIP	TRACCIATO RECORD	TCDD
------	------------------	------

TIPO SUPPORTO **Schede** LUNGH RECORD **75** NOTE

NOME DEL FILE FATTORE BLOCCO

DESCRIZIONE DEL FILE **1: record lavoro per impianto 2,3,4: schede tabella** ORGANIZZAZIONE **sequenziale**
 CHIAVE DA **A**

1	IN E S T I T U T O	D E T T A	P R O V I N C I A	C O D I C E	C O M M U N E	C A M P I O N E	P R O V I N C I A	P R O V I N C I A	C O M M U N E	I N D I C I A T O	M U N I C I P A L I T A	Q U A N T I T A
LAVORO												
2	T A B E L L A	D E T T A		C O M M U N E								
3	T A B E L L A	D E T T A		T I P O		C A M P I O N E						
4	T A B E L L A	D E T T A				P R O V I N C I A						

LPIP	TRACCIATO RECORD	TCDD
------	------------------	------

TIPO SUPPORTO Schede LUNGH RECORD 80 NOTE _____

NOME DEL FILE _____ FATTORE BLOCCO _____

DESCRIZIONE DEL FILE skede correzione ORGANIZZAZIONE sequenziale

CHIAVE DA _____ A _____

5	S k e d e	P r o s s e s s o	D a t a	P o d i c e	C o m p i e n s e	T i p o	P o s t e r i o r i t a	Z o n d e	M o d o	Q u a n t i t a	1 0 1
6	S k e d e	P r o s s e s s o	U G T	C F	P e s o D e i	C o m p i e n s e	S u p e r f i c e				1 0 2

Giancarlo Tebaldi, Roberto Gualdi e Giovanni Colli

INDAGINI SULLA DISTRIBUZIONE DEL TCDD NELLA
ZONA A DI SEVESO

Riassunto. La distribuzione del TCDD nella zona A di Seveso è stata analizzata mettendo a confronto le diverse mappature eseguite. Sono state esaminate le variazioni di concentrazione e ne sono state ipotizzate le cause.

Per valutare le quantità globali di TCDD della zona A e la distribuzione sul territorio sono state adottate tecniche che attenuassero, nei limiti del possibile, le discrepanze dovute all'alta variabilità delle concentrazioni rilevate.

Sono state così tracciate curve di isoconcentrazione per rappresentare in modo più naturale il fenomeno fisico della ricaduta.

Dall'area racchiusa da ogni curva si è risaliti alle quantità di TCDD presenti in zona A dopo ogni mappatura.

L'efficacia della bonifica nelle zone A6 e A7 è stata valutata considerando i valori riscontrati nella loro totalità in una analisi che prescindesse dal caso particolare.

Il rendimento calcolato sulla base del dimezzamento della concentrazione iniziale è stato valutato uguale al 70% per le zone agricole e al 78% per le pertinenze.

1) LA MAPPATURA DEL LUGLIO-AGOSTO 1976

In seguito alla fuoriuscita del contaminante dalla Ditta ICMESA e di fronte al manifestarsi della gravità della situazione derivante dalla patologia umana e animale il L.P.I.P. ha dovuto provvedere nel più breve tempo possibile a mettere a punto un metodo rapido ed altamente specifico di analisi e ad organizzare il metodo di indagine a campo per individuare e circoscrivere le zone colpite dal tossico.

Durante i primi giorni i prelievi vennero effettuati nei dintorni dello stabilimento senza una precisa metodologia e senza carte che guidassero il campionamento in modo organico.

Fu subito evidente che era indispensabile provvedere ad una normalizzazione delle caratteristiche del campione da prelevare onde ottenere dei risultati comparabili; inoltre l'estensione nel territorio dei casi di contaminazione, rese necessario eseguire i prelievi mediante mappature sistematiche.

Riguardo al primo problema fu deciso di prelevare zolle di terra delle dimensioni di 20 x 20 cm e profonde 5 cm e a tale scopo furono equipaggiate le squadre di prelevatori di attrezzi adatti alla bisogna. Per guidare il campionamento si organizzò uno staff di persone che dovette provvedere:

- a) trovare e assemblare la cartografia esistente della zona
- b) disegnare i reticoli
- c) riportare sulle mappe i valori di concentrazione trovati inizialmente in $\mu\text{g}/100\text{g}$ e successivamente anche in $\mu\text{g}/\text{m}^2$
- d) preparare le carte parziali da consegnare alle squadre che uscivano in zona
- e) trasmettere le mappe aggiornate alle autorità sanitarie e politiche
- f) in base ai risultati di volta in volta trovati determinare le indagini per il giorno successivo.

In pratica la metodologia della mappatura fu impostata su due criteri: il primo conoscitivo generale con reticoli a media

scala (200 m), per determinare le aree contaminate; il secondo, con reticolo più ristretto, per un'indagine dettagliata solo nei luoghi dove erano riscontrate concentrazioni allarmanti.

Considerata la mole di lavoro da svolgere durante la giornata per organizzare il movimento delle squadre di prelevatori in entrata e uscita, la maggior parte dell'attività riguardante l'impostazione del reticolo dei prelievi da effettuare era svolta di notte: in questo modo ogni mattino era già determinato e scritto su appositi fogli di istruzione il programma della giornata.

Con questa organizzazione furono eseguiti oltre 1000 analisi in un mese.

I valori riscontrati e riportati sulle carte sono stati la base per le decisioni di ordine sanitario intraprese dalla Regione Lombardia. La suddivisione del territorio impostata nell'agosto del '76 si è rivelata alla luce di successive e più sofisticate indagini valida e confermata nelle sue linee principali.

2) CONFRONTO FRA LA MAPPATURA DEL SETTEMBRE 1976 E QUELLA DEL DICEMBRE 1976

Allo scopo di stimare la quantità totale di TCDD (diossina) ricaduta sulla superficie di tutta la Zona "A" di Seveso e le successive variazioni della distribuzione delle concentrazioni al suolo del tossico, sono stati elaborati statisticamente i risultati delle mappature emesse nei mesi di settembre e dicembre 1976.

La mappatura di settembre si riferisce ai prelievi effettuati dall'Istituto Superiore di Sanità (I.S.S.) nei giorni 11, 12 e 13 agosto 1976, da cui sono stati desunti i 107 campionamenti utilizzati per tracciare la mappa di Fig. 1.

Tale piano di campionamento sistematico fu impostato in modo d'avere serie di campioni lungo cinque direttrici rettilinee e radiali, orientate secondo il presunto movimento della nube. Fino alla distanza di 1 Km dall'ICMESA, i siti di prelievo lungo le direttrici distavano 50 metri l'uno dall'altro; a distanza maggiore, fino alla delimitazione sud della Zona "A", le interdistanze erano, invece, di 100 metri.

Le distanze trasversali variavano da un minimo di 20 m ad un massimo di 300 m, a causa dell'andamento radiale delle direttrici.

La mappatura di dicembre (nota anche come mappatura elaborata nel gennaio 1977) si riferisce ai prelievi effettuati dal Laboratorio Provinciale di Igiene e Profilassi (L.P.I.P.) di Milano tra il 27 novembre ed il 7 dicembre 1976, da cui sono stati presi i 368 campionamenti utilizzati per tracciare la mappa di Fig. 2.

Per quest'ultimo campionamento era stato predisposto un reticolo cartesiano uniforme di oltre 400 maglie di 50 m di lato.

L'analisi chimica, per la mappatura di settembre, si riferisce a campioni di terreno di $72,6 \text{ cm}^2$ di superficie prelevati al centro di una maglia virtuale di ampiezza variabile, mentre per la mappatura di dicembre la superficie dei campioni era di $66,6 \text{ cm}^2$ e doveva essere rappresentativa di una maglia di 2.500 m^2 di superficie.

Considerando il particolare comportamento fisico del fenomeno della diffusione turbolenta e della ricaduta al suolo degli aerosols, si deve avanzare l'ipotesi che, in entrambe le mappature, il valore di TCDD/ m^2 di ogni singolo campione non sia, in generale, completamente rappresentativo del valore della concentrazione media di TCDD sull'intera maglia a cui appartiene.

Per ricavare il quantitativo assoluto (in grammi) di TCDD depositatosi sull'intera Zona "A" si è, pertanto, ritenuto opportuno ricorrere all'integrazione grafica mediante la tracciatura delle linee di isoconcentrazione.

In questo modo si ha anche una visione immediata della distribuzione spaziale della concentrazione della diossina al suolo oltre ad una interpolazione grafica dei valori di TCDD tra il punto centrale di una maglia e quelli delle maglie adiacenti.

Infatti, considerando i valori dei singoli campionamenti non come valori medi della maglia, ma come valori puntiformi, e tali effettivamente sono, e tracciando delle linee, generalmente chiuse, delimitanti delle aree contenenti punti con concentrazione di TCDD maggiore od uguale ad un valore opportunamente prefissato, si può ottenere con buona verosimiglianza la distribuzione fisica del contaminante come verisimilmente avvenuta, smussando così, in modo semplice, le forti differenze della rappresentazione discreta.

Con questo metodo si soddisfa sufficientemente, inoltre, il principio della continuità della distribuzione media spaziale, valido per la mesoarea considerata.

Dopo un attento esame della distribuzione areale dei valori di concentrazione di TCDD, si è stabilito di scegliere per le curve di isoconcentrazione i seguenti valori (in $\mu\text{g m}^{-2}$): 25, 50, 250, 500, 750, 1.000, 1.500, 2.000, 3.000, 4.000, 5.000, 6.000 (solo per dicembre 76), 10.000, 15.000 e 20.000.

Il calcolo della quantità assoluta di TCDD nelle singole sottozone e sull'intera Zona "A" è stato eseguito moltiplicando il valore in $\mu\text{g m}^{-2}$ della isolina esterna per la superficie, in m^2 , contenuta tra le isolinee ed integrata mediante planimetro, e quindi sommando successivamente i valori in grammi di tutte le sezioni parziali.

Il TCDD nelle aree all'esterno della isolina $25 \mu\text{g m}^{-2}$ è stato stimato considerando un valore medio di $5 \mu\text{g m}^{-2}$.

Nelle tabelle 1-4, sono riportati i calcoli relativi alla mappatura del settembre 1976, nelle singole sottozone A1-A8; nella tabella 5 è riportato il riepilogo del metodo grafico confrontato con i valori ottenuti mediante il metodo della media aritmetica: la differenza in più del metodo aritmetico è notevole (73%) in quanto, come è mostrato nella tabella 6, i valori più alti, che contribuiscono ad innalzare la media aritmetica, sono in realtà limitati ad una piccolissima percentuale dell'intera superficie.

Calcoli analoghi, relativi alla mappatura del dicembre 1976 sono riportati nelle tabelle 7-13.

Anche qui si nota nella tab. 12 che il calcolo aritmetico fornisce un valore di TCDD superiore del 58% rispetto a quello grafico.

La differenza in questo caso è minore in quanto i precedenti picchi di più alta concentrazione sono scesi da 20.000 a $6.000 \mu\text{g/m}^2$.

Si può anche notare, osservando i valori in fondo alla tabella 14, che le medie aritmetiche corrispondono abbastanza bene con le stime effettuate dalla Cremer and Warner;

va però tenuto presente che l'integrazione grafica mediante isolinee, a causa della approssimazione a gradino, può aver condotto ad una stima in difetto del valore totale (con una differenza massima in meno dell'ordine del 16%). La bontà, su base statistica, della interpolazione grafica è tuttavia confermata dal buon allineamento su carta probabilistica dei punti delle percentuali cumulative delle superfici racchiuse da isolinee di valore sempre più basse (Tab. 6, 13 e fig. 3).

La distribuzione delle percentuali, almeno per la coda riguardante le concentrazioni di TCDD superiori $25 \mu\text{g m}^{-2}$, è con buona approssimazione di tipo lognormale, come ci si poteva aspettare dal fatto che la distribuzione della concentrazione al suolo di un effluente emesso da un camino isolato è di tipo gaussiano nella direzione sottovento alla fonte inquinante.

Nella tab. 14 è riportato inoltre il confronto fra le concentrazioni ed i valori assoluti di TCDD ricaduti nella Zona "A" desunti dalle mappature del settembre e del dicembre 1976. Si può osservare che tra le due mappature vi è stato un decremento complessivo del 66,2% nella quantità totale di TCDD depositato al suolo (analogo a quello riscontrato con altre tecniche: 68,9 secondo la Cremer and Warner).

Una delle possibili cause che possono aver portato ad una eventuale sopravvalutazione del TCDD presente nella Zona "A" nella mappatura del settembre 1976 è il fatto che i campionamenti per direttrici erano di numero limitato, di fatto non coprivano uniformemente ed interamente l'area della Zona "A" ed erano prevalentemente concentrate nelle aree di maggior contaminazione.

In questo modo i numerosi valori molto elevati dei campionamenti lungo l'asse della Zona "A" hanno avuto un maggior peso statistico rispetto ai valori meno elevati dei relativamente meno numerosi campionamenti lungo le direttrici più esterne.

I campionamenti della mappatura di dicembre 1976 erano invece uniformemente disposti sull'intera superficie della Zona "A" ed avevano quindi tutti un ugual peso statistico.

Un altro motivo che può aver potuto portare alla sovrastima della TCDD al suolo nella prima mappatura è dovuto alla tecnica analitica impiegata nell'analisi dei campioni; grado di purificazione dei campioni meno raffinato rispetto alle successive metodiche e con possibilità di presenza di interferenza che potevano innalzare i picchi del TCDD.

Tuttavia, si ritiene che il maggior evento che ha contribuito al generale abbassamento dei livelli di TCDD sia stato il dilavamento del terreno da parte della pioggia.

Basta considerare che nella stazione meteorologica di Carate Brianza, e verosimilmente anche sulla Zona "A", nel periodo di tempo trascorso tra le due mappature, sono caduti complessivamente 1035,6 mm di pioggia, corrispondente ad oltre $1 \text{ m}^3/\text{m}^2$ di acqua, di cui poco più del 50% nel solo mese di ottobre con 546,8 mm di pioggia, corrispondente all'incirca alla metà dell'intero valore annuale medio.

L'effetto dilavante di quelle piogge molto intense e frequenti si può constatare osservando la variazione della distribuzione delle curve di isoconcentrazione e, con maggior precisione, analizzando gli istogrammi di Fig. 4, dedotti dalle rette di Fig. 3, suddividendo il campo dei valori delle concentrazioni di TCDD in classi di ampiezza crescente nei termini di una successione geometrica di ragione 2 e quindi proporzionali al logaritmo delle concentrazioni stesse.

Come si può osservare, la forma della distribuzione è pressochè la stessa (gaussiana), ma quella relativa ai campionamenti del dicembre 76 ha il picco della frequenza massima, corrispondente al 50% della distribuzione (mediana), spostato verso valori più bassi.

In altre parole, è diminuita la frequenza dei valori più alti, e quindi anche la probabilità di campionarli, ed è aumentata la frequenza dei valori più bassi, a parità di superficie considerata.

Nella Tab. 15 sono riportate, per ogni intervallo di concentrazioni, le percentuali relative e cumulative ed i valori delle medie e delle mediane, la minor differenza tra la media e la mediana nella mappatura di dicembre rispetto a quella della mappatura di settembre, indica che la distribuzione è più "concentrata" intorno alla media, e che la coda verso i valori più alti è più corta.

In conclusione si può affermare che tra settembre e dicembre vi è stata una "effettiva" diminuzione di TCDD, sia in concentrazione che in valore assoluto; tuttavia, a causa della differenza di metodologia tra i due campionamenti, sia come reticolo che come metodo analitico, e per l'intervento di fenomeni esterni, come le piogge alluvionali del mese di ottobre 1976, non è possibile una precisa valutazione delle cause della riduzione del TCDD riscontrata sul terreno della Zona "A" di Seveso.

3) LA SCARIFICAZIONE DELLE ZONE A6 E A7

In seguito ai risultati della mappatura del dicembre 1976 (Tab. 9 e 11), i tecnici dell'Assessorato Regionale alla Sanità hanno riscontrato che, in base ai valori delle concentrazioni di TCDD al suolo, le zone A4 e A8 potevano rientrare nei limiti della zona B, senza alcun particolare intervento di bonifica.

Infatti, in entrambe le zone, il valore medio delle concentrazioni del tossico era inferiore a $5 \mu\text{g m}^{-2}$ ed inoltre la quantità assoluta presente in ciascuna zona era inferiore ad 1 grammo.

Al fine di permettere il rientro della popolazione anche in altri settori meno inquinati della zona "A", si è osservato che questo poteva avvenire per le zone A6 e A7, previa asportazione del primo strato superficiale di terreno contaminato.

La zona A6 (Tab. 10) presentava una concentrazione media di TCDD di circa $26 \mu\text{g m}^{-2}$, con solo il 67% della superficie interessato da valori superiori a $25 \mu\text{g m}^{-2}$ che rappresentavano il 94% del TCDD totale (4,3 grammi).

Nella zona A7 (Tab. 11), ancora meno inquinata, la concentrazione media era di $15 \mu\text{g m}^{-2}$, e solo il 44% della superficie era interessato da valori superiori a $25 \mu\text{g m}^{-2}$, rappresentanti l'82% del totale (2,6 grammi).

La scarificazione da effettuare riguardava zone agricole e le pertinenze delle abitazioni.

La tecnica di scarificazione impiegata è stata diversa a secondo dell'estensione delle aree contaminate ed del tipo di utilizzazione: asportazione del terreno, mediante pale meccaniche, per le zone agricole e dissodamento e rimozione del suolo, mediante attrezzi particolari, per le pertinenze delle abitazioni: orti, cortili e giardini.

Allo scopo di determinare la quantità di TCDD rimasta nelle zone soggette alla decorticazione e quindi l'efficacia della

bonifica è stato predisposto un piano di campionamento adatto a fornire, nei limiti del possibile, un quadro attendibile della situazione ed in grado di indicare i punti ove scalficare ulteriormente.

Per questo motivo, accanto ad una serie di campionamenti all'interno delle abitazioni, sono stati eseguiti prelievi di terra nelle zone agricole e nelle pertinenze delle abitazioni. Ogni prelievo era accompagnato da un verbale che lo identificava e riportava una descrizione della località ai fini di una successiva interpretazione del valore analitico. I campionamenti sono stati eseguiti secondo le norme stabilite dalla Commissione Analitica Regionale.

Per valutare con maggior attendibilità il grado di decremento del TCDD sul suolo si è stabilito di prelevare dei campioni di terra, ove possibile, anche nello stesso punto della mappatura precedente (dicembre 1976), comunque la valutazione dell'effettivo rendimento della bonifica, per le zone agricole e per le pertinenze delle case è stata eseguita considerando sempre come valore di riferimento quello del centro della maglia di appartenenza.

Sono stati prelevati ed analizzati 177 campioni di terreno di zone agricole e di pertinenze (Tab. 16) di cui 66 in Zona A6 e 111 in zona A7: la differenza è dovuta alla maggior estensione nonché al maggior sviluppo edilizio della Zona A7. In tabella 17 è mostrata una valutazione complessiva dell'opera di bonifica considerando il valore di $5 \mu\text{g m}^{-2}$ come limite accettabile di concentrazione di TCDD: dai valori tabellati risulta che il 70% dei valori riscontrati sulle pertinenze è inferiore ai $5 \mu\text{g m}^{-2}$ mentre per quanto riguarda le zone agricole la percentuale scende al 46%.

Per valutare il rendimento sulla base dell'effettiva diminuzione di TCDD in rapporto al valore trovato nella mappatura del dicembre 1976 sono stati calcolate le percentuali di decremento dopo ogni scarificazione (Tab. 19).

Il numero dei casi ottenuti è stato riportato in un grafico di frequenza assoluta suddiviso in classi di 10 unità percentuali (Fig. 5 e 6). Risulta evidente una distribuzione di frequenze con massimo centrato sulle percentuali più alte di decremento.

Una stima quantitativa della efficienza della bonifica si può calcolare considerando arbitrariamente come buona una riduzione di almeno il 50% rispetto al vecchio valore di concentrazione di TCDD.

Con questo calcolo si ha che per le zone agricole si è avuto un rendimento del 70% mentre per le pertinenze il rendimento è stato del 78%.

La miglior efficacia della bonifica nelle pertinenze potrebbe essere ascritta alla tecnica di scarificazione più accurata rispetto a quella necessariamente più grossolana, a causa dell'ampiezza dell'area da trattare, delle zone agricole.

In conclusione si può affermare che la metodologia impiegata ha dato dei risultati soddisfacenti (Fig. 7), considerando che alla fine del ciclo di scarificazione, nella mappatura delle zone agricole del 21/7/77 si ricava che solo il 39% dei valori di concentrazione di TCDD era superiore a $5 \mu\text{g m}^{-2}$, ma comunque inferiore a $10 \mu\text{g m}^{-2}$ anche sui luoghi in cui si riscontravano valori di $270 \mu\text{g m}^{-2}$.

4) LA MAPPATURA DEL MARZO 1978

Nell'intento di valutare il tasso annuo di decremento naturale del TCDD depositatosi sul terreno della Zona A di Seveso, si è reso indispensabile, a poco più di un anno dalla mappatura del dicembre 1976, procedere ad una nuova mappatura. Tra il 15/12/77 ed il 5/1/78 e, successivamente, il 10/3/78, sono stati prelevati, nelle medesime posizioni dei precedenti (eseguiti tra il 27/11/76 ed il 7/12/76) n. 106 campioni in doppio (per un totale di 212 campioni).

I campioni sono stati prelevati solo nei punti dove il terreno non aveva subito modifiche o rimaneggiamenti, la ripartizione dei prelievi fra le varie sottozone assieme alla percentuale della superficie interessata rispetto a quella dell'intera sottozona è riportata in Tab. 20.

Come si può osservare, l'attuale mappatura interessa solo il 66% della superficie campionata in precedenza e per di più in modo discontinuo, per tale ragione non è stato possibile usare il metodo delle isoconcentrazioni per valutare la quantità totale di TCDD rimasta al suolo.

I campioni sono stati prelevati secondo la metodica della precedente mappatura: per ogni campione n. 2 carote prelevate con carotiere di 6,5 cm di diametro interno e 7 cm di profondità. Ciascun campione corrisponde a $0,0066 \text{ m}^2$ e pesa mediamente 800 grammi.

Per avere anche una stima della variabilità locale della distribuzione al suolo della concentrazione di TCDD, per ogni punto sono state prelevate N. 4 carote ai vertici di un quadrato di 7 m di lato, con al centro il punto corrispondente al prelievo del dicembre 76.

Delle 4 carote, le 2 appartenenti al lato di sinistra, guardando l'ICMESA, sono state riunite in un campione denominato A, le altre due carote sono state riunite nel campione B.

I risultati delle analisi, eseguiti dal L.P.I.P. di Milano, so

no stati elaborati statisticamente per interpretare, zona per zona le variazioni delle concentrazioni rilevate.

Per ogni serie di analisi sono state calcolate: media, deviazioni standard, coefficienti di correlazione e rette di regressione fra i valori rilevati nella mappatura per reticolo del dicembre 1976 e il corrispondente valore $M = (A+B)/2$ della ultima mappatura. Per confrontare risultati dello stesso ordine di grandezza sono stati eseguiti i calcoli separatamente per le zone A1, A2, A3 e A4 (Parte sud della vecchia A3).

- Zona A1 - fig. 8 Tab. 21

La media aritmetica dei valori della nuova mappatura è maggiore del 10% rispetto a quella vecchia. Tale dato non è da considerarsi anomalo se si esaminano le deviazioni standard delle due serie e se si considera la lieve differenza riscontrata, molto piccola per essere significativa.

Il coefficiente di correlazione è basso (0.33), ciò significa che in generale non vi è correlazione tra le coppie di valori delle due mappature.

La retta di regressione tracciata può essere interpretata nel seguente modo: al posto di valori bassi della vecchia mappatura si sono riscontrati valori più alti nella nuova e per valori alti si trovano invece valori in media più bassi. Ciò significherebbe una certa omogeneizzazione della diossina sul terreno dovuta probabilmente alla pioggia. Vi è da notare che, anche nella nuova mappatura, si sono trovati valori notevolmente alti, dell'ordine di $7.000 \mu\text{g m}^{-2}$, ciò in relazione al carattere puntiforme della distribuzione ovvero al contributo dell'azione di druggaggio e accumulo del TCDD da parte della pioggia stessa nel punto di prelievo.

- Zona A2 - fig. 8 tab. 21

Le medie aritmetiche tra le due mappature sono pressochè coincidenti (6% in meno nella nuova mappatura) e inferiori a quelle trovate in zona A1.

Il coefficiente di correlazione in questo caso è abbastanza alto (0.70). Ciò significa una buona corrispondenza tra le due serie di valori ed anche una conferma indiretta della effettiva, seppur lieve, diminuzione del TCDD.

La retta di regressione si interpreta nello stesso modo di quella della zona A1; anche in questo caso a valori alti corrispondono valori bassi e viceversa.

In più si può affermare che in zona A2 è più frequente il caso della diminuzione dei valori alti riscontrati nella mappatura 1976.

- Zona A3 - fig. 8 Tab. 21

La media aritmetica dei valori della nuova mappatura è netta mente inferiore a quella vecchia (52% in meno) e presenta una deviazione standard relativamente contenuta.

Ciò vuol dire che mentre nella precedente mappatura erano stati rilevati valori molto dispersi attorno alla media, in questo caso la maggior parte dei valori è più concentrata attorno al valore medio. Poichè il coefficiente di correlazione tra i valori delle due mappature è relativamente basso (0.5) si può dedurre che in questa zona si sia avuta una diminuzione delle concentrazioni verso valori disposti in modo pressochè costante attorno al nuovo valore medio, indipendentemente, o quasi, dai valori vecchi. La pendenza della retta di regressione conferma questa interpretazione.

- Zona A4 - fig. 8 Tab. 21

La media aritmetica mostra una diminuzione del 24% rispetto al la vecchia mappatura ed una deviazione standard minore della media e quindi valori uniformemente inferiori rispetto a quelli precedenti.

Anche la retta di regressione indica, come per la A3 Nord, una disposizione uniformemente bassa di valori, pressochè indipendentemente dai valori della precedente mappatura.

Allo scopo di verificare la riproducibilità del risultato sono stati eseguiti dei calcoli statistici sulle coppie di campioni prelevati in ciascun prelievo.

Per ottenere una facile ed immediata interpretazione si è calcolato (in valore assoluto) il rapporto fra la differenza $(A-B)$ e la media $M = (A+B)/2$.

Su questo insieme di valori si è determinato, per ogni sottogruppo, la distribuzione di frequenza relativa dei rapporti e degli scarti percentuali dalla media (Fig. 9) e si è trovato che il 66% dei valori di ciascuna coppia ha uno scarto dal valore medio inferiore al 30%.

Precisiamo qui che il rapporto $|A-B|/M$ vale 2 per A o B uguale a 0 e 0 per $A=B \geq 0$.

5) CONCLUSIONI

La diminuzione riscontrata nelle varie aree è notevolmente variabile. L'interpretazione non è facile: i fattori che possono influire sono molteplici, si potrebbero citare tra i più probabili la diversa concentrazione nelle varie aree esaminate, le caratteristiche del terreno, la variabilità della distribuzione, l'influenza dell'assorbimento di vegetali, ecc.. Riteniamo tuttavia che uno dei fattori limitanti per una valutazione significativa della diminuzione è la distribuzione puntiforme del TCDD che non ci consente (col numero dei dati a disposizione) uno studio statistico ben attendibile. Pertanto si ritiene che allo scopo di valutare la diminuzione in tutti i suoi aspetti sia necessario individuare nelle quattro zone prese in considerazione aree campione su cui condurre un monitoraggio a tempi programmati con un numero di campioni statisticamente significativo eventualmente previa opportuna omogenizzazione di uno strato superficiale scarificato e rideposto nello stesso ambiente in modo uniforme.

Ovviamente tali aree devono essere protette da agenti esterni che ne modificano le caratteristiche (pioggia, vento, azione dell'uomo, ecc.).

Prove su alcuni lotti mediante opportuna concimazione o piantumazione con vegetali, che dalle indagini preliminari hanno mostrato assorbimento, sarebbero auspicabili per una scelta delle eventuali metodologie di degradazione naturale.

Alla realizzazione delle indagini che hanno portato alla prima mappatura (Luglio-Agosto 1976) ha partecipato tutto il personale del Reparto Chimico del Laboratorio e la squadra dei Vigili Sanitari.

Alla seconda (Settembre 1976) tecnici dell'I.S.S. ed i Vigili Sanitari Provinciali.

Alla terza e quarta mappatura (Dicembre 76 - Gennaio/Marzo 78) i Vigili Sanitari Provinciali e gli analisti del L.P.I.P. settore TCDD (Colli G., Jemma A., Invernizzi G., Luciani L., Bartolozzi G., Carreri D., Gorni A., Mongini E., Monti G., Rizzi F., Scala U., Sprocati G., Villa G., Barbagallo G., Cavalli M., Germanà F., Teruzzi E.).

Le analisi mediante frammentometria di massa sono state effettuate presso il L.P.I.P. - l'Istituto Superiore di Sanità - l'Istituto di Farmacologia e Farmacognosia dell'Università di Milano e l'Istituto di ricerche Mario Negri.

TAB. N.1

Calcolo quantità di TCDD depositata al suolo: Settembre 1976

ZONA A1

valore isolina in $\mu\text{g m}^{-2}$	superficie racchiusa dalla isolina (m^2)	superficie tra le isolinee (m^2)	incremento di TCDD tra le isolinee (grammi)	quantità totale di TCDD (grammi)	densità media di TCDD ($\mu\text{g m}^{-2}$)
20.000	625	625	12,500	12,500	20.000,000
15.000	1.250	625	9,375	21,875	17.500,000
10.000	1.800	550	5,500	27,375	15.208,333
5.000	2.000	200	1,000	27,375	14.187,500
4.000	5.625	3.625	14,500	42,875	7.622,222
3.000	9.375	3.750	11,250	54,125	5.773,333
2.000	15.000	5.625	11,250	65,375	4.358,333
1.500	22.500	7.500	11,250	76,625	3.405,556
1.000	28.790	6.290	6,290	82,915	2.879,993
750	36.875	8.085	6,064	88,979	2.412,990
500	45.000	8.125	4,063	93,042	2.067,600
250	60.000	15.000	3,750	96,792	1.613,200
50	85.000	25.000	1,250	98,042	1.153,435
25	98.125	13.125	0,328	98,370	1.002,497
Residuo (5)	130.000	31.875	0,159	98,529	757,915

TAB. N. 2

Calcolo quantità di TCDD depositata al suolo: Settembre 1976ZONA A2

Isolinea ($\mu\text{g m}^{-2}$)	Superficie (m^2)	Δm^2	ΔTCDD (grammi)	TCDD (grammi)	TCDD ($\mu\text{g}/\text{m}^2$)
10.000	3.125	3.125	31,250	31,250	10.000,000
5.000	5.625	2.500	12,500	43,750	7.777,778
4.000	8.125	2.500	10,000	53,750	6.615,385
3.000	12.500	4.375	13,125	66,875	5.350,000
2.000	19.375	6.875	13,750	80,625	4.161,290
1.500	27.500	8.125	12,188	92,813	3.375,018
1.000	33.750	6.250	6,250	99,063	2.935,200
750	42.500	8.750	6,563	105,626	2.485,318
500	50.000	7.500	3,750	109,376	2.187,520
250	53.125	3.125	0,781	110,157	2.073,544
50	56.875	3.750	0,188	110,345	1.940,132
25	63.750	6.875	0,172	110,517	1.733,600
(5)	75.000	11.250	0,056	110,573	1.474,307

TAB. N. 3

Calcolo quantità di TCDD depositata al suolo: Settembre 1976

ZONA A3

Isolinea ($\mu\text{g m}^{-2}$)	Superficie (m^2)	Δm^2	ΔTCDD (grammi)	TCDD (grammi)	TCDD ($\mu\text{g}/\text{m}^2$)
2.000	3.125	3.125	6,250	6,250	2.000,000
1.500	5.000	1.875	2,813	9,063	1.812,600
1.000	9.375	4.375	4,375	13,438	1.433,387
750	14.375	5.000	3,750	17,188	1.195,687
500	27.500	13.125	6,563	23,751	863,673
250	55.625	28.125	7,031	30,782	553,384
50	138.750	83.125	4,156	34,938	251,805
25	180.000	41.250	1,031	35,969	199,828
(5)	195.625	15.625	0,078	36,047	184,266

ZONA A5

Isolinea ($\mu\text{g m}^{-2}$)	Superficie (m^2)	Δm^2	ΔTCDD (grammi)	TCDD (grammi)	TCDD ($\mu\text{g}/\text{m}^2$)
500	8.750	8.750	4,375	4,375	500,000
250	20.000	11.250	2,813	7,188	359,400
50	76.875	56.875	2,844	10,032	130,498
25	125.000	48.125	1,203	11,235	89,880
(5)	145.625	20.625	0,103	11,338	77,858

TAB. N. 4

Calcolo quantità di TCDD depositata al suolo: Settembre 1975

ZONA A6

Isolinea ($\mu\text{g m}^{-2}$)	Superficie (m^2)	Δm^2	ΔTCDD (grammi)	TCDD (grammi)	TCDD ($\mu\text{g}/\text{m}^2$)
500	19.375	19.375	9,688	9,688	500,026
250	37.500	18.125	4,531	14,219	379,173
50	76.875	39.375	1,969	16,188	210,576
25	118.750	41.875	1,047	17,235	145,137
(5)	162.500	43.750	0,219	17,454	107,409

ZONA A7

Isolinea ($\mu\text{g m}^{-2}$)	Superficie (m^2)	Δm^2	ΔTCDD (grammi)	TCDD (grammi)	TCDD ($\mu\text{g}/\text{m}^2$)
50	19.375	19.375	0,969	0,969	50,013
25	78.125	58.750	1,469	2,438	31,206
(5)	175.250	97.125	0,486	2,924	16,685

ZONA A8

Isolinea ($\mu\text{g m}^{-2}$)	Superficie (m^2)	Δm^2	ΔTCDD (grammi)	TCDD (grammi)	TCDD ($\mu\text{g}/\text{m}^2$)
750	650	650	0,488	0,488	750,769
500	1.250	600	0,300	0,788	630,400
250	5.000	3.750	0,938	1,726	345,200
50	50.000	45.000	2,250	3,976	79,500
25	65.626	15.625	0,391	4,367	66,545
(5)	176.875	111.250	0,556	4,923	27,833

TAB. N. 5

Tabella riepilogativa: Settembre 1976

ZONE	Superficie (m ²)	metodo grafico		media aritmetica	
		media:µg m ⁻²	Totale:grammi	media:µg m ⁻²	Totale:grammi
A 1	130.000	757,915	98,529	1.742,777	226,561
A 2	75.000	1.474,307	110,573	2.227,389	167,054
A 3	195.625	184,266	36,047	223,264	43,676
A 4	40.625	==	nd	==	nd
A 5	145.625	77,858	11,338	147,160	21,430
A 6	162.500	107,685	17,454	118,764	19,299
A 7	175.250	16,685	2,924	11,746	2,059
A 8	176.875	27,833	4,923	34,836	6,162
A Totale media	1.101.500 ==	== 255,822	281,788 ==	== 441,435	486,241 ==

TAB. N. 6

Distribuzione al suolo del TCDD nella zona A - Settembre 1976

Concentrazione di TCDD	Superficie relativa		Superficie cumulativa		
	$\mu\text{g m}^{-2}$	m^2	$\%$	m^2	$\%$
> 20.000	625	0,06	625	0,06	
15/20.000	625	0,06	1.250	0,11	
10/15.000	3.675	0,33	4.925	0,45	
5/10.000	2.700	0,25	7.625	0,69	
4/5.000	6.125	0,56	13.750	1,25	
3/4.000	8.125	0,74	21.875	1,99	
2/3.000	15.625	1,42	37.500	3,40	
1,5/2.000	17.500	1,59	55.000	4,99	
1/1.500	16.915	1,54	71.915	6,53	
750/1.000	22.485	2,04	94.400	8,57	
500/750	57.475	5,22	151.875	13,79	
250/500	79.375	7,21	231.250	20,99	
50/250	272.500	24,74	503.750	45,73	
25/50	225.625	20,48	729.375	66,22	
0/25	372.125	33,78	1.101.500	100	

TAB. N. 7

Calcolo quantità di TCDD depositata al suolo: Dicembre 1976

ZONA A1

valore isolinea in $\mu\text{g m}^{-2}$	superficie racchiusa dalla isolinea (m^2)	superficie fra le isolinee (m^2)	incremento di TCDD tra le isolinee (grammi)	quantità totale di TCDD (grammi)	densità media di TCDD ($\mu\text{g}/\text{m}^{-2}$)
6.000	1.250	1.250	7,500	7,500	6.000,000
5.000	1.875	625	3,125	10,625	5.666,667
4.000	3.125	1.250	5,000	15,625	5.000,000
3.000	5.000	1.875	5,625	21,250	4.250,000
2.000	6.250	1.250	2,500	23,750	3.800,000
1.500	7.500	1.250	1,875	25,625	3.416,667
1.000	10.000	2.500	2,500	28,125	2.812,500
750	18.750	8.750	6,563	34,688	1.850,027
500	26.250	7.500	3,750	38,438	1.464,305
250	43.750	17.500	4,375	42,813	978,583
50	81.250	37.500	1,875	44,688	550,006
25	101.875	20.625	0,516	45,204	443,720
Residuo (5)	130.000	28.125	0,141	45,345	348,808

TAB. N. 8

Calcolo quantità di TCDD depositata al suolo: Dicembre 1976ZONA A2

Isolinea ($\mu\text{g m}^{-2}$)	Superficie (m^2)	Δm^2	ΔTCDD (grammi)	TCDD (grammi)	TCDD ($\mu\text{g}/\text{m}^2$)
2.000	625	625	1,250	1,250	2.000,000
1.500	1.250	625	0,938	2,188	1.750,400
1.000	5.000	3.750	3,750	5,938	1.187,600
750	8.750	3.750	2,813	8,751	1.000,114
500	10.000	1.250	0,625	9,376	937,600
250	19.375	9.375	2,344	11,720	604,903
50	38.750	19.375	0,969	12,689	327,458
25	46.875	8.125	0,203	12,892	275,029
(5)	75.000	28.125	0,141	13,033	173,773

TAB. N. 9

Calcolo quantità di TCDD depositata al suolo: Dicembre 1976

ZONA A3

Isolinea ($\mu\text{g m}^{-2}$)	Superficie (m^2)	Δm^2	ΔTCDD (grammi)	TCDD (grammi)	TCDD ($\mu\text{g}/\text{m}^2$)
2.000	1.250	1.250	2,500	2,500	2.000,000
1.500	2.500	1.250	1,875	4,375	1.750,000
1.000	5.000	2.500	2,500	6,875	1.375,000
750	9.375	4.375	3,281	10,156	1.083,307
500	15.625	6.250	3,125	13,281	849,984
250	38.125	22.500	5,625	18,906	495,895
50	101.250	63.125	3,156	22,062	217,896
25	143.750	42.500	1,063	23,125	160,870
(5)	195.625	51.875	0,259	23,384	119,535

ZONA A4

Isolinea ($\mu\text{g m}^{-2}$)	Superficie (m^2)	Δm^2	ΔTCDD (grammi)	TCDD (grammi)	TCDD ($\mu\text{g}/\text{m}^2$)
(5)	18.750	18.750	0,094	0,094	5,000
==	40.625	21.875	0,000	0,094	2,314

TAB. N. 10

Calcolo quantità di TCDD depositata al suolo: Dicembre 1976

ZONA A5

Isolinea ($\mu\text{g m}^{-2}$)	Superficie (m^2)	Δm^2	Δ TCDD (grammi)	TCDD (grammi)	TCDD ₂ ($\mu\text{g}/\text{m}^2$)
500	1.250	1.250	0,625	0,625	500,000
250	7.500	6.250	1,563	2,188	291,733
50	51.250	43.750	2,188	4,376	85,385
25	106.250	55.000	1,375	5,751	54,127
(5)	145.625	39.375	0,197	5,948	40,845

ZONA A6

Isoline ($\mu\text{g m}^{-2}$)	Superficie (m^2)	Δm^2	Δ TCDD (grammi)	TCDD (grammi)	TCDD ₂ ($\mu\text{g}/\text{m}^2$)
250	1.250	1.250	0,313	0,313	250,400
50	40.625	39.375	1,969	2,282	56,172
25	109.375	68.750	1,719	4,001	36,581
(5)	162.500	53.125	0,266	4,267	26,258

TAB. N.11

Calcolo quantità di TCDD depositata al suolo: Dicembre 1976

ZONA A7

Isolinea ($\mu\text{g m}^{-2}$)	Superficie (m^2)	Δm^2	ΔTCDD (grammi)	TCDD (grammi)	TCDD ($\mu\text{g}/\text{m}^2$)
50	9.375	9.375	0,469	0,469	50,027
25	77.500	68.125	1,703	2,172	28,026
(5)	175.250	97.750	0,489	2,661	15,184

ZONA A8

Isolinea ($\mu\text{g m}^{-2}$)	Superficie (m^2)	Δm^2	ΔTCDD (grammi)	TCDD (grammi)	TCDD ($\mu\text{g}/\text{m}^2$)
50	625	625	0,031	0,031	49,600
25	10.000	9.375	0,234	0,265	26,500
(5)	85.875	75.875	0,379	0,644	7,499
==	176.875	91.000	0,000	0,644	3,641

TAB. N. 12

Tabella riepilogativa: Dicembre 1976

ZONE	Superficie (m ²)	metodo grafico		media aritmetica	
		media: $\mu\text{g m}^{-2}$	Totale: grammi	media: $\mu\text{g m}^{-2}$	Totale: grammi
A 1	130.000	348,808	45,345	486,050	63,186
A 2	75.000	173,773	13,033	270,108	20,258
A 3	195.625	119,535	23,384	243,823	47,697
A 4	40.625	2,314	0,094	2,225	0,090
A 5	145.625	40,845	5,948	61,413	8,943
A 6	162.500	26,258	4,267	32,429	5,270
A 7	175.250	15,184	2,661	17,665	3,095
A 8	176.875	3,641	0,644	7,522	1,330
A Totale media	1.101.500	==	95,376	==	149,868
	==	86,587	==	136,059	==

TAB. N. 13

Distribuzione al suolo del TCDD nella zona A - Dicembre 1976

Concentrazione di TCDD	Superficie relativa		Superficie cumulativa	
	$\mu\text{g m}^{-2}$	m^2	%	m^2
> 6.000	1.250	0,11	1.250	0,11
5/6.000	625	0,06	1.875	0,17
4/5.000	1.250	0,11	3.125	0,28
3/4.000	1.875	0,17	5.000	0,45
2/3.000	3.125	0,28	8.125	0,74
1,5/2.000	3.125	0,28	11.250	1,02
1/1.500	8.750	0,79	20.000	1,82
750/1.000	16.875	1,53	36.875	3,35
500/750	16.250	1,48	53.125	4,82
250/500	56.875	5,16	110.000	9,99
50/250	213.125	19,35	323.125	29,33
25/50	272.500	24,74	595.625	54,07
0/25	505.875	45,93	1.101.500	100

TAB. N. 14

Tabella di Confronto (settembre 1976: 107 campioni dicembre 1976: 368 campioni)

ZONE	Superficie	medie		Totali		decremento	
	(m ²)	Sett(μg m ⁻²)	Dic (μg m ⁻²)	Sett (g)	Dic (g)	g	%
A 1	130.000	757,915	348,808	98,529	45,345	53,184	54,0
A 2	75.000	1.474,307	173,773	110,573	13,033	97,540	88,2
A 3	195.625	184,266	119,535	36,047	23,384	12,663	35,1
A 4	40.625	==	2,314	n.d.	0,094	==	==
A 5	145.625	77,858	40,845	11,338	5,948	5,390	47,5
A 6	162.500	107,685	26,258	17,454	4,267	13,187	75,6
A 7	175.250	16,685	15,184	2,924	2,661	0,263	9,0
A 8	176.875	27,833	3,644	4,923	0,644	4,279	86,9
A Totale	1.101.500	==	==	281,788	95,376	186,412	==
media	==	255,822	86,587	==	==	==	66,2

Raffronto fra il metodo Cremer and Warner e quello grafico L.P.I.P.

metodo	Tot Sett (g)	Tot Dic (g)	differenza (g)	differenza (%)
Cremer and Warner	434,4	135,0	299,4	68,9
metodo grafico	281,8	95,4	186,4	66,2

TAB. N. 15

Distribuzione teorica normalizzata del TCDD nella zona "A"

Classe ($\mu\text{g}/\text{m}^2$)	Settembre 1976		Dicembre 1976	
	% relativo	% cumulativo	% relativo	% cumulativo
< 1,25	2,2	2,2	3,8	3,8
1,25-2,5	2,4	4,6	3,8	7,6
2,5 -5	5,4	10,0	7,6	15,2
5 -10	8,6	18,6	11,8	27,0
10 -20	11,4	30,0	15,0	42,0
20 -40	13,0	43,0	15,4	57,4
40 -80	15,4	58,4	14,6	72,0
80 -160	14,6	73,0	12,0	84,0
160 -320	11,0	84,0	8,0	92,0
320 -640	7,4	91,4	4,6	96,6
640 -1280	4,4	95,8	2,0	98,6
1280 -2560	2,2	98,0	1,0	99,6
2560 -5120	1,3	99,3	0,3	99,9
5120 -10240	0,5	99,8	0,1	100
> 10.240	0,2	100	==	==

Parametri della distribuzione

Parametri	Settembre 1976	Dicembre 1976
media	255,8 $\mu\text{g}/\text{m}^2$	86,6 $\mu\text{g}/\text{m}^2$
mediana	54,0 $\mu\text{g}/\text{m}^2$	29,0 $\mu\text{g}/\text{m}^2$

TAB. N. 16

Totale dei prelievi effettuati in Zona "A6" e "A7" dopo la decorticazione al 9/6/77

ZONA A6	terreni agricoli	N. 19 carotaggi		
	pertinenze	N. 47 carotaggi		
			totale A6	N. 66
ZONA A7	terreni agricoli	N. 38 carotaggi		
	pertinenze	N. 73 carotaggi		
			totale A7	N. 111
	totale prelievi nelle zone agricole:	N. 57		
	totale prelievi nelle pertinenze:	N. 120		
	totale complessivo prelievi:	N. 177		

TAB. N. 17

Risultati complessivi delle analisi al 9/6/77

<u>ZONA A6</u>							
<u>Pertinenze</u>			<u>Zone agricole</u>			<u>Totale</u>	
valori > 5 $\mu\text{g m}^{-2}$	= 14	31%	valori > 5 $\mu\text{g m}^{-2}$	= 12	63%	26	41%
< 5 $\mu\text{g m}^{-2}$	23 + 8 IV = 31	69%	< 5 $\mu\text{g m}^{-2}$	= 7	37%	38	59%
ND	= 2		ND	= -			

<u>ZONA A7</u>							
<u>Pertinenze</u>			<u>Zone agricole</u>			<u>Totale</u>	
valori > 5 $\mu\text{g m}^{-2}$	= 12	28%	valori > 5 $\mu\text{g m}^{-2}$	= 15	48%	27	36%
< 5 $\mu\text{g m}^{-2}$	= 31	72%	< 5 $\mu\text{g m}^{-2}$	= 16	52%	47	64%
ND	= 30		ND	= 7			

<u>Totali ZONE A6 e A7</u>							
<u>Pertinenze</u>			<u>Zone agricole</u>				
valori > 5 $\mu\text{g m}^{-2}$	= 26	30%	valori > 5 $\mu\text{g m}^{-2}$	= 27	54%		
< 5 $\mu\text{g m}^{-2}$	= 62	70%	< 5 $\mu\text{g m}^{-2}$	= 23	46%		
ND	= 32		ND	= 7			

(o) percentuali sui valori validi

TAB. N. 18

Riepilogo del rendimento della bonifica

	decrementi >50% di TCDD	decrementi <50% di TCDD	incremento	Totale complessivo
Zone agricole (A6 + A7)	32	4	10	46
Pertinenze	64	8	11	82
Totale	96	12	21	129 + 48 (n° casi non utilizzabili) = 177

Calcolo del rendimento della bonifica
sulla base del 50% di decremento

Agr. 70%

Pert. 78%

TAB. N. 19

Rendimento della bonifica nelle Zone A6 e A7

Valore mappatura dicembre 76 ($\mu\text{g m}^{-2}$)	Valore dopo la decorticazione ($\mu\text{g m}^{-2}$)	Differenza di concentrazione ($\Delta\mu\text{g m}^{-2}$)	Percentuale della riduzione (%)	Tipo di terreno A = agricolo P = pertinenze	
A6	2,30	1,11	- 1,19	- 51	A
	137,80	22,15	- 115,65	- 83	A
	33,80	7,95	- 25,85	- 76	A
	33,80	5,06 (II)	- 28,74	- 85	P
	85,50	15,70	- 69,80	- 81	A
	26,20	6,07	- 20,13	- 78	A
	46,90	18,77	- 28,13	- 60	A
	57,90	10,22	- 47,68	- 82	A
	1,90	104,67	+ 102,77	+ 5.409	A
	7,50	4,71	- 2,79	- 37	A
	34,90	30,53	- 4,37	- 12	A
	1,50	5,58	+ 4,08	-	P
	1,50	N.V. (II)	-	-	P
	16,00	N.V.	-	-	P
	51,90	N.V.	-	-	P
	51,80	1,13	- 50,67	- 97	P
	57,40	1,59	- 55,81	- 97	P
	57,40	1,81 (II)	- 55,59	- 97	P
	57,40	2,79 (III)	- 54,71	- 95	P
	270,40	33,15	- 237,25	- 87	A
	1,90	6,63	+ 4,73	+ 249	P
	1,90	5,93 (II)	+ 4,03	+ 212	P
	69,10	1,57	- 67,53	- 98	A
	69,10	1,09 (II)	- 68,01	- 98	P
	69,10	N.V. (III)	-	-	P
	57,70	2,27	- 55,43	- 96	P
	57,70	0,97 (II)	- 56,40	- 98	P
	57,70	13,96 (III)	- 43,70	- 75	P
	25,10	N.V.	-	-	P
	26,10	2,27	- 23,83	- 91	P
	26,10	7,50 (II)	- 18,60	- 71	P
	26,10	2,96 (III)	- 23,10	- 88	P
	26,10	1,92 (IV)	- 24,18	- 93	P
	26,10	6,28 (V)	- 19,80	- 76	P
	26,10	4,88 (VI)	- 21,22	- 81	P
	77,10	12,90	- 64,20	- 83	A
	11,00	6,10	- 4,90	- 44	P
	11,00	29,43 (II)	+ 8,48	+ 77	P
	11,00	4,08 (III)	- 6,12	- 56	P
	11,00	1,82 (IV)	- 9,18	- 83	P
	37,70	2,27	- 35,40	- 93	P
	4,90	4,71	- 0,19	- 3	A
	4,90	2,70	- 2,20	- 45	P
	34,10	20,93	- 13,17	- 39	P
	4,70	11,69	+ 6,99	+ 149	A
	4,70	4,01 (II)	- 0,69	- 14	P
	4,70	N.V. (III)	-	-	P

segue TAB. N. 19

	Valore mappatura dicembre 1976 ($\mu\text{g m}^{-2}$)	Valore dopo la decorbazione ($\mu\text{g m}^{-2}$)	Differenza di concentrazione ($\Delta \mu\text{g m}^{-2}$)	Percentuale della riduzione (%)	Tipo di terreno A = agricolo P = pertinenze
A6	45,50	2,79	- 42,7	- 94	P
	45,50	N.V.	-	-	P
	26,50	1,14	- 25,36	- 95	A
	16,20	3,66	- 12,54	- 77	A
	54,00	5,23	- 48,7	- 9	P
	54,00	1,74 (II)	- 52,28	- 97	P
<hr/>					
A7	38,60	4,64	- 33,96	- 88	A
	32,30	7,29	- 25,01	- 77	A
	9,20	6,09	- 2,31	- 25	P
	22,30	24,30	+ 2,00	+ 8	A
	23,00	5,48	- 17,52	- 76	P
	4,70	11,34	+ 6,64	+ 141	P
	13,80	4,18	- 9,62	- 70	P
	13,90	3,56	- 10,34	- 74	A
	20,80	10,27	- 10,53	- 51	A
	7,50	4,88	- 2,62	- 35	P
	1,60	1,81	+ 0,21	+ 13	P
	22,30	9,30	- 13,00	- 58	A
	11,30	3,66	- 7,69	- 68	P
	11,30	1,82 (II)	- 9,48	- 88	P
	2,10	2,63	+ 0,53	+ 25	A
	12,00	7,46	- 4,54	- 37	A
	8,80	3,49	- 5,30	- 60	P
	2,10	3,84	+ 1,74	+ 83	P
	53,80	6,68	- 47,12	- 87	A
	21,00	5,06	- 15,90	- 76	P
	91,70	4,78	- 86,92	- 94	A
	91,70	3,49 (II)	- 88,20	- 96	P
	91,70	7,85 (III)	- 83,80	- 91	P
	31,70	2,96	- 28,74	- 91	P
	31,70	2,09 (II)	- 29,60	- 93	P
	8,60	1,61	- 6,95	- 81	P
	8,60	2,00 (II)	- 6,60	- 77	P
	61,60	1,32	- 60,20	- 98	P
	7,30	2,09	- 4,40	- 60	P
	7,30	2,62	- 4,68	- 64	P
	5,20	0,90	- 4,30	- 82	P
	5,20	0,09	- 5,11	- 98	P
	8,20	0,90	- 7,30	- 89	P
	8,20	1,09 (II)	- 7,11	- 86	P

TAB. N. 20

Ripartizione dei campionamenti: Gennaio-Marzo 1978

Zone	N.Campioni	Superficie (m ²)	% della sup. totale
A1	41 x 2	102.500	79
A2	19 x 2	47.500	63
A3 Nord (A3)	26 x 2	65.000	-
A3 Sud (A4)	20 x 2	50.000	-
A3 Totale	46 x 2	115.000	59
A1/A2/A3 totale	106 x 2	265.000	66

TAB. N. 21

Confronto fra le mappature

Zone	TCDD (vecchio):1976 media e deviazione standard	TCDD(nuovo): 1978 media e deviazione standard	Differenza(1978-76) $\mu\text{g m}^{-2}$ %	Coeff. di corr. r	retta di regress. $y = ax + b$	errore standard della stima s
A1	580,1 \pm 1066	640,4 \pm 1325	+ 60,3 + 10,4	0,33	0,42 x + 400,7	\pm 1267,8
A2	427,9 \pm 511	400,6 \pm 383	- 27,3 - 6,4	0,70	0,52 x + 175,9	\pm 281,4
A3	343,7 \pm 571	163,9 \pm 150	-180,1 - 52,4	0,50	0,13 x + 119,0	\pm 133,3
A4	159,5 \pm 202	121,4 \pm 100	- 38,1 - 23,9	0,41	0,20 x + 88,9	\pm 93,9
Totale	415,5	382,6	- 32,9 - 7,9			

CURVE DI ISOCONCENTRAZIONE
ZONA A - SETTEMBRE 1976

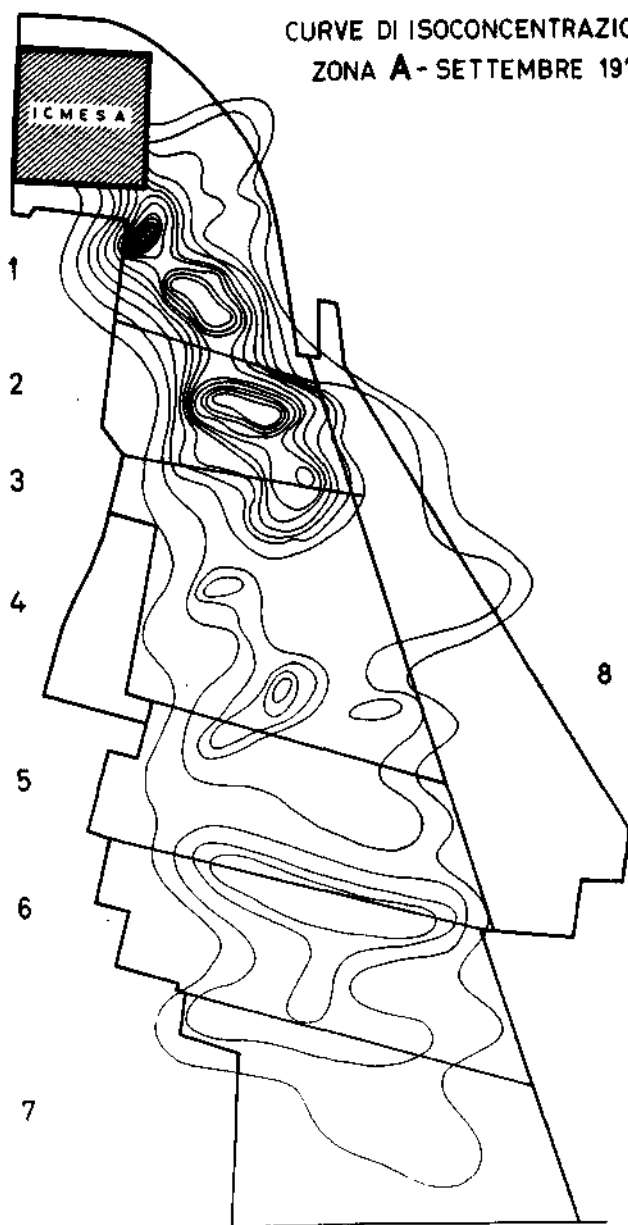


Fig.1

CURVE DI ISOCONCENTRAZIONE
ZONA A - GENNAIO 1977

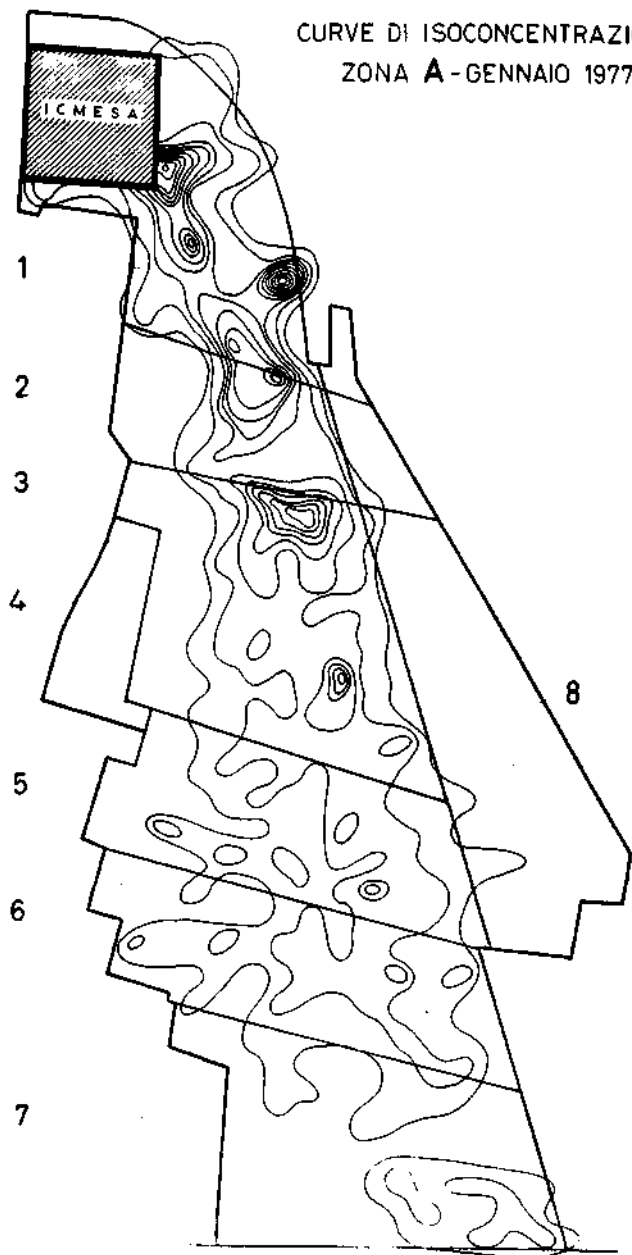
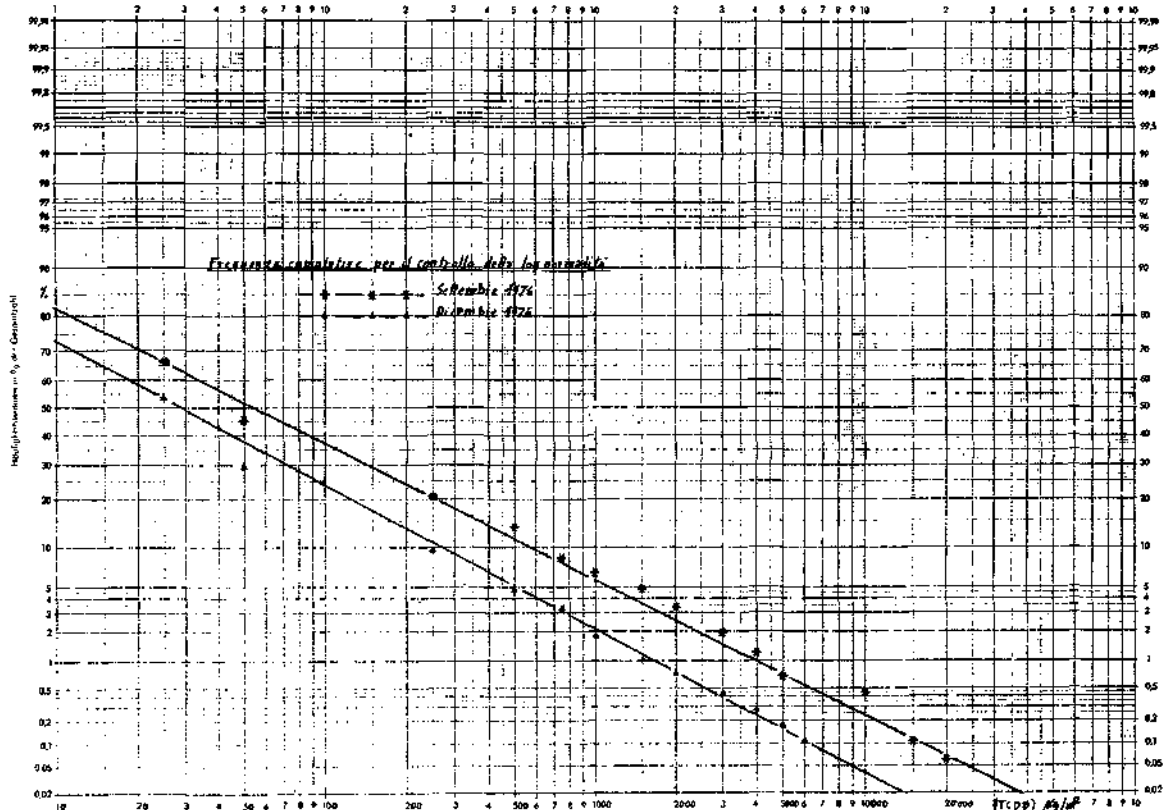


Fig. 2

Wahrscheinlichkeitsnetz



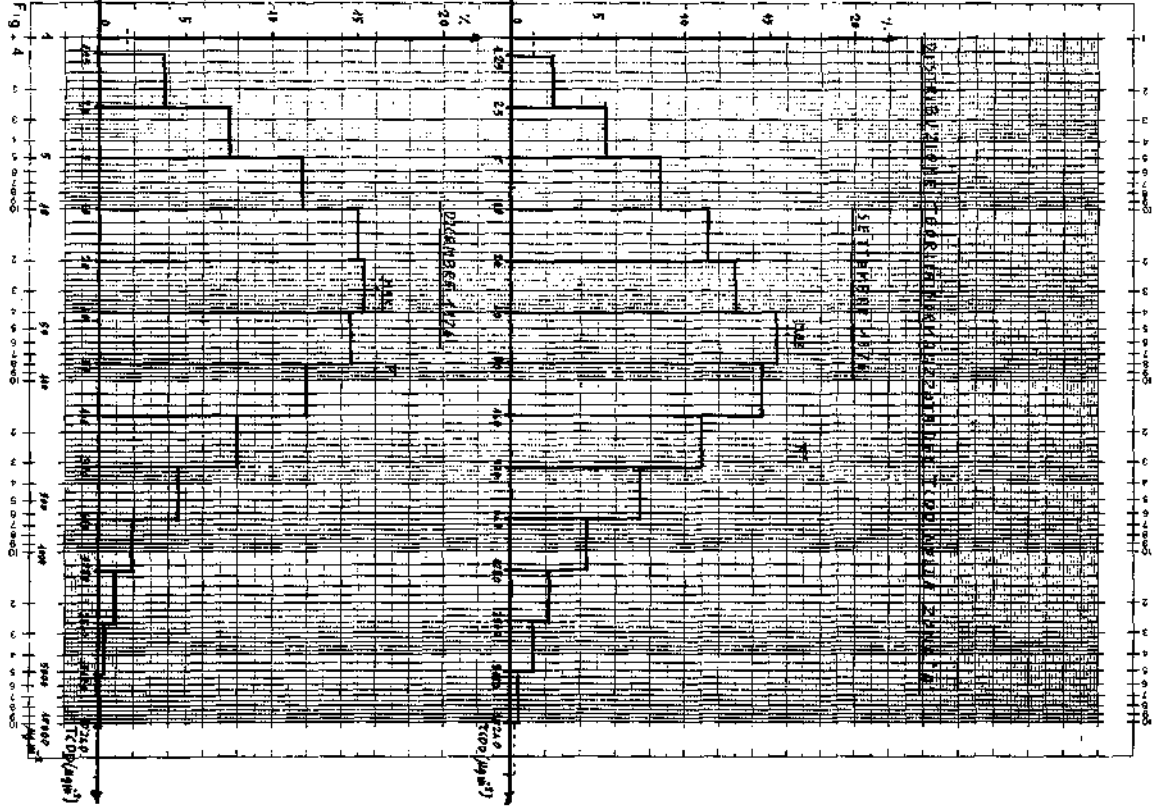
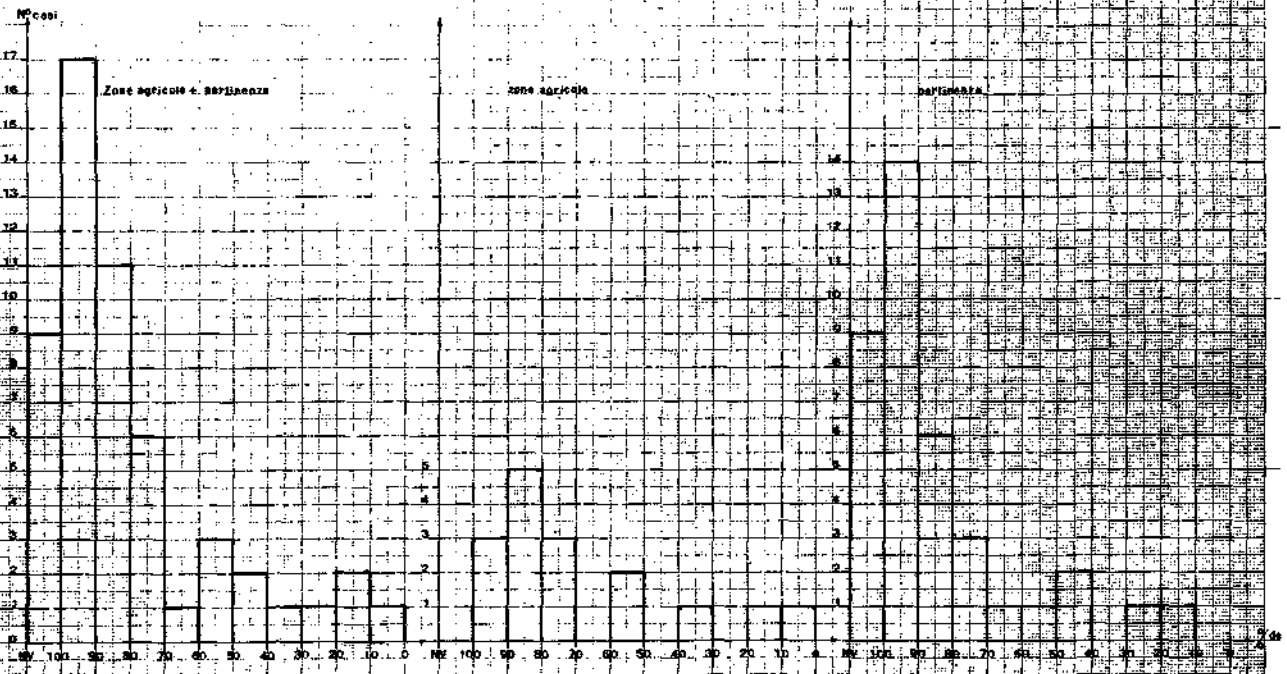


Fig. 4

ZONA A6

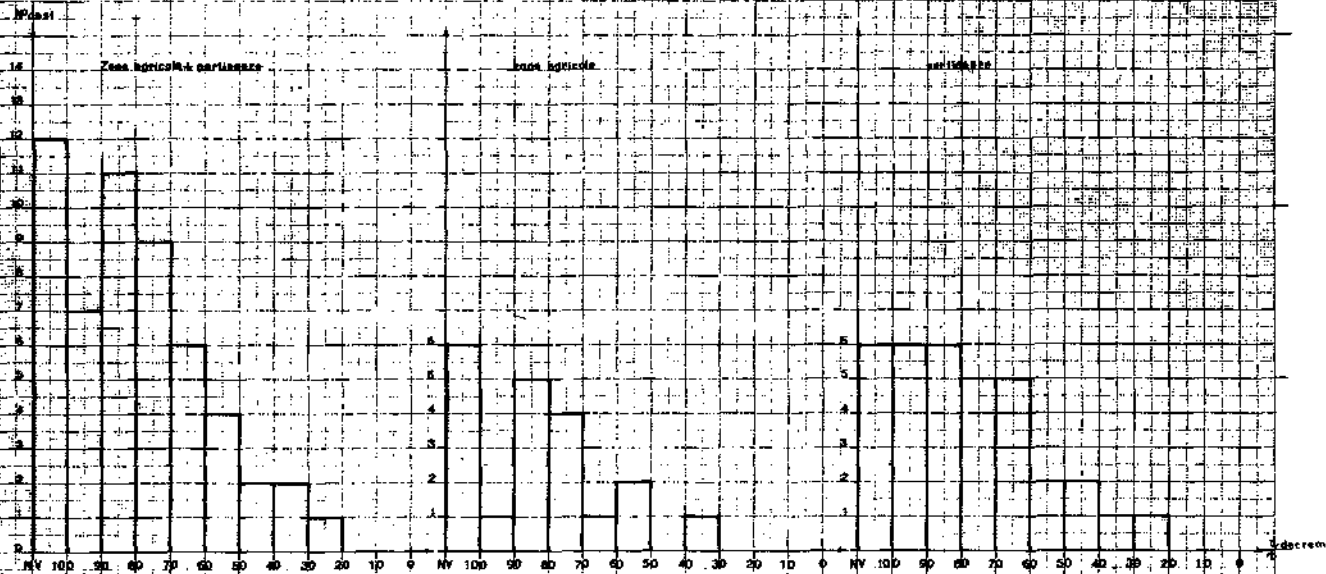
Fig 5 Risultati del rendimento della Bonifica Zona A6



CASI ANOMALI (Incremento) NPS

Zona A7

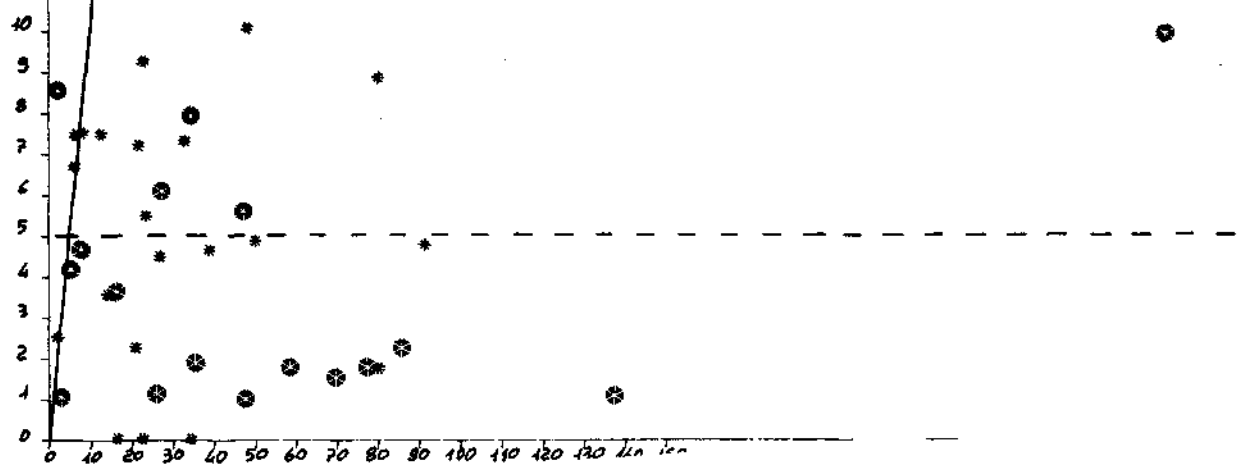
Fig. 6 Risultati del rendimento della Bonifica - Zona A7



TCDD
µg/m²
+
Bonifica
-

Fig. 7 Risultati della bonifica nelle zone Agricole

Zona A6 ●
Zona A7 *



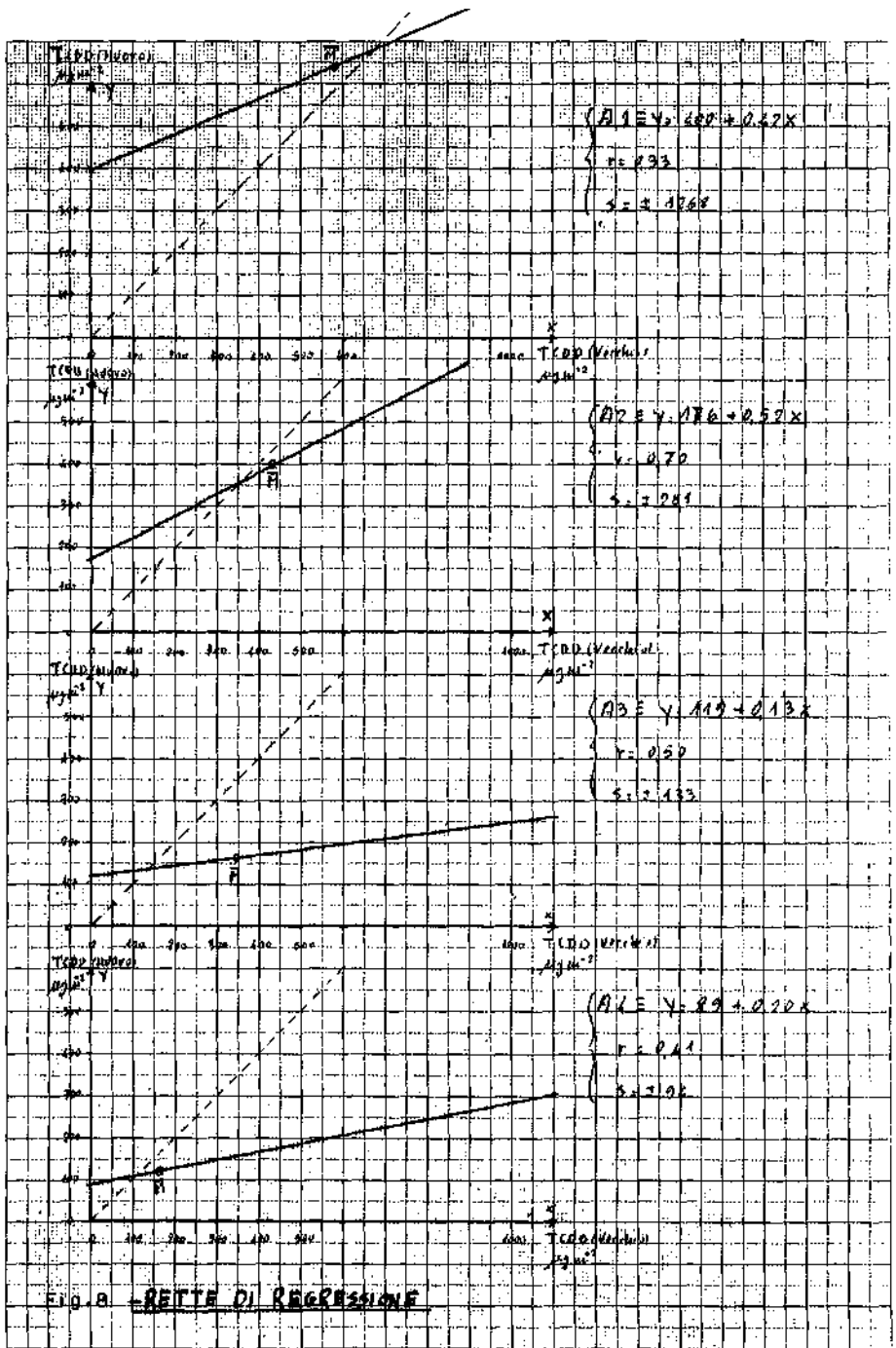


FIG. 8 - RETTE DI REGRESSIONE

SCOSTAMENTO DALLA MEDIA E SCARTO PERCENTUALE

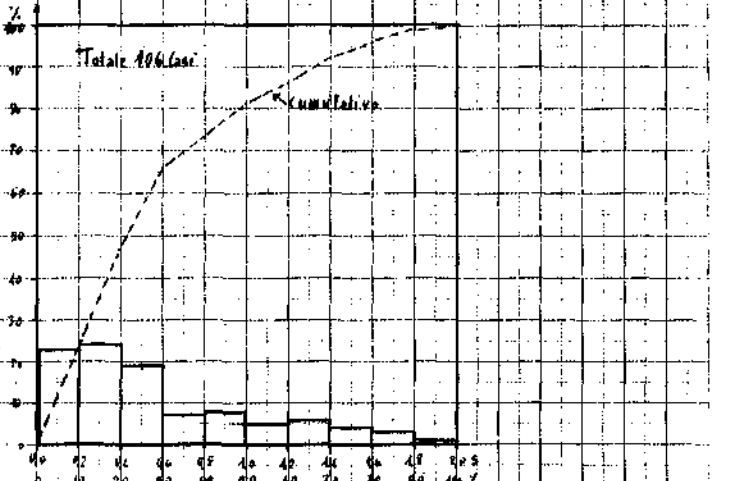
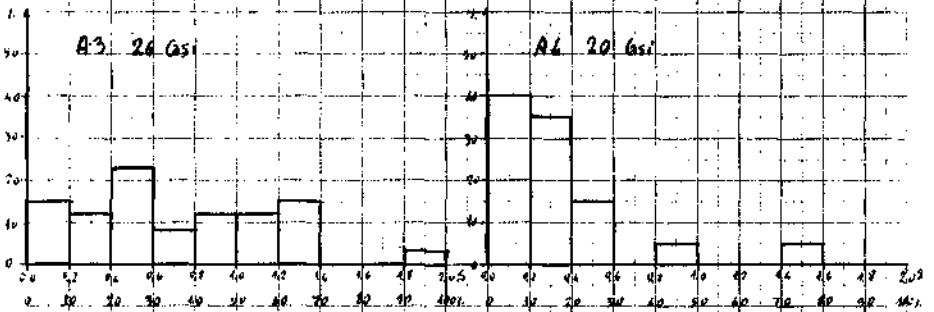
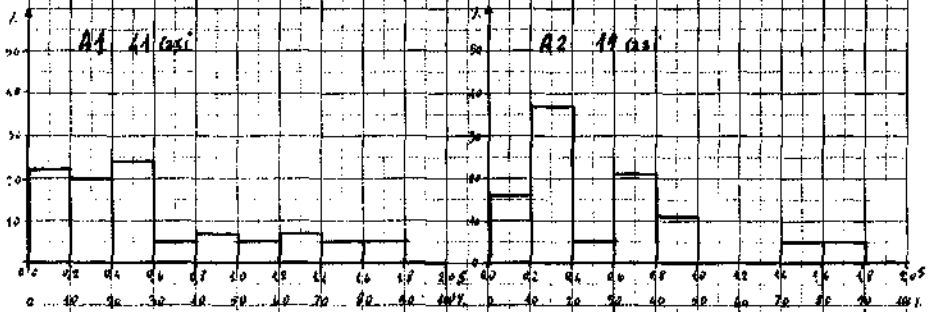


Fig. 9

Daniela Carreri e Giuseppe Bandi

| RASSEGNA BIBLIOGRAFICA

Riassunto. Viene riportata una sintetica rassegna bibliografica dei più interessanti studi sulla 2,3,7,8-TCDD.

La rassegna comprende i più comuni e noti metodi di sintesi e di analisi, gli studi sulla tossicità a breve e medio termine e le conoscenze, pur limitate, sull'accumulo in organismi animali e vegetali.

Vengono infine riportati i pochi noti metodi di degradazione.

INTRODUZIONE

La seguente rassegna bibliografica investe vari campi di studi sulla 2,3,7,8-tetraclorodibenzo-p-diossina (TCDD):

- 1) sintesi
- 2) analisi
- 3) tossicità
- 4) accumulo
- 5) degradazione

non ha però la pretesa di esaurirli.

Vuole semplicemente essere un mezzo di informazione e di guida per coloro che, spesso, hanno sentito parlare dei problemi posti dalla TCDD nell'ambiente ed hanno l'esigenza di approfondirli.

La presente è stata stesa attingendo a varie fonti in modo da dotarla di riferimenti bibliografici più numerosi e recenti possibili.

1) SINTESI

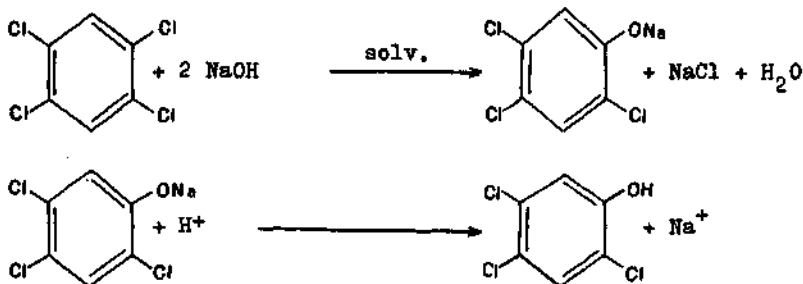
FORMAZIONE DELLA 2,3,7,8-TETRACLORODIBENZO-p-DIOSSINA

La diossina presente nell'ambiente è giustificata supponendone la formazione come sottoprodotto nel corso di reazioni per la produzione di sostanze di largo consumo.

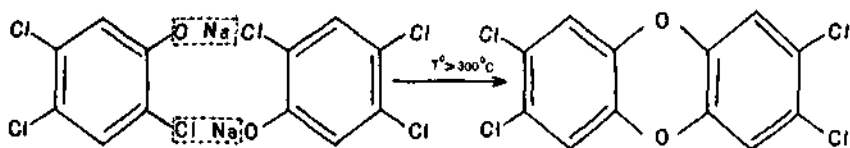
Una reazione secondaria ormai accertata avviene durante la sintesi del 2,4,5-triclorofenolo, prodotto intermedio per la produzione, in particolare, del 2,4,5-T (acido 2,4,5-triclorofenossiacetico), del 2,4,5-TP (acido 2-[2,4,5-triclorofenossipropionico]), - entrambi usati come erbicidi - e dell'esaclorofene (battericida molto usato in cosmesi).

- SINTESI DEL TCF -

Il 2,4,5-triclorofenolo (TCF) si ottiene partendo dall'1,2,4,5-tetraclorobenzene per idrolisi alcalina e successiva acidificazione



La diossina si forma durante la produzione del triclorofenato sodico normalmente a livelli variabili da qualche ppb a qualche ppm, ma nel corso di un processo industriale, in seguito al raggiungimento di condizioni di reazione anomale, le quantità possono essere notevolmente maggiori



Questa reazione è molto esotermica ed una volta iniziata prosegue a catena.

Sono vari i brevetti che coprono la preparazione del TCF:

AGAF (1914) - GIVAUDAN (1947) - DOW CHEMICAL (1955) - RINGWOOD CHEMICAL CORP. (1952-56).

Le principali differenziazioni consistono nel solvente usato durante la reazione d'idrolisi alcalina (metanolo principalmente, glicole etilenico ed anche acqua (Dow Chemical) e nella temperatura di reazione (da 160° a 230°C).

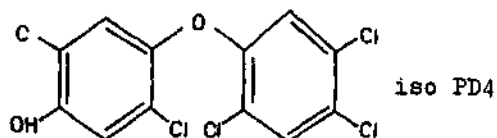
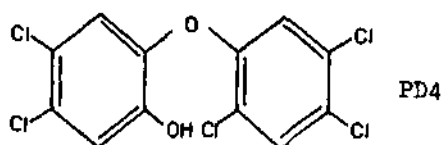
La 2,3,7,8-tetraclorodibenzo-p-diossina si forma o durante la reazione d'idrolisi a livelli di poche ppm (impurezze), oppure durante la pirolisi del 2,4,5-triclorofenato e dei suoi derivati (es. acido 2,4,5-triclorofenossiacetico) in quantità di circa l'1% e oltre.

I clorofenoli possono essere sintetizzati anche in un altro modo: per clorurazione del fenolo in presenza di un sale di ferro come ca

talizzatore. Pur non essendo presenti degli alcali anche in questo caso è stata notata la formazione di dimeri, ma non diossine, bensì prediossine ed isoprediossine.

La cosa preoccupante è che le più numerose sono proprio le tetra e le esa ⁽¹⁾, cioè i parenti più stretti della tetracloro e delle esa clorodibenzo-p-diossine.

(1)



Il timore che diossina potesse formarsi durante la combustione di legni trattati con pentaclorofenoli (PCP) (potenti antimicrobici e antiumidità) ha reso necessario effettuare controlli analitici su prodotti di combustione per mezzo di impianti pilota.

Sono stati bruciati pezzetti di compensato contenenti 53 ug/g di PCP raccogliendo i fumi e le ceneri (Crosby, Moilanen, Wong).

Si è poi paragonato la quantità di diossine trovate nei residui con

la quantità di diossine direttamente estratte dal legno.

E' stato notato che mentre il livello di ottaclorodibenzo-p-diossina (OCDD) nel compensato era di 1 ng/g, nel prodotto pirolizzato diventava il doppio.

In entrambi i campioni non è stata trovata TCDD, bensì esa ed ep-taclorodibenzo-p-diossine, che, in seguito a studi tossicologici, si sono rivelate decisamente meno dannose.

Esperimenti analoghi, sempre su impianti pilota, sono stati effettuati per controllare la quantità di policlorodibenzo-p-diossine (PCDD) e di policlorodibenzofurani (PCDF) che si possono formare per combustione di formulati a base di 2,4,5 T.

Gli impianti sono tali da poter variare la temperatura e la durata della reazione.

Le diossine ed i furani prodotti sono stati analizzati per frammen-tografia di massa.

I risultati ottenuti sono chiaramente esposti dalla seguente tabel-la presentata da B. Ahling ed A. Lindskog in: "Formation of poly-chlorinated dibenzo-p-dioxins and dibenzo-p-furans during combustion of a 2,4,5 T formulation".

TABELLA

Emitted amounts of PCDD and PCDF from combustion of a herbicide formulation containing 2-butoxyethyl 2,4,5-trichlorophenoxyacetate.

Experiment no	1	2	3	4	5	6	7	8
Temperature (°C)	500	675	850	500	625	850	750	100
Transit time (s)	0,7	0,6	0,7	0,8	0,8	0,9	3,7	1,0
O ₂ in flue gas (%)	15,0	12,0	10,5	13,0	12,0	7,5	0,0	17,5
CO ₂ in flue gas (%)	2,6	4,0	6,1	4,1	7,2	7,7	9,0	0,9
CO in flue gas (%)	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
Emitted amounts (mg/kg formulation)								
Dioxins 4CDD	3,0	2,3	0,1	1,3	0,4	0,2	1,4	2,5
5CDD	0,4	0,5	0,2	0,6	0,3	0,3	1,2	0,5
6CDD	2,0	0,5	0,2	0,6	0,3	0,3	0,8	0,5
7CDD	0,4	0,5	0,2	0,6	0,3	0,3	0,3	0,5
8CDD	0,4	0,5	0,2	0,6	0,3	1,4	0,05	0,5
Furans 4CDF	0,2	8,0	1,3	0,6	0,2	2,9	7,6	1,0
5CDF	1,8	7,1	1,9	1,3	0,3	4,2	5,7	0,5
6CDF	1,3	2,8	1,8	0,6	0,3	4,9	1,7	0,4
7CDF	0,7	0,7	1,4	0,6	0,3	3,4	0,2	2,3
8CDF	0,7	0,7	0,6	0,6	0,3	3,9	0,1	0,4

E' interessante notare, anche se (forse) solo a livelli di curiosità, che oltre alla sintesi per via termica della TCDD esiste una possibile sintesi per via fotochimica come riportato da Crosby, Moilanen e Wong in "Environmental generation and degradation of dibenzodioxins and dibenzofurans".

Infatti la componente ultravioletta della luce solare è sufficientemente energetica per generare radicali liberi da fenoli e benzeni clorurati in seguito alla dissociazione omolitica dei legami ArO-H ed Ar-Cl.

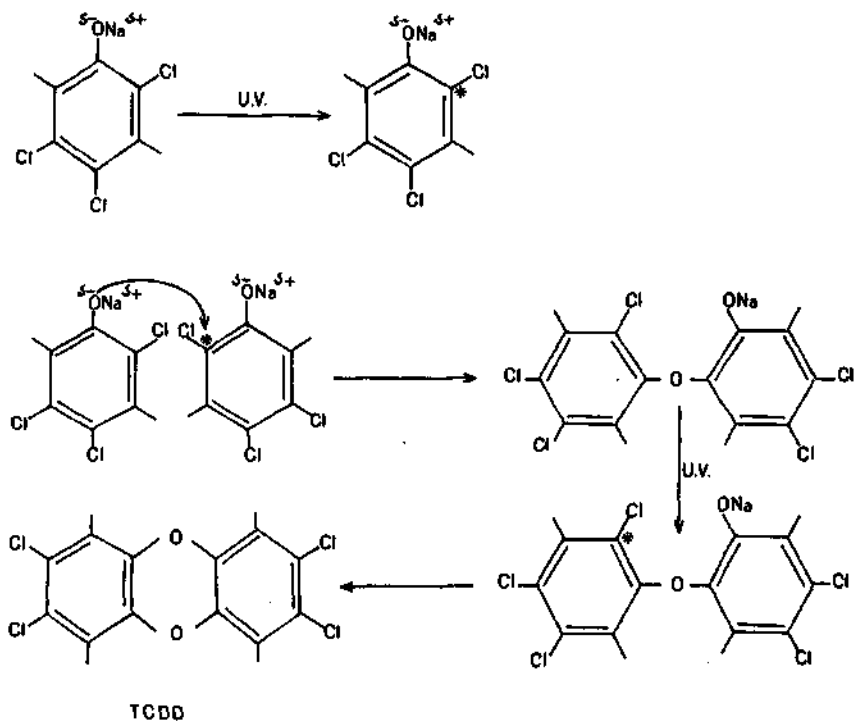
La lunghezza d'onda a cui avvengono queste scissioni è di circa 320-360 nm, corrispondente ad energie ($E = h\nu$) di circa 80-90 Kcal/einstein.

L'irraggiamento può anche non portare alla scissione del legame ma semplicemente ad un'attivazione dell'anello che lo renda più disponibile per eventuali attacchi.

Si è inoltre notato che in composti fenolici policlorurati il legame Ar-Cl attivato è quello in posizione orto al gruppo ossidrilico.

In conclusione di quanto detto si può supporre che sotto irraggiamento (naturale od artificiale) un anione clorofenato possa attaccare un altro nella posizione attivata e generare così un difenil etere. Un'ulteriore identica reazione intramolecolare potrebbe condurre alla formazione di diossina.

SCHEMA DI UNA (IPOTETICA) SINTESI FOTOCHIMICA



In pratica i tentativi di ottenere TCDD per irraggiamento di 2,4,5-triclorofenato sono falliti, però per irraggiamento di pentaclorofenoli (PCP) sono state generate OCDD sia pur in piccole quantità. E' stata anche provata sperimentalmente la formazione di fenoli da benzeni clorurati irradiandone una complessa miscela (Azochlors) in soluzione acquosa. Si è notata, ad esempio, la formazione di 4,4'-idrossidifenile da 4,4'-dichlorodifenile.

Questo ci conferma, almeno, che l'ipotesi del meccanismo di reazione su cui si potrebbe basare la sintesi fotochimica della TCDD non è del tutto da scartare, anche se ad una eventuale formazione del composto seguirebbe sempre per azione fotochimica una successiva degradazione, come evidenziato da Crosby, Moilanen e Wong.

- PROPRIETA' FISICHE E CHIMICHE -

La TCDD $C_{12}Cl_4H_4O_2$ ha un peso molecolare di 322.

Il punto di fusione è 302-304°C.

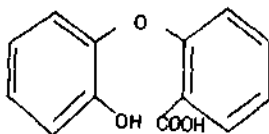
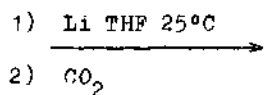
Sebbene abbia una notevole affinità per i grassi è poco solubile nei principali solventi organici.

<u>Solvente</u>	<u>solubilità g/100 ml</u>
o-diclorobenzene	0,18
clorobenzene	0,080
percloroetilene	0,068
cloroformio	0,055
benzene	0,047
acetone	0,009
dimetilsolfossido	< 0,01
metanolo	0,001
acqua	$0,210^{-7}$

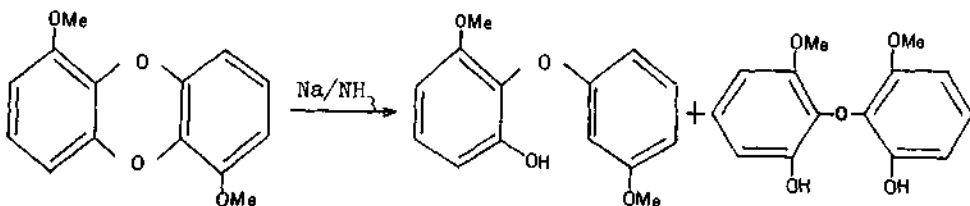
È molto stabile chimicamente e buoni risultati di degradazione si hanno solo per combustione a temperature superiori a 800°C o per irradiazioni con luce ultravioletta.

La degradazione per via chimica con rottura del legame eterico è abbastanza difficile, esistono però tre possibilità:

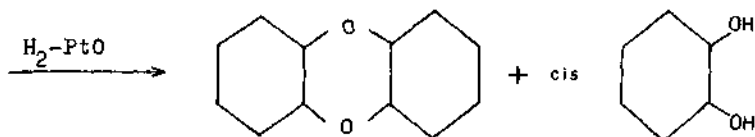
1) In THF



2) con Na/NH_3



3) idrogenazione in presenza di PtO



BIBLIOGRAFIA

- Testi consultati -

- 1 - "Tetrachlorodibenzo-p-dioxins in the environment, high resolution mass spectrometry at the picogram level". A thesis presented by Robert W. Baughman to Department of Chemistry - Harvard University Cambridge, Massachusetts - December 1974.
- 2 - "Combustion of 2,4,5-T"- Preliminary report. - Bengt Ahling and Anne Lindskog - Swedish Water and Air pollution laboratory - Bo Jansson and Göran Sundström National Swedish Environment Protection Board - Special Analytical Laboratory.
- 3 - "Icmesa - come e perchè" - Gruppo P.I.A. Massa e V. Scatturin - Sapere - Nov-Dic. 1976.
- 4 - "Formation of dibenzodioxins and other Condensation Products from Chlorinated phenols and derivatives" - H.G. Langer, T.P. Brady, P.R. Briggs. (1973) - Environm. Hlth. Perspect 5 9-14.
- 5 - Various chlorinated dimers present in several technical chlorophenols used as fungicides - Soren Jensen and Lars Renberg - (1973) Environm. Hlth Perspect. 5 37-39
- 6 - "Chlorinated dibenzodioxins and pentachlorophenol" R.L. Johnson, P.J. Gehring, R.J. Kociba and B.A. Schwetz (1973) - Environm. Hlth Perspect 5 171-175.
- 7 - Chlorodiossine, Rassegna bibliografica - Montedison, Divisione Ricerca e Sviluppo.
- 8 - "Environmental health criteria for tetrachlorodibenzodioxin" Organisation mondiale de la santé.
- 9 - "Combustion of 2,4,5-trichlorophenoxyacetic acid and derivatives formation of 2,3,7,8-tetrachlorodibenzo-p-dioxin" - Preprint - Stehl - Accepted for publication in Science.
- 10 - "Environmental generation and degradation of dibenzodioxins and dibenzofurans" Crosby D.G., Moilanen K.W., Wong A.S. - Environm. Health Perspect. - Sept. 1973 - pp. 259-266.

- Testi originali sull'argomento -

- 1 - Bell F. - Pyrolysis of chlorophenols - J. Chem. Soc. 1936 - 1244.
- 2 - Boer F.P., Neumann N.A., Van Remoortere F.P., North P.P. and Rinn H.W. - X-ray diffraction studies of chlorinated dibenzo-p-dioxins. Division Pesticide Chemistry 162nd National Meeting of the American Chemical Society, Washington D.C. - Sept. 12-17, 1971: Abstract No. 82.
- 3 - Boer F.P., Van Remoortere F.P., Muelder W.W. "The preparation and structure of 2,3,7,8-tetrachloro-p-dioxin and 2,7 dichloro-p-dioxin" J. Am. Chem. Soc. 94 - 1006-1007 (1972).
- 4 - Boer F.P., Van Remoortere F.P., North P.P. and Neuman N.A. - Crystal and molecular structure of 2,3,7,8-tetrachlorodibenzo-p-dioxin - Acta Crystallogr. B 28 (4): 1023-1029 (1972).
- 5 - Buu-Hoi N.P., Saint-Ruf G., Bigot P. and Mangane M. "Preparation properties and identification of dioxin in pyrolyses of defoliants containing 2,4,5-tetrachlorophenoxyacetic-acid, their esters, and contaminated plants". C.R. Acad. Sci. (Paris) D273 (z): 708-711 (1971) - (Fr.)
- 6 - Cox J.M. Wright B.A. and Wright W.W. "Thermal degradation of poly (phenylene-oxides) J. Appl. Polymer Sci. 9 (2): 513-522 (1965).
- 7 - Crosby D.G., Moilanen K.W., Nakagawa M. and Wong A.S. "Photonucleophilic reactions of pesticides." Environmental Toxicology of Pesticides, F. Matsumura, G.M. Bonesch, and T. Misato, Eds., Academic Press, New York, 1972, pp 423-433.
- 8 - Darsow G. and Schnell H. "Chlorodibenzo-p-dioxins - Ger Patent" 1,930,259, Appl. 13 June 1969, Granted 17 Dec. 1970, 10 pp. (1970).
- 9 - Gilman H. and Dietrich J.J. - "Halogen derivatives of dibenzo-p-dioxin" J. Amer. Chem. Soc. 79: 1439-1441 (1957).
- 10 - Huff J.E. Wasson J.S. "Chlorinated dibenzodioxins and dibenzofurans Environm. Health Perspect. Sept. 1973 - pp 283-313.
- 11 - Kende A.S., Wade J.J. "Synthesis of new steric and electronic analogs of 2,3,7,8-tetrachlorodibenzo-p-dioxin" Environm. Health Perspect - Sept. 1973 pp 49-57.
- 12 - Kimbrough R.D. "Chlorinated dibenzodioxine preprint."

- 13 - Jensen S. and Renberg L. "Contaminants in pentachlorophenol: chlorinated dioxins and predioxins (chlorinated hydroxydiphenyl ethers). *Ambio* 1 (2): 62-65 (1972).
- 14 - Langer H.G., Brady T.P., Dalton L.A. Shannon, T.W. and Briggs P.R. "Thermal Chemistry of chlorinated phenols" Division Pesticide Chemistry 162nd National Meeting of the American Chemical Society Washington D.C. Sept. 12-17, 1971; Abstract No. 83.
- 15 - Mercier M.J. Roberfroid M.B., De Gerlache J., Lans M. 2,3,7,8-TCDD. *Esame generale* - Preprint.
- 16 - Milnes M.H. - "Formation of 2,3,7,8-TCDD by thermal decomposition of sodium 2,4,5-trichlorophenolate. *Nature (London)* 232 (5310) 395-396 (1971).
- 17 - Mingoa Q. " Profilo chimico della diossina (TCDD) e composti correlati" *Cronache Farm.* 5 - Sett. 1976 pp 206-209.
- 18 - NIEHS Conference on chlorinated dibenzodioxins and dibenzofurans National Institute of Environmental Health Sciences, Research Triangle Park N.C. (April 2-3-1973).
- 19 - Plimmer J.R. Crosby D.G. Wong A.S. and Klingebile, U.I. "Photochemistry of dibenzo-p-dioxins"- Division Pesticide Chemistry, 162nd National Meeting of the American Chemical Society, Washington D.C. Sept. 12-17 1971; Abstract No. 85.
- 20 - Pohland A.E., Yang G.C., and Hansen E.A. "The preparation and characterisation of chlorinated dibenzo-p-dioxins" Division Pesticide Chemistry 162nd National Meeting of the American Chemical Society, Washington D.C. Sept. 12-17-1971; Abstract No 77.
- 21 - Saint-Ruf G. "Formation of dioxin in the pyrolysis of sodium -(2,4,5-trichlorophenoxy)-propionate. *Naturwiss* 59 (12):648 (1972)
- 22 - Sandermann W., Costen R., Krosting W. and Pieper J. "Studies on wood - protection chemistry IX Investigations concerning oily blue stain protection agents" *Holsforsch Holzverwert* 10 (4): 57/66(1958)
- 23 - Sandermann H.S., Costen R. and Stockmanu H. "Pyrolysis of pentachlorophenol" *Chem. Ber.* 90: 690-692 (1957).

-
- 24 - Stehl R.H., Papenfuss R.R., Bredweg R.A., and Roberts R.W. "The stability of pentachlorophenol and chlorinated dioxins to sunlight, heat, and combustion" Division Pesticide Chemistry, 162nd National Meeting of the American Chemical Society, Washington D.C., Sept. 12-17, Abstract No. 92.
- 25 - Tomita M., Ueda S., and Narisada M. "Dibenzo-p-dioxin derivatives XXVII Synthesis of polyhalodibenzo-p-dioxin" Yakugaku Zasshi - 79 : 186-192 (1959).
- 26 - Vinopal J.H., Yamamoto I. and Casida J.E. "Preparation of tritium labeled 2,3,7,8-tetrachlorodibenzo-p-dioxin (TCDD) and structure a activity investigations of TCDD and other related dibenzo-p-dioxins" Division Pesticide Chemistry, 162nd National Meeting of the American Chemical Society, Washington D.C., Sept. 12-17 1971 Abstract No. 79.
- 27 - Yang G.C. and Pohland A.E. "Cation radicals from chlorinated dibenzo-p-dioxins" Division Pesticide Chemistry, 162nd National Meeting of the American Chemical Society, Washington D.C. Sept. 12-17 1971 - Abstract No. 84.

2) ANALISI

I problemi riguardanti l'identificazione ed il dosaggio della 2,3,7,8-tetraclorodibenzo-p-diossina nei campioni sono particolarmente complessi.

Innanzitutto vi è il problema di protezione dei lavoratori estremamente delicato, considerati i bassissimi livelli a cui la TCDD può essere dannosa.

Vi sono poi quelli prettamente analitici. Infatti per ottenere dei risultati positivi considerando che in genere si va alla ricerca di concentrazioni molto basse, occorre, sia una perfetta purificazione del campione, che un metodo analitico strumentale ad altissima sensibilità.

Nel primo caso, un'accurata separazione della TCDD dalle molteplici sostanze interferenti (PCB, DDT, DDE, PCDF, altre diossine) porta al rischio di una sua perdita, considerate le notevoli affinità chimico-fisiche coi composti da eliminare.

Buoni risultati sono, però, stati ottenuti adottando il metodo di purificazione cromatografico con colonne di fluorisil, gel di silice, allumina ed eluendo con solventi come l'esano, l'etere dietilico, il cloruro di metilene ecc. o miscele di questi.

Per quanto riguarda la tecnica analitica si è passati alla gas-cromatografia a cattura di elettroni, alla combinazione gas-massa che offre il duplice vantaggio della separazione della sostanza da analizzare e della sua identificazione specifica.

E' ultimamente entrata nell'uso anche la tecnica frammentografica, che permette, una volta noti i principali ioni caratteristici di una sostanza ed i loro rapporti isotopici, di riconoscerla e sbararla per confronto con standard.

La sensibilità di questi ultimi metodi permette di rivelare quantità dell'ordine di qualche ppt (parti per trilione = 10^{-12} g/g) il che è necessario tenuto conto che la TCDD è sempre presente in bassissime dosi come inquinante ed inoltre per la sua elevata tossicità.

E' attualmente allo studio anche una nuova tecnica: la spettrometria di massa a ioni negativi, che, abbandonata per parecchi anni a causa delle difficoltà di interpretazione delle regole di ionizzazione-frammentazione, è stata riscoperta ultimamente.

Nel caso particolare della TCDD è stato trovato da Hunt e Coll. che il metodo spettrometrico a ioni negativi è almeno 20 volte più sensibile di quello a ioni positivi.

Quindi l'introduzione di questa nuova metodica potrebbe essere complementare alle altre per risolvere quei problemi che si rivelino particolarmente delicati e di difficile risoluzione.

Qui di seguito vengono presentati in ordine cronologico alcuni metodi di purificazione ed analisi proposti da vari Autori.

Si noterà un'evoluzione delle metodiche ed una loro differenziazione dovuta principalmente alla diversa natura della matrice (biologica, inorganica, ecc.) dei vari substrati da analizzare.

- Nel 1971 R. W. Storherr e i suoi collaboratori cercano la 2,3,7,8-tetraclorodibenzo-p-diossina nei formulati di 2,4,5-T impiegando come tecnica la distillazione in corrente di vapore.

Il campione subiva dapprima un'idrolisi basica e, dopo la distillazione, un'estrazione con etere. Il metodo di rivelazione usato era la G.L.C. usando il rivelatore microcoulometrico con una sensibilità di 12 ng per la tetra e di 7 ng per la triclorodiossina.

I valori ottenuti per i recuperi erano sull'ordine del 102-114%.

- Sempre nel 1971 Mildred mette a punto un metodo per separare le: 2,3; 2,3,7; 2,3,7,8-clorodibenzo-p-diossine dai PCB (arocloro 1254, 1260, 1262).

La purificazione era condotta su una colonna di allumina attivata a 130°C. Dapprima venivano eluiti i PCB con una soluzione di metilene cloruro all'1% in esano, quindi le diossine con una soluzione sempre di metilene cloruro però al 20% in esano.

In entrambi i casi il recupero era circa del 100%.

- Firestone nel 1972 cercò la presenza delle diossine in vari formulati commerciali di clorofenoli.

La tecnica usata consisteva nel trattamento del campione con NaOH e nella sua successiva estrazione con etere di petrolio.

L'estratto eterico concentrato, veniva purificato su una colonna di allumina eluita con: (1° fraz.) 400 ml di etere di petrolio; (2° fraz.) 200 ml di etere di petrolio al 5% di etere etilico; (3° fraz.) 400 ml di etere di petrolio al 25% di etere etilico; (4° fraz.) 400 ml di etere etilico.

Le frazioni 3 e 4 venivano sbattute con H_2SO_4 neutralizzate con $NaHCO_3$ e riprese con isotano.

L'indagine qualitativa fu effettuata con la gascromatografia a cattura di elettroni (EC-GLC) usando la colonna di XE_{60} al 3% e OV_{101} al 5% e confermato alla gas-massa con colonne di OV_{101} 5%.

L'analisi quantitativa condotta per via EC-GLC evidenziò livelli di TCDD da 0,07 ppm a 6,2 ppm in alcuni campioni di 2,4,5-T.

Fu notato che il recupero si abbassava dal 63,3% al 32,7% introducendo nella metodica la purificazione con H_2SO_4 .

- Baughman (1974) volle determinare la presenza della 2,3,7,8-TCDD in campioni biologici provenienti dalla zona del sud-Vietnam irrorata con 2,4,5-T.

Le tecniche impiegate erano essenzialmente due:

- 1) idrolisi basica e lavaggio acido
- 2) estrazione neutra

1) Metodo. - Il campione veniva idrolizzato 2 ore, estratto con esano, purificato con H_2SO_4 . L'esano dopo essere passato in una colonna di Na_2CO_3 veniva ridotto a piccolo volume e sottoposto a purificazione su una colonna di allumina Fisher attivata a $130^\circ C$ per 24 ore. L'eluizione era condotta dapprima con CCl_4 20% in esano, quindi con CH_2Cl_2 20% in esano. L'ultima frazione era concentrata, ripresa con benzene, purificata con una G.L.C. preparativa ed analizzata alla massa. Una variante al metodo consisteva nel sostituire la colonna di allumina Fisher con una colonna di allumina Woelm neutra (attività di primo grado) ed eluire con CCl_4 e con CH_2Cl_2 . L'eluato era raccolto, concentrato e purificato su una microcolonna di allumina con 350 μl di cloruro di metilene.

Quest'ultimo veniva raccolto, concentrato ed analizzato alla massa. Da notare come, per calcolare il recupero, l'Autore si avvaleva di aggiunte al campione di quantità note di diossina marcata con ^{37}Cl .

2) Metodo. - L'esigenza di una estrazione neutra venne all'Autore per timore che le condizioni drastiche di idrolisi basica e lavaggio acido potessero facilitare la formazione di TCDD da altre sostanze. Il metodo consisteva nell'omogeneizzare il campione con una parte di Na_2SO_4 e 4 parti di CH_2Cl_2 che veniva poi raccolto. Questa procedura era ripetuta 4 volte.

Gli estratti di metilene cloruro erano mescolati a celite e filtrati.

Il filtrato veniva purificato con una colonna di allumina Woelm neutra ed eluito con CH_2Cl_2 . La fase raccolta era evaporata, ripresa con CCl_4 , e ripurificata su un'altra colonna Woelm neutra e quindi analizzata alla gas-massa.

I recuperi maggiori sono stati ottenuti con l'estrazione neutra.

- Nel 1977 T. Ramstad mise in atto un sistema automatico di purificazione della 2,3,7,8-TCDD da esteri del 2,4,5-T.

La colonna usata era di silica gel. La TCDD veniva eluita con una soluzione 1:4 di benzolo-esano.

Gli esteri rimasti in colonna venivano allontanati con soluzioni di THF-esano, 15-85.

La colonna veniva opportunamente lavata e secondo l'Autore, poteva essere riutilizzata centinaia di volte.

∟ Tentativi di automatizzazione delle analisi erano già stati fatti nel 1972 da Tindle e Stalling per la ricerca dei pesticidi negli oli e grassi, nel 1975 da Karhuber e D. E. Ott senza rigenerazione della colonna e nel 1976 da Morot-Gaudry che ideò un sistema di purificazione tale da poter ripetere l'analisi da 10 a 30 volte, sempre che il campione fosse stato preventivamente eluito in una pre-colonna ∟

Ultimamente vari Autori hanno perfezionato e leggermente differenziato i metodi generali di purificazione a seconda del substrato dei campioni da analizzare.

- Ad es. Kinney propone per l'analisi della TCDD contenuta in riso, fieno ed erba, una preventiva estrazione in Soxhlet con cloruro di metilene seguita dalla solita idrolisi basica, estrazione esanica, lavaggio con H_2SO_4 ed eluizione su due colonne di fluorisil.

Il recupero ottenuto è circa del 75-100%.

- Mhale ed Higgins suggeriscono per l'esame del latte vaccino di utilizzare colonne di silice e di allumina invece che di fluorisil, poichè ottengono un recupero (calcolato aggiungendo al campione diossina marcata ^{37}Cl) di circa il 70%.
- Shadoff ha analizzato campioni di latte umano, pesce, fango, acqua. Per il fango consiglia, prima del solito processo di purificazione (idrolisi basica, lavaggio con H_2SO_4 , eluizione su colonne di silice) un miscelamento con NH_4Cl 1% e quindi un'estrazione con acetone-esano 1:1; per l'acqua considera invece sufficiente l'estrazione con esano e la purificazione su colonna.
- Hummel propone per i campioni di sangue intero di mescolarli con HCl 0,1 N, estrarli con cloroformio, lavarli con KOH e purificarli su colonna di allumina. Per il grano ed i vegetali asciutti suggerisce come Kinney la preventiva estrazione in soxhlet, mentre per i vegetali bagnati consiglia l'estrazione con acetone ed esano seguita da idrolisi con KOH in etanolo. Per i campioni di tessuti grassi, non grassi, di latte e di crema la procedura utilizzata dall'Autore è quella generale dell'idrolisi basica.
- Buser inizio' nel 1976 a ricercare la 2,3,7,8-TCDD, le penta, esa, octa, OCDD e i PCDF in campioni di PCP. Questi venivano dissolti in metanolo, alcalinizzati con LiOH ed estratti con etere di petrolio. La fase organica era purificata su colonna di allumina eluita prima con CH_2Cl_2 -esano (2:100) quindi con CH_2Cl_2 -esano (1:1).

Nel secondo eluato venivano ricercate le PCDD ed i PCDF mediante GC-MS con la colonna impaccata OV₁ al 3% oppure con colonna capillare di OV₆₁.

Nel 1977 l'Autore si dedicò in particolare al problema di Seveso suggerendo il seguente metodo di analisi per l'erba ed il suolo: il campione deve essere estratto con esano-acetone (1:1), lavato con soluzione di LiOH, purificato su colonne di celite-H₂SO₄-gel di silice ed eluito in una microcolonna di allumina (secondo il metodo usato dal L.P.I.P. di Milano).

Questo metodo consente un recupero del 71-80% con una sensibilità di pochi ppt.

Va infine segnalato come O'Keefe si sia preoccupato della confrontabilità dei risultati ottenuti usando tecniche differenti.

A tal scopo ha seguito i lavori condotti in tre diversi laboratori le cui metodiche di estrazione erano la basica - acida o la neutra ed il cui sistema di rivelazione era la gas-massa o l'alta risoluzione con "probe direct".

Si sono ottenuti ottimi accordi nei risultati accettando come livelli di sensibilità i 10 ppt con la possibilità quindi di scendere fino a 2 ppt.

BIBLIOGRAFIA: -Testi consultati-

- Baughman, R.W., "Tetrachlorodibenzo-p-dioxins in the environment high resolution mass spectrometry at the picogram level"(Thesis) Harvard University Cambridge, Massachusetts, December, 1974.
- Buser, H.R., and Bosshardt, H.P., "Determination of Polychlorinated dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans in commercial pentachlorophenols by combined gas chromatography-mass Spectrometry". Journal of the AOAC (vol. 59, No. 3, 1976).
- Buser, H.R., "Determination of 2,3,7,8-tetrachlorodibenzo-p-dioxin in environmental samples by high-resolution gas chromatography and low resolution mass spectrometry". 918. Analytical Chemistry, vol. 49, No. 7, June 1977. Swiss Federal Research Station.
- Firestone, D., Ress J., Brown, N.L., Barron R.P., and Damico J.N., "Determination of polychlorodibenzo-p-dioxins and related compounds in commercial chlorophenols". Journal of the AOAC, vol. 55, n. 1, 1972. Division of Chemistry and Physics, Food and Drug Administration, Washington, D.C. 20204.
- Hummel, R.A., "Cleanup technique for the determination of part per trillion residue levels of 2,3,7,8-tetrachlorodibenzo-p-dioxin (TCDD) by gas chromatography - mass spectrometry" - Abstract - Analytical Laboratories, The Dow Chemical Company, Midland, Mich. 48640.
- Kocher, C.W., Mahle, N.H., Hummel, R.A., Shadoff, L.A., - Analytical Laboratories Dow Chemical Company Midland, Michigan - and Getzendaner, M.E. - Residue/Environmental/Metabolism Research - Agricultural Products Department Dow Chemical Company Midland, Michigan - : "A search for the presence of 2,3,7,8-tetrachlorodibenzo-p-dioxin in beef fat". Accepted for publication in Bulletin of environmental contamination and toxicology.
- Mahle, N.H., Higgins, H.S. - Analytical Laboratories The Dow Chemical Company Midland, Michigan - and Getzendaner M.E., - Residue/Environmental/Metabolism Research Ag-Organics Department the Dow Chemical Company Midland, Michigan - : "Search for the presence of 2,3,7,8-tetrachlorodibenzo-p-dioxin in bovine milk". Accepted for publication in Bulletin of environmental contamination and toxicology.
- McKinney, J.D., Ph.D. : "Analysis of TCDD in Environmental samples" Head, Chemistry Section Environmental Biology and Chemistry Branch National Institute of Environmental Health Sciences P.O. Box 12233 Research Triangle Park, North Carolina 27709 USA.

-
- Mildred, L., Porter and Burke J.A.: "Separation of three Chloro dibenzo-p-dioxins from some polychlorinated biphenyls by chromatography on an aluminum Oxide column". Division of Chemical Technology, Food and Drug Administration, Washington, D.C. 20204. Journal of the AOAC vol. 54, No. 6, 1971.
 - O'Keefe, P., Meselson M., Baughman R., "Reliability of TCDD analysis in beef fat by high resolution mass spectrometry using two different methods and results for samples from rangeland treated with 2,4,5-T". Harvard University Department of biochemistry and molecular biology. Meeting of the AOAC, Washington, D.C. October 1976.
 - Ramstad, T., Mahle, N.H., Matalon R., "Automated Cleanup of herbicides by adsorption chromatography for the determination of 2,3,7,8-tetrachlorodibenzo-p-dioxin" Analytical Laboratories Dow Chemical U.S.A., Midland, Mich. 48640. Analytical Chemistry, vol. 49, No. 3, March 1977.
 - Shadoff, L.A., Hummel, R.A., Lamparski, L., - Analytical Laboratories - and Davidson, J.H., - Agricultural Department Dow Chemical, U.S.A., Midland, Michigan. "A search for 2,3,7,8-tetrachlorodibenzo-p-dioxin (TCDD) in an environment exposed annually to 2,4,5-Trichlorophenoxyacetic Acid Ester (2,4,5-T) Herbicides". Accepted for publication in environmental contamination and toxicology.
 - Shadoff, L.A., Hummel, R.A. - Analytical Laboratories Dow Chemical U.S.A., Midland, Michigan, 48640. "Determination of 2,3,7,8-tetrachlorodibenzo-p-dioxin at the part per trillion level in environmental samples by gas chromatography-mass spectrometry". Accepted for publication in Biomedical mass spectrometry.
 - Storherr, R.W., Watts, R.R., Gardner, A.M. and Osgood, T., "Steam Distillation technique for the analysis of 2,3,7,8-tetrachlorodibenzo-p-dioxin in technical 2,4,5,-T". (Division of pesticide Chemistry and Toxicology, Food and Drug Administration, Washington D.C. 20204). Journal of the AOAC (vol. 54, No. 1, 1971).

BIBLIOGRAFIA :

-Altri testi originali sull'argomento-

- Albro, P.W., Chemistry Section, National Institute of Environm. Helath Sciences (1976).
- Armour I.A., and Birke - Journal A.O.A.C. 53, 761-768 (1970).
- Baughman, R.W., Meselson H. - Environment Helath Perspectives 5-27 (1973).
- Baughman, R.W., Meselson H., 166th. Nath. Meet. Amer. Chem.Soc. Div. Pertic. Chem. Chicago, IL, Abstr. 55 (1973b).
- Bjerke, E.L., Herman J.L., Miller P.W. and Wetters J.H., J. Agr. Food Chem. 20, 963 (1972).
- Bligh, E.C., Dyer W.J., Canadian Journal of Biochemistry and Physiology 37, 911 (1959).
- Bowes G.W. et al. - Environm. Health Perspect. 5, 191 (1973).
- Bradlaw J.A., Sims D., Firestone D., Cell Culture Enzyme Induction Bioassay for detection of toxic dibenzo-p-dioxin in fish and animal products. Meeting of the AOAC, Washington D.C. (October 18-21, 1976).
- Buser H.R. et al. - J. Chromatography, 90, 71-77 (1974).
- Buser H.R. et al. - J. Chromatography, 107, 295-310 (1975).
- Buser H.R. et al. - J. Chromatography, 114, 95 (1975)
- Buser H.R. et al. - Anal. Chemistry 48, 1553 (1976)
- Buu-Hoi N.P. et al. - J. Heter. Chem. 6-961-93 (1972)
- Chae K., Cho L., McKinney J.D., Submitted to Journal Agricultural and Food Chemistry, 1976.
- Crummett W.B. et al. (1973) Environm. Health Perspect, 5, 15.
- Environ. Sci. Tech., 6, 1017 (1972).
- Firestone D., Flick D.F., Ress J., Higginbotham G.R., J.A.O.A.C., 54, 1293 (1971).
- Firestone D., J.A.O.A.C. 59, 323 (1976).
- Firestone D., Food and Drug Administration, Washington D.C. 1970.

-
- Fukuhara K., Takeda M., Uchiyama M., Tanak H., Eisei Kagaku, 21, 318 (1975), Chem. Abstr. 84, 178334 (1976).
 - Giuffrida L., and Ives N.F. - J. A.O.A.C. 52, 541-545 (1969)
 - Harless R.L., Oswald E.O., at Twenty-fourth American Society for mass Spectrometry Meeting, San Diego, California, May 1976. (Abstract No. PSB 1-G).
 - Hass J.R., Friesen M.D., Hoffman M.K., submitted to analytical chemistry 1976 (Journal).
 - Higginbotham G.R., Ress J. and Firestone D. - J. A.O.A.C. 50, 884-885 (1967).
 - Higginbotham G.R. et al. Nature 220, 702-703 (1968).
 - Hunt D.F. et al. - J.C.S. Chem. Comm. 151-152 (1975).
 - Karlhuber B.A. and Eberle O.D. Anal. Chem. 47, 1094 (1975).
 - Jensen S. et al. Environ. Health Perspect. 5-73-40 (1973).
 - McLeod, H.A., J. Chromatogr. Sci., 13, 302 (1975).
 - Morot-Gaudry J.F., V.Fiala, Huet J.C., and Jolvet E., J. Chromat. 117, 279 (1976).
 - Nash R.G., Harris W.G., Ensor P.D., Woolson E.A., J. A.O.A.C. 56, 728 (1973).
 - Ott, D.E. Residue Rev. 55, 1 (1975).
 - Plimmer J.R., Environ. Health Perspect. 5, 41-8 (1973).
 - Poland A.E. et al. - Environ. Health. Perspect. 5, 9-14 (1973).
 - Poland A.E., Glover E., Kende A.S. - Journal of Biological Chemistry 251 (16) 4936 (1976).
 - Ress J., Higginbotham G.R. and Firestone D. - J.A.O.A.C. 53, 628-34 (1970).
 - Riserbrough R.W. Reiche, Olcott H.S. - Bull. Contamination Toxicol. 4, 192-201 (1969).
 - Rose J.Q., Ramsey J.C., Wetzler T.H., Hummel R.A., Gehring P.J., Toxicol. Appl. Pharmacol. 36, 209 (1976).
 - Shadoff L.A., Hummel R.A., National American Chemical Society Meeting, Chicago, Illinois, (August 1975).
 - Shadoff L.A., Hummel R.A. - To be submitted to Biomedical mass spectrometry (1977).

-
- Stalling D.L., Johnson J.L., Huckins J.N. Third International Conference on Pesticide Chemistry - Helsinki, Finland (July 1974).
 - Stalling D.L., Proc. Conf. Environm. Sensing Assessment, Las Vegas, Nev., Institute of Electrical and Electronic Engineers Inc., USA Annals No. 75CH1004-1, New York, 1976 Section 7-5.
 - Stalling D.L., Tindle R.C. and Johnson J.L., J.A.O.A.C., 55, 32 (1972).
 - Tindle R.E. and Stalling D.L. - Anal. Chem. 44, 1768 (1972).
 - Villanueva E.C. et al. - J. Agr. Food Chem., 21-739 (1973).
 - Villanueva E.C. et al. - J. Agr. Food Chem., 23 (1975).
 - Williams D.T., J. Ass. Off. Abal. Chem., 55, 93 (1972).
 - Zimmerli B., J. Chromatography, 88, 65-75 (1974).

3) TOSSICITA'

Assorbimento - distribuzione - escrezione

La diossina è tossica in dosi infinitesimali.

A causa delle sue caratteristiche chimiche-fisiche penetra facilmente nell'organismo per via respiratoria, attraverso la pelle e per ingestione.

E' stato notato che una volta assorbita non viene in linea di massima metabolizzata ed ha un'eliminazione lenta.

Piper e Coll. (1973) hanno studiato l'eliminazione della TCDD per i ratti nell'arco di 21 gg. trovandone il 53% nelle feci, il 13,2% nelle urine ed il 3,2% nell'aria espirata.

Rose e Coll. (1976) hanno calcolato un tempo di dimezzamento della TCDD nei ratti pari a 23,7 gg., mentre Fries & Marrow (1975) hanno constatato un periodo di 42 gg.

Per quanto riguarda il suo accumulo nei tessuti si è trovato che la concentrazione nel fegato è sempre circa 10 volte quella del resto dell'organismo.

1) Tossicità acuta

La TCDD ha una tossicità elevatissima ma assai diversa a seconda della specie animale.

Schwetz e Coll. (1973) hanno ottenuto i seguenti valori di DL 50:

<u>Specie</u>	<u>Sesso</u>	<u>Somministrazione</u>	<u>DL 50</u>	
Ratto	M	orale	0,022	mg/Kg
	F	orale	0,045	
Guinea pig	M	orale	0,0006	
	F	orale	0,0021	
Coniglio	M & F	orale	0,115	
	M & F	cutanea	0,275	

Si nota quindi una differenziazione dovuta al sesso ed al modo di somministrazione.

Harris e Coll. (1973) hanno dimostrato l'effetto cumulativo del tossico su ratti e guinea-pig, notando che la morte sopraggiungeva ugualmente sia fornendo la DL 50 in una singola dose che fornendola in piccole dosi nell'arco di 4 o 5 settimane.

Mentre la probabile causa del decesso dei ratti è la necrosi delle cellule epatiche, questa viene notata in modo minimo nei gatti e nei guinea-pig (Harris e Coll. 1973, Schwetz e Coll. 1973, Vos e Coll. 1973).

I principali sintomi d'intossicazione acuta notati sulle cavie sono stati anoressia, disidratazione, depressione, emorragie intestinali (Schwetz, 1973) e riduzione della grandezza del timo (Harris e Coll. 1973).

Studi di tossicità acuta sono stati effettuati anche sui pesci.

Miller e Coll. (1973) hanno trovato che la loro esposizione per 24-96 ore a quantità di TCDD pari a 5,4 ug/Kg causa il 55% delle mor-

2) Tossicità cronica

Al fine di estrapolazione all'uomo, pur con le limitazioni ben note, gli esperimenti di tossicità subacuta sono più interessanti. Infatti l'uomo a causa della contaminazione ambientale può essere esposto a dosi molto piccole, ma continue.

Gli esperimenti sono stati condotti fornendo diete di 0,1 - 1 - 10 ug/Kg per un arco di 31 giorni (Harris e Coll. 1973).

Gli effetti tossici notati sono stati: necrosi epatica, atrofia del timo, lesione del miocardio nei ratti (Buu Hoi e Coll. 1972, Gupta e Coll. 1973); atrofia timica, emorragie, disfunzione degli organi linfatici in guinea-pig (Gupta e Coll. 1973); necrosi epatica nei conigli (Schulz 1968).

Risulta quindi che i principali organi attaccati sono il fegato e il timo, con conseguente diminuzione delle difese immunitarie (Gupta e Coll. 1973, Jones 1975, Jones & Buther 1974, Vos e Coll. 1974). Oltre a questi fenomeni, nelle cavie esaminate sono state notate manifestazioni cutanee abbastanza simili a quelle della cloroacne umana e alterazioni ematologiche con conseguente linfopenia e trombocitopenia (Weissberg & Zinkl 1973, Zinkl e Coll. 1973).

Un esperimento interessante perchè direttamente estrapolabile all'uomo è stato eseguito da Norbach & Allen (1973) su scimmie della specie *Macaca Mulatta*.

Queste sono state nutrite con "grasso tossico" contaminato da TCDD e da altre clorodiossine che somministrato a dei polli per 15 gg. ne aveva causato il 50% delle morti (U.S. 1957).

Nelle scimmie i sintomi d'intossicazione (che insorgevano 1-2 mesi prima della morte) erano: anemia, edemi, ingrossamento del fegato, ulcera gastrica, ecc.

3) Tossicità embrionale e fetale

La TCDD è tossica sia nella prima fase della gravidanza (embriotossicità) che in quella posteriore (fetotossicità) a causa della sua spiccata capacità di passaggio attraverso la barriera placentale. Studi condotti da Courtney & Moore (1971), Neubert & Dillan (1972), Neubert e Coll. (1973) e Smith e Coll. (1973) su gatti hanno portato a riscontrare anche un effetto teratogeno (nascita di piccoli con difetti permanenti).

Le principali alterazioni riscontrate sono state palatoschisi (insufficiente o mancata saldatura delle ossa del palato) e anomalie renali.

Nei feti dei ratti l'effetto tossico può essere letale (Sparschu 1971) oppure dar luogo a edemi, emorragie intestinali (Klera & Ruddick 1973) e anomalie del palato (Courtney & Moore 1971).

La fetotossicità è stata anche riscontrata in cavalli che nel 1971 in Missouri accidentalmente erano stati esposti a TCDD in seguito all'irrorazione della pista con olii contaminati (Carter e Coll. 1975).

4) Mutagenecità

La mutagenecità della TCDD, ovvero la sua proprietà di alterare il programma genetico è stata provata dal ricercatore svedese Hussam (1972) sulle due specie batteriche: Escherichia Coli e Salmonella Typhimurium e confermata in seguito dallo svizzero J.P. Seiler su altri ceppi del batterio Salmonella Typhimurium.

Inibizione della mitosi o abnormalità cromosomiche sono state osservate in cellule di *Haemonthus Katherinae* trattate con 0,201 ug/l di TCDD in presenza o assenza di 2,4,5-T (Jackson 1972).

Non sono state osservate aberrazioni cromosomiche in cellule ossee di ratti maschi sottoposti una sola volta ad iniezione di TCDD (5, 10 o 15 ug/Kg) o a cui è stata somministrata oralmente una singola dose di 20 ug/Kg (Green & Morreland 1975).

Eppure quando i ratti di entrambi i sessi sono trattati con duplice dose settimanale di 4 ug/Kg per 13 settimane, si nota un significativo incremento del numero di aberrazioni cromosomiche.

5) Induzione enzimatica

La TCDD è tra le diossine clorurate quella che ha la maggior capacità di indurre la sintesi da parte di cellule epatiche di enzimi del tipo dell'aminolevulin sintetasi (ALA) e delle arilidrossilasi (AHH) (Poland & Glover).

Kouri e Coll. (1974) hanno confermato questo fatto studiando l'induzione dell'AHH in linfociti umani coltivati in vitro.

Una conseguenza dell'aumento dell'ALA sintetasi è un'eccessiva formazione di porfirine, fino a 2000 volte la norma (Golobtein J.A. e Coll.)

Si può controllare l'aumento di produzione degli enzimi studiando la diminuzione del tempo di effetto di alcuni farmaci da loro metabolizzati (tra cui i barbiturici) (Beatty & Neal 1976, Buu Hoi e Coll. 1971, 1972, Fowler e Coll. 1975, Woob 1973).

Poland e Glover (1973) hanno notato che anche altre clorodibenzoparadiossine hanno questo effetto di induzione enzimatica purchè sottostiano a queste due proprietà:

- 1) che atomi alogenati occupino almeno 3 o 4 posizioni dell'anello
- 2) che ci sia almeno un atomo di carbonio libero non alogenato.

Schwetz e Coll. (1973) sostengono che tutte quelle clorodibenzoparadiossine che sono letali, teratogene e che causano acne sono anche induttrici della produzione di ALA sintetasi, mentre quelle non tossiche non hanno tale proprietà.

6) Cancerogenicità

Dati certi in merito all'effetto cancerogeno della TCDD non ne esistono.

King e Coll. (1973) hanno effettuato applicazioni cutanee di OCDD, DCDD e di diossine non clorurate su 60 gatti.

Nessuno ha avuto tumori della pelle, 2 trattati con OCDD hanno mostrato tumori sottocutanei, 1 trattato con diossina non sostituita ha mostrato un linfoma.

Prove di somministrazione orale sono state effettuate da Toth (1977) con TCPE (2,4,5-triclorofenossietano) contenente TCDD in proporzioni diverse.

L'incidenza dei tumori al fegato nell'arco di due anni è stata del 15-21%.

Gli esperimenti del ricercatore ungherese sono però ancora in corso per ulteriori conferme.

Si può supporre però l'attività cancerogena della TCDD in seguito ai

suoi effetti già descritti quali: teratogenicità, induzione enzimatica (che la porrebbe al primo posto tra le sostanze co-cancerogene) e spiccata proprietà del diossano (parente strutturalmente della diossina) di indurre tumori cutanei nel topo (King, 1973).

Per quanto riguarda l'uomo si hanno solo dati riguardanti la popolazione vietnamita sottoposta a irrorazione di defolianti nel 1960.

Ton That e Coll. (1973) hanno riscontrato un aumento di tumori primari del fegato nel periodo 62-68 pari al 7-9% rispetto a quelli del periodo 55-61.

Gli autori attribuiscono questo fatto alla contaminazione dovuta agli erbicidi.

7) Effetti tossici della TCDD sull'uomo in seguito ad esposizione accidentale.

I frequenti incidenti occorsi durante la produzione di TCP (2,4,5-triclorofenolo) e di 2,4,5-T (2,4,5-triclorofenossiacetato) e l'irrorazione di campi con erbicidi contaminati ha fatto sì che l'uomo venisse spesso accidentalmente in contatto con TCDD.

Di conseguenza esiste una letteratura abbastanza ricca riguardante gli effetti di questo tossico sull'organismo umano.

I sintomi dell'intossicazione sono vari e possono comparire in un vasto arco di tempo che va da poche settimane a molti mesi.

I principali, riscontrati dai vari ricercatori, come riportato da : IARC Working Group, sono stati:

<u>EFFETTI</u>	<u>AUTORI</u>
<u>-Dermatologici-</u>	
Cloroacne	Bauer e Coll. 1961, Bert e Coll. 1976, Bleiberg e Coll. 1964, Carter e Coll. 1975, Dugois e Coll. 1968, Firestone 1977, Goldmann 1972, 1973, Jensen & Walker 1972, Jirasek e Coll. 1973, 1974, Kimmig & Schulz 1957, May 1973, Oliver 1975, Poland e Coll. 1971.
Porfiria cutanea	Bleiberg e Coll. 1964, Jirasek e Coll. 1973 1974.
Iperpigmentazione ed irsutismo	Bleiberg e Coll. 1964, Oliver 1975, Poland e Coll. 1971
<u>-Interni-</u>	
Lesioni epatiche	Bauer e Coll. 1961, Bleiberg e Coll. 1964, Dugois e Coll. 1968, Goldmann 1972, 1973, Jirasek e Coll. 1973, 1974, May 1973, Ton That 1977.
Aumento delle <u>transaminasi</u>	Bert e Coll. 1976, Bleiberg e Coll. 1964, Jirasek e Coll. 1973, 1974, May 1973, Poland e Coll. 1971, Ton That 1977.
Alterazioni del <u>metabolismo dei grassi</u>	Jirasek e Coll. 1973, Oliver 1975, Poland 1971.
Alterazioni del <u>metabolismo di carboidrati</u>	Goldmann 1972, 1973, Jirasek e Coll. 1973, 1974, Poland e Coll. 1971.
Alterazioni <u>cardiovascolari</u>	Goldmann 1972, 1973 ; Jirasek 1973, 1974

EFFETTIAUTORI

Disturbi alle vie urinarie	Carter e Coll. 1975, Goldmann 1972,73
Disturbi alle vie respiratorie	Bauer e Coll. 1961, Goldmann 1972,73
Disturbi pancreatici	Goldmann 1972,73.
 <u>-Neurologici-</u>	
Polineuropatie	Goldmann 1972,73, Jirasek e Coll.1973, 1974
Debolezza	Bauer e Coll. 1961, Firestone 1977, Goldmann 1972,73; Jirasek e Coll.1973, 1974; Oliver 1975, Poland e Coll.1971.
Disturbi sensoriali	Goldmann 1972,73; Oliver 1975; Poland e Coll. 1971 Ton.That 1977.
 <u>-Psichiatrici-</u>	
Sindromi nevrasteniche e depressive	Bauer e Coll. 1961, Firestone 1977, Goldmann 1972,73; Jirasek e Coll.1973 1974; Oliver 1975; Poland e Coll.1971

Sono scarse le indicazioni circa la fetotossicità e la teratogenecità poichè negli incidenti occorsi in fabbrica sono stati quasi sempre coinvolti solo uomini, però nelle popolazioni esposte accidentalmente al tossico è stato notato un aumento del numero degli aborti.

Il primo caso riportato di accidentale formazione di TCDD per una incontrollata reazione esotermica è quello del 1949 alla Monsanto Chemical di Nitro, West Virginia, U.S. dove si produceva 2,4,5-T. Nel novembre del 1953 ne avvenne un altro alla Badische Anilin und Soda Fabrik (BASF) di Ludwigshagen, Federal Republic of Germany. Ci fu poi nel 1963 quello della Philips Duphar Company, Olanda, dove si produceva 2,4,5-T.

Nel 1966 in Francia, nei dintorni di Grenoble furono osservati 21 casi di cloroacne in una fabbrica di TCP.

Un ulteriore incidente avvenne nell'aprile del 1968 alla Coalite and Chemical Products a Bolsover, Derbyshire, U.K., dove ci fu una esplosione.

Infine nel luglio del 1976, la mancanza di sistemi di sicurezza, in seguito alla reazione incontrollata che aveva portato a formazione di TCDD all'Icmesa di Seveso (MI), ha avuto come conseguenza la contaminazione di una vasta area includente i territori di Seveso, Meda, Mesano Madero e Desio, ed i cui effetti sulla salute degli abitanti sono tuttora allo studio.

Una manifestazione, comunque accertata del tossico è la cloroacne, rilevata in modo particolare su alcuni bambini che al momento dell'incidente si trovavano in vicinanza dello stabilimento e che sono stati investiti direttamente dal tossico.

Un'esposizione accidentale alla TCDD a causa di erbicidi contaminati è avvenuta nel 1971 nel Missouri dove una pista di cavalli era stata irrorata con olii contaminati.

Dei ragazzini che giocavano sulla pista hanno riportato serie conseguenze come: epistassi, emorragie intestinali, lesioni della pelle.

Ma la maggior casistica riguardante effetti tossici della TCDD è

quella offerta dalla popolazione vietnamita sottoposta dal 1962 al 1970 a continua irrorazione con il famoso "Agente Arancio" (una miscela in parti uguali di 2,4-D e di 2,4,5-T contenente circa 30 mg/Kg di TCDD).

Esistono su tale avvenimento due rapporti:

- Il primo dell'AAAS (American Association for the Advancement of Science) fu redatto durante il periodo bellico ed è quindi abbastanza incompleto di dati a causa delle difficoltà di reperimento. In questo, gli autori, resosi conto della gravità della situazione sollecitano studi e ricerche nel più breve tempo possibile.
- Il secondo della National Academy of Science (NAS) si conclude col sospetto che anche il 2,4,5-T ed il 2,4-D siano pericolosi e propone quindi l'eliminazione dei clorofenoli dal mercato.

4) BIOACCUMULO

Gli studi di accumulazione in genere sono stati effettuati usando diossina marcata con C^{14} e ricercandola poi negli organismi sottoposti ad esperimento.

Isensee e Jones (1975) hanno condotto studi su ambienti acquatici trovando che l'equilibrio della concentrazione negli organismi viene raggiunto dopo circa 7-15 gg. (Isensee 1977), che la quantità accumulata è proporzionale a quella presente nell'ambiente ed è circa 10^3 - 10^4 volte.

In seguito ai loro studi hanno anche escluso la possibilità che la TCDD venga metabolizzata in tali condizioni.

Il capitano A. Young e Coll. (1976) hanno condotto studi simili sia su ambienti acquatici che terrestri.

In quest'ultimo caso il suolo veniva irrorato da TCDD e la stessa veniva poi cercata nel fegato di rettili, uccelli, insetti.

La conclusione era che il livello di concentrazione finale nell'organismo non superava quella del suolo.

Risultato discordante hanno ottenuto Commoner & Scott (1976) studiando la quantità di TCDD nel fegato di gatti selvatici vissuti in zona inquinata.

Essi hanno trovato nel 1973 540 ug/Kg di TCDD sia nei maschi che nelle femmine e nel 1974 1300 ug/Kg nei maschi e 860 ug/Kg nelle femmine, contro una concentrazione nel suolo di 340 ug/Kg.

Questi risultati comproverebbero un effetto di concentrazione negli organismi ben evidente.

Ci sono, infine, da menzionare gli approfonditi studi condotti da F. Matsumura e da H.J. Benezet su organismi acquatici, i cui risultati sono semplificati dalla seguente tabella:

TABELLA

Bioaccumulation of pesticides by aquatic invertebrates for model I (pesticides introduced directly into ambient water with the primary food organisms).

Test Organisma (primary food)	Pesticides	Original concentration in water, ppb	Final concentration found in test organisms, ppb	Concentration factor
Daphnia (algae)	Dioxin	32,4	1,592	49
	DDT	35,8	44,164	1234
	Zectran	22,2	1,969	89
Ostracod (algae)	Dioxin	32,4	7,069	218
	DDT	35,8	50,771	1418
	Zectran	22,2	7,265	327
Brine shrimp (yeast)	Dioxin	16,2	1,956	121
	DDT	17,9	12,336	689
	-BHC	14,7	2,688	183
	Zectran	11,1	155	14

Questi autori hanno anche condotto studi su vegetali al fine di verificare un eventuale assorbimento di TCDD da terreno inquinato per mezzo delle radici.

Gli studi condotti su piante di soia e d'avena porterebbero ad escludere questa possibilità (la contaminazione trovata era veramente minima) come pure di conseguenza una eventuale migrazione del tossico verso le foglie.

Ad identiche conclusioni è giunto Isensee il quale sostiene che la TCDD è tenacemente legata al suolo per cui non esistono possibilità

di migrazioni nella flora, così come risulta molto difficile una sua penetrazione nel terreno.

Anche un gruppo di ricercatori (1) dell'Usaf Academy del Colorado ha effettuato ricerche su vegetali cresciuti in terreni irrorati con quantità massicce di erbicidi militari.

Inizialmente gli studi sono stati condotti sulle sementi perchè intendeva verificare se il cibo ingerito dai roditori in quella zona fosse più o meno inquinato.

Con una rivelabilità di 1 ppt non è stata riscontrata TCDD in nessuno dei quattro campioni sottoposti ad analisi.

In seguito Young ed Hunter hanno condotto studi sulla rivegetazione di una zona dapprima spogliata con l'ausilio di mezzi meccanici e quindi irrorata centinaia di volte con fenossidi-erbicidi.

Nove mesi dopo l'ultima applicazione sono iniziati gli esami in cui interesse era rivolto verso due direzioni:

- 1) studio della percentuale di terreno che di anno in anno veniva ripopolata
- 2) studio delle varie specie che ricrescevano.

Si è subito notato una rapida invasione del terreno da parte di erbe e di dicotiledoni (soprattutto: *Panicum virgatum* e *Chrysopsis graminifolia*) le cui specie sono passate da 74 nel 1971, a 107 nel 1973, e a 123 nel 1976.

Pur mancando dati sullo stato della salute delle piante a distanza di tempo, in seguito agli studi summenzionati, sembrerebbe, che almeno la riproduzione non venga compromessa dal tossico presente nel suolo.

(1) Capitano A. Young, Maggiore C.E. Thalke, Colonnello L. Arnold, Capitano M.J. Cupello, Maggiore G. Cockerham.

BIBLIOGRAFIA : "tossicità e bioaccumulo."

- Testi consultati -
- Iarc Monographs on the evaluation of the carcinogenic risk of chemicals to man.
- Chlorodiossine - Rassegna bibliografica - Montedison, Divisione Ricerca e Sviluppo.
- Sapere Seveso n. 796/nov.dic. 1976.
- Environmental health criteria for tetrachlorodibenzo-p-dioxin - Organisation Mondiale de la Santé.
- Fate of 2,3,7,8-tetrachlorodibenzo-p-dioxin in the environment: summary and decontamination recommendations - Department of Chemistry and biological sciences, USAF Academy, Colorado 80840 X/1976.
- Toxicological studies on TCDD: comparison of laboratory findings and records of the Seveso case - Istituto di Ricerche Farmacologiche Mario Negri.
- Bioaccumulation of TCDD - Allen R. Isensee, Plout Physiologist, Bldg 050, Range 4, Bare - West, Agricultural Research Service, U.S. Department Agriculture, Beltsville, Maryland 20705.
- Articoli originali sull'argomento: -
- Allen, J.R., Barsotti, D.A. & Van Miller, J.P. (1977) Reproductive dysfunction in nonhuman primates exposed to dioxins. Toxicol appl. Pharmacol. (in press).
- Adams, E.M., Irish, D.D., Spencer, H.C. Rowe, V.K. (1941). The Response of Rabbit Skin to Compounds Reported to Have Caused Acneform Dermatitis. Ind. Med. 2, 1-4.
- Agricultural Research Service, Report on Control of water pollution from cropland, U.S. Department of Agriculture, Document A S-H-5-1 (Federal Center Building No 1 Hyattsville, Maryland, 1975).

-
- Air Force Armament Laboratory, Report on Studies of the ecological impact of repetitive aerial application of herbicides on the ecosystem of test area C-32A, Eglin AFB, Florida, Document AFATL-TR-75-142 (U.S. Eglin Air Force Base, Florida 1975).
 - Allen, J.R. (Manuscript - To be published). Morbidity and Mortality in Primates resulting from picogram doses of 2,3,7,8-tetrachlorodibenzo-p-dioxin.
 - Allen, J.R. and Lalich, J.J. (1962) Response of Chickens to Prolonged Feeding of crude "Toxic Fat". Proc. Soc. Exp. Biol. Med., 109, 48-51.
 - Allen, J.R., Van Miller, J.P. and Norback, D.H. (1975). Tissue distribution, Excretion and biological effects of (14C)tetrachlorodibenzo-p-dioxin in Rats. Food Cosmet.Toxicol., 13, 501-5.
 - Baughman, R.W. & Meselson, M. (1973b). An analytical method for detecting TCDD (dioxin): levels of TCDD in samples from Vietnam. Environm. Hlth Perspect., 2, 27-35.
 - Beale, M.G., Shearer, A.T., Karl, M.M., and Robson, A.M. (1977). Long-term effects of dioxin Exposure. Lancet, I, 748.
 - Beatty, P.W. Neal, R.A. (1976) Induction of DI-disphorase activity of rat liver by 2,3,7,8-tetrachlorodibenzo-p-dioxin. Toxicol. appl. Pharmacol., 37, 189.
 - Becker, D. (1973) The effect of folate overdose and of 2,3,7,8-tetrachlorodibenzo-p-dioxin (TCDD) on kidney and liver respectively of rat and mouse embryos. Teratology, 8, 215.
 - Berry, D.L., Zachariah, P.K., Namkung, M.J. & Juchau, M.R. (1976). Transplacental induction of carcinogen-hydroxylating systems with 2,3,7,8-tetrachlorodibenzo-p-dioxin. Toxicol. appl. Pharmacol., 36 569-584.
 - Bert, G., Manacorda, P.M. & Terracini, B. (1976) I controlli sanitari: la sanità incontrollata. Sapere, 796, 50-60.
 - Bleiberg, J., Wallen, M., Brodtkin, R. & Applebaum, I.L. (1964) Industrially acquired porphyria. Arch. Dermatol. 89, 793-797.
 - Braun, W. (1970). Die Chlorakne. Ther. Umsch., 27, 541-6.
 - Buu-Hoi, N.P., Hien, D.P., Saint Ruf, G. & Servoin-Sidoine, J. (1971)

- Propriétés cancéromimétiques de la tétrachloro-2,3,7,8-dibenzo-p-dioxine. C.R. Acad. Sci. (Paris), 272, 1447-1450.
- Buu-Hoi, N.P., Hien, D.P., Saint Ruf, G. and Servoin-Sidoine, J. (1971). Tetrachlorodibenzodioxin - Intimations of carcinogenicity? C.R. Hebd. Seanc. Acad. Sci., Paris, 272, 1447.
 - Buu-Hoi, N.P., Chanh, P.-H., Sesqué, G., Azum-Gelade, M.C. & Saint Ruf, G. (1972b) Organs as targets of 'dioxin' (2,3,7,8-tetrachloro dibenzo-p-dioxin) intoxication. Naturwissenschaften, 59, 174-175.
 - Buu-Hoi, N.P., Chanh, P.-H., Sesqué, G., Azum-Gelade, M.C., & Saint Ruf, G. (1972c) Enzymatic functions as targets of the toxicity of 'dioxin' (2,3,7,8-tetrachlorodibenzo-p-dioxin). Naturwissenschaften 59, 173-174.
 - Carter, C.D., Kimbrough, R.D., Liddle, J.A., Cline, R.E., Zack, M. M., Jr, Barthel, W.F., Koehler, R.E. & Phillips, P.E. (1975). Tetra chlorodibenzo-dioxin: an accidental poisoning episode in horse arenas. Science, 188, 738-740.
 - Chhabra, R.S., Tredger, J.M., Philpot, R.M. & Fouts, J.R. (1974) Selection of inducers: an important factor in characterizing genetic differences to induction of aryl hydrocarbon hydroxylase in strains of mice. Life Sci., 15, 123-130.
 - Chhabra, R.S., Tredger, J.M., Philpot, R.M. & Fouts, J.R. (1976) Relation-ship between induction of aryl hydrocarbon hydroxylase and de novo synthesis of cytochrome P-448 (P₁-450) in mice. Chem. Biol. Interact., 15, 21-31.
 - Committee on the Effects of Herbicides in Vietnam (1974). The effects of herbicides in South Vietnam, Part A., Summary and conclusions, Washington DC, National Academy of Sciences.
 - Commoner, B. & Scott, R.E. (1976a) Accidental Contamination of soil with Dioxin in Missouri: Effects and countermeasures, Washington University, Saint Louis, Missouri, Center for the Biology of Natural Systems.
 - Commoner, B. & Scott, R.E. (1976b) US Air Force Studies on the Stability and Ecological Effects of TCDD (Dioxin): An evaluation relative to the accidental dissemination of TCDD at Seveso, Italy, Washington University, Saint Louis, Missouri, Center for the Biology of natural Systems.

- Courtney, K.D. & Moore, J.A. (1971) Teratology studies with 2,4,5-trichlorophenoxyacetic acid and 2,3,7,8-tetrachlorodibenzo-p-dioxin Toxicol. applic. Pharmacol. 20, 396-403.
- Crow, K.D. (1970). Chloracne. A Critical Review Including a comparison of two Series of cases of acne from chlornaphthalene and Pitch Fumes. Trans. St. Johns Hosp. Dermatol. Soc., 56, 79-99.
- Cutting, R.T., Phuoc, T.H., Ballo, J.M., Benenson, M.W., and Evans, C.H. (1970). Congenital malformations Hydatidiform Moles and Stillbirths in the Republic of Vietnam 1960-1969, December, 1970.
- Czeizel, E. & Kiraly, J. (1976) Chromosome examinations in workers producing klorinol (R) and Buvinol (R), In: Banki, L., ed., The Development of a Pesticides as a complex Scientific Task, Budapest, Medicina, pp. 239-256.
- Dugois, P. & Colomb, L. (1956) Acné chlorique au 2,4,5-trichlorophénol. Bull. Soc. franç. Derm. Syph., 63, 262-263.
- Dugois, P. & Colomb, L. (1957) Remarques sur l'acné chlorique (à propos d'une éclosion de cas provoques par la préparation du 2,4,5 trichlorophénol). J. Méd. Lyon, 38, 899-903.
- Dugois, P., Maréchal, J. & Colomb, L. (1958) Acné chlorique au 2,4, 5-trichlorophénol. Arch. Mal. prof. 19, 626-627
- Dugois, P., Amblard, P.; Aimard, M. & Deshors, G. (1968) Acné chlorique collective et accidentelle d'un type nouveau. Bull. Soc. franç. Derm. Syph. 75, 260-261.
- Duverne, J., Thivolet, J. and Berard, J. (1964). Acné chlorique profuse avec épanchement pleural recidivant chez un sujet a reactions tuberculiniques negatives. Bull. Soc. Fran. Dermatol. Syphil. 71, 649-52.
- Fara, G.M. (1977). Introductory report on the epidemiological Aspects. In: proceedings of the expert meeting on the problems raised by TCDD pollution, Milan, 30 September and 1 October, 1976, pp.39-46
- Firestone, D. (1977) The 2,3,7,8-tetrachlorodibenzo-para-dioxin problem: a review. In: Ramel, C., ed., Chlorinated Phenoxy Acids and their Dioxins: Mode of action, Health risks and environmental effects Ecol. Bull. (Stockholm), 27 (in press).
- Firestone, D. (1973) Etiology of chick edema disease. Environm.Hlth Perspect., 5, 59-66.

-
- Flick, D.F., Firestone, D., and Higginbotham, G.R. (1972). Studies of the chick Edema Disease. 9. Response of chicks fed or singly administered synthetic Edema-producing Compounds. *Poultry Sci.*
 - Fowler, B.A., Lucier, G.W., Brown, H.W. & MacDaniel, O.S. (1973) Ultrastructural changes in rat liver cells following a single oral dose of TCDD. *Environm. Hlth Perspect.*, 5, 141-148.
 - Fowler, B.A., Hook, G.E.R. & Lucier, G.W. (1975) Tetrachlorodibenzo-p-dioxin induction of renal microsomal enzyme systems. *Toxicol. appl. Pharmacol.*, 33, 176-177.
 - Fries, G.F. & Marrow, G.S. (1975) Retention and excretion of 2,3,7,8-tetrachlorodibenzo-p-dioxin by rats. *J. agric. Fd Chem.*, 23, 265-269.
 - Gilman, H. & Dietrich, J.J. (1957) Halogen derivatives of dibenzo-p-dioxin. *J. Amer. chem. Soc.*, 79, 1439-1441.
 - Goldmann, P.J. (1972) Schwerste akute Chlorakne durch Trichlorphenol-Zersetzungsprodukte. *Arbeitsmed. Sozialmed. Arbeitshyg.*, 7, 12-18.
 - Goldmann, P.J. (1973) Schwerste akute Chlorakne, eine Massenintoxikation durch 2,3,6,7-tetrachlordibenzodioxin. *Der Hautarzt*, 24, 149-152.
 - Goldstein, J.A., Hickman, P., Bergman, H. & Vos, J.G. (1973) Hepatic porphyria induced by 2,3,7,8-tetrachlorodibenzo-p-dioxin in the mouse. *Res. Commun. chem. Path. Pharmacol.*, 6, 919-928.
 - Green, S. (1977) Cytogenetic effect of 2,3,7,8-tetrachlorodibenzo-p-dioxin on rat bone marrow cells. *FDA By-Lines*, Washington DC, Food and Drug Administration (in press).
 - Green, S. & Moreland, F.S. (1975) Cytogenetic evaluation of several dioxins in the rat. *Toxicol. appl. Pharmacol.*, 33, 161.
 - Greig, J.B. (1972) Effect of 2,3,7,8-tetrachlorodibenzo-1,4-dioxin on drug metabolism in the rat. *Biochem. Pharmacol.*, 21, 3196-3198.

- Greig, J.B. & De Matteis, F. (1973) Effects of 2,3,7,8-tetrachloro dibenzo-p-dioxin on drug metabolism and hepatic microsomes of rats and mice. *Environm. Hlth Perspect.*, 2, 211-219.
- Greig, J.B., Jones, G., Butler, W.H. & Barnes, J.M. (1973) Toxic effects of 2,3,7,8-tetrachlorodibenzo-p-dioxin. *Fd Cosmet. Toxicol.* 11, 585-595.
- Gupta, B.N., Vos, J.G., Moore, J.A., Zinkl, J.G. & Bullock, B.C. (1973) Pathologic effects of 2,3,7,8-tetrachlorodibenzo-p-dioxin in laboratory animals. *Environm. Hlth Perspect.*, 2, 125-140.
- Harris, M.W., Moore, J.A., Vos, J.G. & Gupta, B.N. (1973) General biological effects of TCDD in laboratory animals. *Environm. Hlth Perspect.*, 2, 101-109.
- Hay, A. (1976) Toxic cloud over Seveso. *Nature (Lond.)*, 262, 636-638.
- Helling, O.S., Isensee, A.R., Woolson, E.A., Ensor, P.D.J., Jones, G.E., Plimmer, J.R. & Kearney, P.C. (1973) Chlorodioxins in pesticides, soils, and plants. *J. environm. Qual.*, 2, 171-178.
- Herxheimer, K. (1899). *Über Chloracne*. *Munch. Med. Wochenschr.*, 46, 278.
- Hofmann, H.T. (1957) Neuere Erfahrungen mit hoch-toxischen Chlorkohlenwasserstoffen. *Naunyn-Schmiedeberg's Arch. exp. Path. Pharmacol.* 232, 228-230.
- Hofmann, M.F. & Meneghini, C.L. (1962) A proposito delle follicolosi da idrocarburi clorosostituiti (acne clorica). *G. Ital. Derm.* 103 427-450.
- Hook, G.E.R., Haseman, J.K. & Lucier, G.W. (1975a) Induction and suppression of hepatic and extrahepatic microsomal foreign-compound-metabolizing enzyme systems by 2,3,7,8-tetrachlorodibenzo-p-dioxin. *Chem. Biol. Interact.*, 10, 199-214.
- Hook, G.E.R., Orton, T.C., Moore, J.A. & Lucier, G.W. (1975b) 2,3,7,8-tetrachlorodibenzo-p-dioxin induced changes in the hydroxylation of biphenyl by rat liver microsomes. *Biochem. Pharmacol.*, 24, 335-340
- Hussain, S., Ehrenberg, L., Löfroth, G. & Gejvall, T. (1972) Mutagenic effects of TCDD on bacterial systems. *Ambio*, 1, 32-33.

-
- Isensee, A.R. (1977) Bioaccumulation of 2,3,7,8-tetrachlorodibenzo-p-dioxin. In: Ramel, C., ed., Chlorinated Phenoxy Acids and their Dioxins: Mode of Action, Health Risks and Environmental Effects. Ecol. Bull. (Stockholm), 27 (in press).
 - Isensee, A.R. & Jones, G.E. (1975) Distribution of 2,3,7,8-tetrachlorodibenzo-p-dioxin (TCDD) in aquatic model ecosystem. Environm. Sci. Technol., 9, 668-672.
 - Jackson, W.F. (1972) Regulation of mitosis. III. Cytological effects of 2,4,5-trichlorophenoxyacetic acid and of dioxin contaminants in 2,4,5-T formulations. J. cell. Sci., 10, 15-25
 - Jensen, N.E. & Walker, A.E. (1972) Chloracne: three cases. Proc.roy Soc. Med., 65, 687-688.
 - Jensen, N.E. - Transaction of St. John's Hospital Dermatological Society, 58, 172.
 - Jirasek, L., Kalensky, J. & Kubeck (1973) Acne chlorina and porphyria cutanea tarda during the manufacture of herbicides. Cs. Dermatol. 48, 306-317.
 - Jirasek, L., Kalensky, J., Kubeck, K., Pazderova, J. & Lukas, E., (1974) Acne chlorina, porphyria cutanea tarda and other manifestations of general intoxication during the manufacture of herbicides. II. Cs. Dermatol., 49, 145-157.
 - Jones, G. & Butler, W.H. (1974) A morphological study of the liver lesion induced by 2,3,7,8-tetrachlorodibenzo-p-dioxin (dioxin) in rats. J. Pathol., 112, 93-97.
 - Jones, G. (1975) A histochemical study of the liver lesion induced by 2,3,7,8-tetrachlorodibenzo-p-dioxin (dioxin) in rats. J. Pathol. 116, 101-105.
 - Kearney, P.C., Woolson, E.A. & Ellington C.P., Jr (1972) Persistence and metabolism of chlorodioxins in soils. Environm. Sci. Technol., 6 1017-1019.
 - Khera, K.S. & Ruddick, J.A. (1973) Polychlorodibenzo-p-dioxins: perinatal effects and the dominant lethal test in Wistar rats. Advanc. Chem. Ser., 120, 70-84.
 - Kimbrough, R.D. (1974) The toxicity of polychlorinated polycyclic compounds and related chemicals. Crit. Rev. Toxicol., 2, 445-498.

- Kimbrough, R.D., Carter, C.D., Liddle, J.A., Cline, R.E. & Phillips, P.E. (1977) Epidemiology and pathology of a tetrachlorodibenzodioxin poisoning episode. *Arch. environm. Hlth.*, 32, 77-86.
- Kimmig, J. & Schulz, K.H. (1957) Berufliche Akne (sog. Chlorakne) durch chlorierte aromatische zyklische Ather. *Dermatologia*, 115, 540-546.
- King, M.E., Shefner, A.M. & Bates, R.B., (1973) Carcinogenesis bioassay of chlorinated dibenzodioxins and related chemicals. *Environm. Hlth Perspect.*, 5, 163-170.
- Kociba, R.J., Keeler, P.A., Park, C.N. & Gehring, P.J. (1976) 2,3,7,8-tetrachlorodibenzo-p-dioxin (TCDD): results of a 13-week oral toxicity study in rats. *Toxicol. appl. Pharmacol.*, 35, 553-574.
- Kouri, R.E. (1976) Relationship between levels of aryl hydrocarbon hydroxylase activity and susceptibility to 3-methylcholanthrene and benzo (a)-pyrene induced cancers in inbred strains of mice. In: Freudenthal, R.I. & Jones, P.W., eds, *Polynuclear Aromatic Hydrocarbons: Chemistry, Metabolism and Carcinogenesis*, Vol. 1, New York Raven Press, pp. 139-151.
- Kouri, R.E. & Nebert, D.W. (1977) Genetic regulation of susceptibility to polycyclic hydrocarbon-induced tumors in the mouse. In: *Proceedings of a Symposium on Origins of Human Cancer*, Cold Spring Harbour, 1976 (in press).
- Kouri, R.E., Ratrie, H., III, Atlas, S.A., Niwa, A. & Nebert, D.W. (1974) Aryl hydrocarbon hydroxylase induction in human lymphocyte cultures by 2,3,7,8-tetrachlorodibenzo-p-dioxin. *Life Sci.*, 15, 1585-1595.
- Lucier, G.W., McDaniel, O.S., Hook, G.E.R., Fowler, B.A., Sonawane, B.R. & Faeder, E. (1973) TCDD-induced changes in rat liver microsomal enzymes. *Environm. Hlth Perspect.*, 5, 199-209.
- Lucier, G.W., McDaniel, O.S. & Hook, G.E.R. (1975a) Nature of the enhancement of hepatic uridine diphosphate glucuronyltransferase activity by 2,3,7,8-tetrachlorodibenzo-p-dioxin in rats. *Biochem. Pharmacol.*, 24, 325-334.
- Lucier, G.W., Sonawane, B.R., McDaniel, O.S. & Hook, G.E.R. (1975b) Postnatal stimulation of hepatic microsomal enzymes following administration of TCDD to pregnant rats. *Chem. biol. Interact.*, 11 15-26.

- Matsumura, F. & Benezet, H.J. (1973) Studies on the bioaccumulation and microbial degradation of 2,3,7,8-tetrachlorodibenzo-p-dioxin. *Environm. Hlth Perspect.*, 5, 253-258.
- May, G. (1973) Chloracne from the accidental production of tetrachlorodibenzo-dioxin. *Brit. J. industr. Med.*, 30, 276-283.
- McCune, E.L., Savage, J.E. and O'Dell, B.L. (1962). Hydropericardium and Ascites in Chicks Fed a Chlorinated Hydrocarbon. *Poultry Sci.*, 41, 295.
- Miller, R.A., Norris, L.A., and Hawkes, C.L. (1973). Toxicity of 2,3,7,8-tetrachlorodibenzo-p-dioxin (TCDD) in Aquatic Organism. *Environm. Health Perspect.*, Exp. Issue 5, 177-86.
- Moore, J.A. (1977) Toxicity of 2,3,7,8-tetrachlorodibenzo-p-dioxin In: Ramel, C., ed., Chlorinated Phenoxy Acids and their Dioxins: Mode of action, Health Risks and Environmental Effects. *Ecol. Bull.* (Stockholm), 27 (in press).
- Moore, J.A., Gupta, B.N., Zinkl, J.G. & Vos, J.G. (1973) Postnatal effects of maternal exposure to 2,3,7,8-tetrachlorodibenzo-p-dioxin (TCDD). *Environm. Hlth Perspect.*, 5, 81-85.
- Neubert, D.W., Robinson, J.R., Niwa, A., Kumaki, K. & Poland, A.P. (1975) Genetic expression of aryl hydrocarbon hydroxylase activity in the mouse. *J. cell. Physiol.*, 85, 393-414.
- Neubert, D. (1976) Some remarks to the toxicity of polychlorinated dibenzo-dioxins. In: proceedings of the Congress of the European Teratology Society, Gaspiano, 1976 (in press).
- Neubert, D. & Dillmann, I. (1972) Embryotoxic effects in mice treated with 2,4,5-trichlorophenoxyacetic acid and 2,3,7,8-tetrachlorodibenzo-p-dioxin. *Naunyn-Schmiedeberg's Arch. exp. Path. Pharmacol.*, 272, 243-264.
- Neubert, D., Zenz, P., Rothenwallner, A. & Merker, H.J. (1973). A Survey of the embryotoxic effects of TCDD in mammalian species. *Environm. Hlth Perspect.*, 5, 67-79.
- Niwa, A., Kumaki, K., Neubert, D.W. & Poland, A. (1975a). Genetic expression of aryl hydrocarbon hydroxylase activity in the mouse. *Arch. Biochem. Biophys.*, 166, 559-564.

-
- Norback, D.H. & Allen, J.R. (1973) Biological responses of the nonhuman primate, chicken and rat to chlorinated dibenzo-p-dioxin ingestion. *Environm. Hlth Perspect.*, 2, 233-240.
 - Norris, L.A. and Miller, R.A. (1974). The toxicity of 2,3,7,8-tetrachlorodibenzo-p-dioxin (TCDD) in Guppies (*Poecilia reticulatus* Peters). *Bull. Environm. Contam. Toxicol.*, 12, 76-80.
 - Oliver, R.M. (1975) Toxic effects of 2,3,7,8-tetrachlorodibenzo 1,4-dioxin in laboratory workers. *Brit. J. industr. Med.*, 32, 49-52.
 - Pfeiffer, C.D. (1976) Determination of chlorinated dibenzo-p-dioxin in pentachlorophenol by liquid chromatography. *J. chromat. Sci.*, 14, 386-391.
 - Piper, W.N., Rose, J.Q. & Gehring, P.J. (1973a) Excretion and tissue distribution of 2,3,7,8-tetrachlorodibenzo-p-dioxin in the rat. *Environm. Hlth Perspect.*, 2, 241-244.
 - Piper, W.N., Rose, J.Q. & Gehring, P.J. (1973b) Excretion and tissue distribution of 2,3,7,8-tetrachlorodibenzo-p-dioxin in the rat. *Advanc. Chem. Ser.*, 120, 85-91.
 - Poland, A. & Glover, E. (1973a) Studies on the mechanism of toxicity of the chlorinated dibenzo-p-dioxins. *Environm. Hlth Perspect.*, 2, 245-251.
 - Poland, A. & Glover, E. (1973b) Chlorinated dibenzo-p-dioxins: potent inducers of o-aminolevulinic acid synthetase and aryl hydrocarbon hydroxylase. II. A study of the structure-activity relation ship. *Mol. Pharmacol.*, 9, 736-747.
 - Poland, A. & Glover, E. (1973c) 2,3,7,8-tetrachlorodibenzo-p-dioxin: a potent inducer of o-aminolevulinic acid synthetase. *Science*, 179, 476-477.
 - Poland, A. & Glover, E. (1974) Comparison of 2,3,7,8-tetrachlorodibenzo-p-dioxin, a potent inducer of aryl hydrocarbon hydroxylase, with 3-methyl-cholanthrene. *Mol. Pharmacol.*, 10, 349-359
 - Poland, A.P., Smith, D., Metter, G. & Possick, P. (1971) A health survey of workers in a 2,4-D and 2,4,5-T plant with special attention to chloracne, porphyria cutanea tarda, and psychologic parameters. *Arch. environm. Hlth*, 22, 316-327.

- Poland, A.P., Glover, E., Robinson, J.R. & Nebert, D.W. (1974) Genetic expression of aryl hydrocarbon hydroxylase activity. Induction of mono-oxygenase activities and cytochrome P₁-450 formation by 2,3,7,8-tetrachlorodibenzo-p-dioxin in mice genetically 'non-responsive' to other aromatic hydrocarbons. *J. biol. Chem.*, 249, 5599-5606.
- Poland, A.P., Glover, E. & Kende, A.S. (1976) Stereospecific, high affinity binding of 2,3,7,8-tetrachlorodibenzo-p-dioxin by hepatic cytosol. *J. biol. Chem.*, 251, 4936-4946.
- Rawls, R.L. & O'Sullivan, D.A. (1976) Italy seeks answers following toxic release. *Chem. Eng. News*, 54, 27-28, 33, 35.
- Rose, J.Q., Ramsey, J.C., Wentzler, T.H., Hummel, R.A. & Gehring, P. J. (1976) The fate of 2,3,7,8-tetrachlorodibenzo-p-dioxin following single and repeated oral doses to the rat. *Toxicol. appl. Pharmacol.* 36, 209-226.
- Rowe, V.K., Norris, J.M., Sparschu, G.L., Schwetz, B.A. and Gehring P.J., (1962). Toxicology of Chlorinated dibenzo-p-dioxins. Presented at the 162nd ACS National Meeting, Washington, D.C. September, 1971, Abstract 86.
- Sanger, V.L., Scott, L., Hamdy, A., Gale C. and Poundsen, W.D. (1958) Alimentary Toxemia in Chickens. *J. Amer. Vet. Med. Assoc.*, 133, 172-176.
- Schulz, K.H. (1957) Klinische und experimentelle Untersuchungen zur Aetiologie der Chlorakne. *Arch. Klin. exp. Dermatol.*, 206, 589-596.
- Schulz, K.H. (1968) Zur Klinik und Aetiologie der Chlorakne. *Arbeitsmed. Sozialmed. Arbeitshyg.*, 3, 25-29.
- Schwetz, B.A., Norris, J.M., Sparschu, G.L., Rowe, V.K., Gehring, P. J., Emerson, J.L. & Gerbig, C.G. (1973) Toxicity of chlorinated dibenzo-p-dioxins. *Environm. Hlth Perspect.*, 5, 87-99.
- Seiler, J.P. (1973) A survey on the mutagenicity of various pesticides. *Experimentia*, 29, 622-623.
- Shapley, D. (1973). Herbicides: AAAS Study finds dioxin in Vietnamese Fish. *Science*, 180, 285-6.
- Smith, F.A., Schwetz, B.A. & Nitschke, K.D. (1976) Teratogenicity of 2,3,7,8-tetrachlorodibenzo-p-dioxin in CF-1 mice. *Toxicol. appl. Pharmacol.*, 38, 517-523.

- Sparschu, G.L., Dunn, F.L. & Rowe, V.K. (1970) Teratogenic study of 2,3,7,8-tetrachlorodibenzo-p-dioxin in the rat. *Toxicol.appl. Pharmacol.*, 17, 317.
- Sparschu, G.L., Dunn, F.L. & Rowe, V.K. (1971) Study of the teratogenicity of 2,3,7,8-tetrachlorodibenzo-p-dioxin in the rat. *Fd Cosmet. Toxicol.*, 9, 405-412.
- Thigpen, J.E., Faith, R.E., McConnel, E.E. & Moore, J.A. (1975) Increased susceptibility to bacterial infection as a sequela of exposure to 2,3,7,8-tetrachlorodibenzo-p-dioxin. *Infect. Immun.* 12, 1319-1324.
- Tomita, M. & Watanabe, W. (1951) Antibacterial activity of some organic compounds in vitro. II. Antibacterial activity of dibenzo-p-dioxin, phenoxathiin, and 1,4-benzodioxan derivatives on *Mycobacterium tuberculosis*, *Staphylococcus aureus*, and *Escherichia coli*. *J. pharm. Soc. Japan*, 71, 1204-1206.
- Ton That, T. (1977) Pathologie humaine et animale de la dioxine. *Rev. Med. (Paris)* (in press).
- Ton That, T., Tran Thi, A., Nguyen Dang, T., Pham Hoang, P., Nguyen Nhu, B., Ton That, B., Hoang Van, S. & Do Kim, S. (1973) Le cancer primaire du foie au Viêt-nam. *Chirurgie*, 99, 427-436.
- Toth, K., Sugar, J., Somfai-Relle, S. & Bence, J. (1977) Carcinogenic bioassay of the herbicide, 2,4,5-trichlorophenoxy-ethanol (TCPE) with different 2,3,7,8-tetrachlorodibenzo-p-dioxin (dioxin) content in Swiss mice. In: *International Conference on Ecological Perspectives on Carcinogens and Cancer Control, Cremona, 1976, Basel, Karger AG* (in press).
- Van Miller, J.P. & Allen, J.R. (1977) Chronic toxicity of 2,3,7,8-tetrachlorodibenzo-p-dioxin in rats. *Fed. Proc.*, 36, 396.
- Van Miller, J.P., Marlar, R.J. & Allen, J.R. (1976) Tissue distribution and excretion of tritiated tetrachlorodibenzo-p-dioxin in non-human primates and rats. *Fd Cosmet. Toxicol.*, 14, 31-34
- Vinopal, J.H. & Casida, J.E. (1973) Metabolic stability of 2,3,7,8-tetrachlorodibenzo-p-dioxin in mammalian liver microsomal systems and in living mice. *Arch. environm. Contam. Toxicol.*, 1, 122-132.

-
- Vos, J.G., Moore, J.A. & Zinkl, J.G. (1973) Effect of 2,3,7,8-tetrachlorodibenzo-p-dioxin on the immune system of laboratory animals. *Environm. Hlth. Perspect.*, 5, 149-162.
 - Vos, J.G., Moore, J.A. & Zinkl, J.G. (1974) Toxicity of 2,3,7,8-tetrachlorodibenzo-p-dioxin (TCDD) in C57Bl/6 mice. *Toxicol.appl Pharmacol.*, 29, 229-241.
 - Weissberg, J.B. & Zinkl, J.G. (1973) Effects of 2,3,7,8-tetrachlorodibenzo-p-dioxin upon hemostasis and hematologic function in the rat. *Environm. Hlth Perspect.*, 5, 119-123.
 - Woods, J.S. (1973) Studies of the effects of 2,3,7,8-tetrachloro dibenzo-p-dioxin on mammalian hepatic o-aminolevulinic acid synthetase. *Environm. Hlth. Perspect.*, 5, 221-225.
 - Zedda, S. (1977) La lezione della chloracne. In: Cerruti, G. et al., eds., *Icmesa, Una rapina di saluti, di lavoro e di territorio*, Milan, Mazzotta, pp. 17-43.
 - Zinkl, J.G., Vos, J.G., Moore, J.A. & Gupta, B.N. (1973) Hematologic and clinical chemistry effects of 2,3,7,8-tetrachlorodibenzo-p-dioxin in laboratory animals. *Environm. Hlth Perspect.*, 5, 111-118.

5) DEGRADAZIONE

Il fatto che la TCDD possa essere contenuta in erbicidi come contaminante ha suscitato notevoli problemi sanitari negli ultimi sette anni.

Più di 40 milioni di Kg del defoliante Agente Orange contenente circa 47 ppm di TCDD è stato sparso in Vietnam ed anche un notevole numero di pesticidi comunemente usati negli Stati Uniti è stato trovato contaminato.

Questo fatto ha quindi reso necessario intensificare gli studi sulla possibile degradazione della 2,3,7,8-TCDD.

Una delle prime osservazioni fatte è stata che pur essendo la diossina una sostanza estremamente stabile dal punto di vista chimico e pressocchè insolubile in acqua (quindi difficilmente dilavabile), la quantità riscontrata nei terreni sottoposti a ripetute irrorazioni era inferiore a quella che ci si sarebbe dovuto aspettare.

Si è quindi pensato che la TCDD potesse degradarsi in due modi: o per azione della luce del sole o per opera di microorganismi presenti nel terreno.

Un gran numero di studi sono stati condotti sulla possibile reazione fotochimica di decomposizione.

E' stato provato sperimentalmente in laboratorio (Crosby e S. Wong) ad irraggiare della TCDD pura su vetri d'orologio, della TCDD in soluzione con solventi organici, della TCDD sparsa su foglie di Hevea Brasiliensis e su del terreno.

E' stato notato che la dechlorurazione (1) è lentissima quando la TCDD è pura, mentre diventa veloce in presenza di solvente donatore d'idrogeno.

Sulle foglie la degradazione è avvenuta più velocemente che sulle lastre di vetro, mentre sul terreno è stata lenta a causa probabilmente dell'ombreggiamento dovuto all'irregolare deposizione delle particelle.

E' stato quindi concluso che sono 3 le condizioni necessarie perchè avvenga la degradazione:

- 1) risoluzione della TCDD in un film trasparente alla lunghezza d'onda necessaria per l'irraggiamento,
- 2) solvente donatore di idrogeno (esempio: metanolo)
- 3) luce ultravioletta.

Il primo è degno di particolare attenzione perchè la TCDD non è mai allo stato puro, ma in presenza di altre sostanze che potrebbero assorbire alla lunghezza d'onda usata, togliendo efficacia al metodo. In seguito a queste considerazioni ricercatori del CNR-Italiano hanno irraggiato con lampade U.V. di intensità circa 20 uW/cm² pareti di case contaminate a Seveso su cui era stata nebulizzata una miscela di oleato di etile-xilene nel rapporto 1:2 a 22°C.

In tali condizioni è stata notata una riduzione media della TCDD presente pari all'82%.

Gli stessi ricercatori hanno effettuato prove di decomposizione con luce solare su terreni della zona "A" di Seveso, trattati con una soluzione di oleato d'etile-xilene (1:1).

E' stata notata una diminuzione media dopo 5 giorni di esposizione pari al 79% per il primo centimetro, al 63% fino a 2 centimetri, al 55% fino a 3 centimetri.

L'altro possibile metodo di decomposizione della TCDD a cui si è già accennato è la biodegradazione.

Studi su questo argomento sono stati svolti da P.C.Kearny, E.A.Woolson, A.R. Isensee, C.S.Helling i quali hanno analizzato sabbie di La

Keland che aveva ricevuto approssimativamente una libbra di 2,4,5-T per acre in un arco di 7 anni.

Con un limite di sensibilità fino a 1 ppb non è stata riscontrata TCDD fino a 6 piedi di profondità.

Successivamente essi hanno potuto concludere che la biodegradazione è tale da dimezzare nell'arco di un anno la quantità del tossico presente in concentrazioni ragionevoli nel terreno.

Studi analoghi sono stati eseguiti dal Department of Chemistry and Biological Sciences dell'USAF Academy del Colorado.

I ricercatori nell'arco di un anno hanno effettuato prelievi di terreno preventivamente irrorato con erbicidi contaminati in Florida, Kansas e Utah andando poi a determinare la quantità di TCDD ancora presente nel suolo.

I risultati sono riassunti nelle seguenti tabelle :

TABELLA 1

Concentrations of herbicide orange and TCDD in plots originally treated with 4,480 kg/Ha, Garden city, Kansas, at various sampling dates after application. (TCDD in parts per trillion).-

Days after application	Total Herbicide ^a (ppm)	TCDD ^a (ppm x 10 ⁻⁶)
8	1,950	-- ^b
77	1,070	225
189	490	-- ^b
362	210	-- ^b
600	40	-- ^b
659	< 1	42

^a Composite sampling from replicated plots, 0-15 cm increment

^b Not determined.

TABELLA 2

Concentrations of herbicide orange and TCDD in plots originally treated with 4,480 Kg/Ha, AFLC test range complex, Utah, at various sampling dates after application. (TCDD in parts per billion).

Days after application	Total Herbicide ^a (ppm)	TCDD (ppm x 10 ⁻²)
282	8,490	15,0
637	4,000	7,3
780	2,260	5,6
1,000	2,370	3,2
1,150	1,150	2,5

^a Composite sample from replicated plots, 0-15 cm increment.

TABELLA 3

Concentrations of Herbicide orange and TCDD in plots originally treated at 4,480 Kg/Ha, eglin AFB, Florida, at various sampling dates after application.

Days after application	Total Herbicide ^a (ppm)	TCDD ^a (ppm x 10 ⁻⁶) ^c
5	4,897	375
414	1,866	250
513	824	75
707	508	46
834	438	-- ^b
1,293	< 10	-- ^b

^a Composite sample from the plot containing only herbicide (i.e., no lime, organic matter, or fertilizer added). Sample from the 0-15 cm increment.

^b Analysis not completed.

^c TCDD in parts per trillion.

Si nota come la TCDD si sia degradata molto velocemente in Kansas, meno velocemente in Florida e molto lentamente nell'Utah.

Questa differenza è dovuta essenzialmente alle diverse caratteristiche climatiche ed ambientali delle regioni utilizzate per lo studio. Vi sono infine altre due proposte per una eventuale decontaminazione: l'inceneritore e la clorinolisi.

L'INCENERITORE è stato stimato come uno dei metodi più sicuri per la completa distruzione della TCDD.

La temperatura proposta da Kennedy e Stojanovic (Mississippi Agricultural and Forestry Experiment station) è di circa 800-1000°, quindi in buon accordo con quella di 800° pubblicata da Langer e Coll.

C'è, però, da fare particolare attenzione alla tecnologia costruttiva dei forni che devono garantire con la temperatura e i tempi di permanenza in camera di combustione emissione di fumi completamente esenti da TCDD.

Si richiedono pertanto dispositivi di controllo particolarmente raffinati e ad altissima sicurezza.

LA CLORINOLISI è una nuova tecnica ancora in fase di sperimentazione negli Stati Uniti.

Il processo condotto ad alte temperature ed in atmosfera pressurizzata con cloro, converte la TCDD ed i suoi simili in CCl_4 .

Esperimenti sono stati fatti dalla Diamond Shamrock Company su campioni di Agente Orange.

Il CCl_4 ottenuto ed analizzato mediante cromatografia non ha rivelato TCDD fino a 10 ppt.

C'è da porre attenzione al fatto che oltre al CCl_4 si forma HCl e fosgene (altamente tossico). Purtroppo tale metodo si ritiene inattuabile qualora si debba procedere a decontaminazione di terreno o di materiale organico complesso.

BIBLIOGRAFIA: -Testi consultati-

- Akemark B. "Photochemical reactions of phenoxy acids and dioxins" Department of Organic Chemistry Royal Institute of Technology, S 100 44 Stockholm, Sweden.
- Crosby, D.G., Wong, A.S., "Environmental Degradation of 2,3,7,8-tetrachlorodibenzo-p-dioxin (TCDD)" Department of Environmental Toxicology University of California, Davis 95616 - Science, 195, 1337-1338.
- Crosby, D.G., Moilanen, K.W. & Wong, A.S., (1973) "Environmental generation and degradation of dibenzodioxins and dibenzo-furans" Environm. Hlth Perspect. 5, 259-266.
- Crosby, D.G., Wong, A.S., Plimmer, J.R. & Woolson, E.A., (1971) "Photodecomposition of chlorinated dibenzo-p-dioxins", Science, 173, 748-749.
- Giovanardi, A., (1977) "Introductory report on the decontamination problems. In: Proceedings of the Expert Meeting on the problems raised by TCDD pollution". Milan, 30 september and 1 October 1976, pp. 49-50.
- I.S.S. v.le Regina Elena 299, 00161 Roma "Prove di decontaminazione mediante fotodegradazione all'interno delle abitazioni".
- I.S.S. v.le Regina Elena 299, 00161 Roma "Sperimentazione Liberti (C.N.R.) fotodecomposizione TCDD - Zona A Seveso".
- Kearny, P.C., Woolson, E.A., Isensee, A.R. and Helling, C.S., "Tetrachlorodibenzo-p-dioxin in the environment: Sources, Fate and decontamination" Environm. Hlth Perspect. 5, 273-277.
- Kearny, P.C., Woolson, E.A. and Ellington, C.P. "Persistence and metabolism of chlorodioxin in soils" Environm. Sci. Technol. 6-1017 (1972).
- Matsumara, F., and Benezet, H.J., "Studies on the bioaccumulation and microbiol degradation of 2,3,7,8-tetrachlorodibenzo-p-dioxin" Environm. Health Perspect. (No 5): 253 (1973).
- Captain Alvin L. Young, Major Charles, E., Thalken, L.T., Colonel Eugene L. Arnold, Captain James M. Cupello, Major Lorris G. Cockerham - "Fate of 2,3,7,8-tetrachlorodibenzo-p-dioxin 'TCDD' in the environment summary and decontamination recommendations". Department of Chemistry and Biological Sciences USAF Academy, Colorado 80840.