



**ISTITUTO SUPERIORE DI SANITA'**

**Policlorobifenili, policlorodibenzofurani e policlorodibenzodiossine  
in fluidi dielettrici per apparecchiature industriali**

**Elena De Felip\*, Alessandro di Domenico\*, Massimo Falleni\*\*,  
Nicola Iacovella\*°, Gaetano Menale\*\*, Roberto Pazzaglia\*°,  
Antonio Tomasino\*\*, Luigi Turrio Baldassarri\*, Fabrizio Volpi\***

*(\*) Laboratorio di Tossicologia Comparata ed Ecotossicologia, Istituto Superiore di Sanità, Roma*

*(\*\*) Istituto Sperimentale delle Ferrovie dello Stato, Roma*

*(°) Ospite*

Istituto Superiore di Sanità, Roma

**Policlorobifenili, policlorodibenzofurani e policlorodibenzodiossine in fluidi dielettrici per apparecchiature industriali.**

E. De Felip, A. di Domenico, M. Falleni, N. Iacovella, G. Menale, R. Pazzaglia, A. Tomasino, L. Turrio Baldassarri, F. Volpi

Dic 92, 48 p., Rapporti ISTISAN 92/39 (in Italiano)

La classe dei bifenili policlorurati (PCB) comprende 209 isomeri posizionali ottenuti industrialmente dalla clorurazione del bifenile. A causa delle loro proprietà (tra le quali elevata stabilità chimica, elevata costante dielettrica, caratteristiche ignifughe), i PCB hanno trovato vasto impiego come fluidi dielettrici, fluidi termici, diluenti organici, etc. Nell'ultimo decennio, l'uso dei PCB è stato progressivamente ridotto a causa della loro tossicità e persistenza. In Italia ne è vietata l'immissione sul mercato e l'uso ne è consentito soltanto in apparecchiature elettriche a sistema chiuso fino alla loro eliminazione. *Oggetto di questo studio è stato la caratterizzazione dei fluidi di riempimento di apparecchiature elettriche impiegate dalle Ferrovie dello Stato al fine di determinarne il contenuto in PCB e nei policlorodibenzofurani (PCDF) e policlorodibenzodiossine (PCDD) eventualmente presenti.* Nel corso dello studio sono stati analizzati campioni di fluidi dielettrici prelevati da apparecchiature non incidentate e campioni di matrici ambientali contaminate da fluidi sversati in seguito ad incidenti. Dal confronto dei valori medi dei rapporti  $[PCDD + PCDF]/[PCB]$  nei due gruppi di campioni si è osservato che i livelli cumulativi di PCDD e PCDF nei fluidi che hanno subito uno "stress" termico sono di circa due ordini di grandezza superiori ai livelli di fondo determinati nei fluidi prelevati da apparecchiature non incidentate.

*Parole chiave:* Apparecchiature elettriche, Incidenti, Policlorobifenili, Policlorodibenzodiossine, Policlorodibenzofurani.

Istituto Superiore di Sanità, Roma

**Polychlorobiphenyls, polychlorodibenzofurans and polychlorodibenzodioxins in dielectric fluids for electrical equipment.**

E. De Felip, A. di Domenico, M. Falleni, N. Iacovella, G. Menale, R. Pazzaglia, A. Tomasino, L. Turrio Baldassarri, F. Volpi

Dec 92, 48 p., Rapporti ISTISAN (ISTISAN Reports) 92/39 (in Italian)

The polychlorinated biphenyls (PCBs) are a class of 209 congeners, prepared industrially by the chlorination of biphenyl. Because of their physical and chemical characteristics (among which *thermal stability, resistance to oxidation, acids, bases, and excellent dielectric properties*) PCBs have found numerous uses as dielectric fluids, industrial fluids, plasticizers, etc. In the last decade, due to their toxicity and persistence, their use has been progressively reduced. In Italy manufacture, import, export and sale of PCBs have been banned and their use restricted to existing closed systems (electrical devices) until the replacement of dielectric fluid. This study was aimed to assess the levels of PCBs, PCDDs and PCDFs in the dielectric fluids filling the electrical equipment used by the Italian National Railways Service and having different usage histories. Two kinds of samples were analyzed, one consisting of fluid specimens from equipment never involved in accidents (*reference fluids*), the other of samples of environmental matrices where spillage following fire accidents had occurred. In general, PCDD and PCDF analytical levels in fluids involved in accidents showed a two-order of magnitude increase with respect to reference fluids.

*Key words:* Electric equipment, Fire-related accidents, Polychlorobiphenyls, Polychlorodibenzodioxins, Polychlorodibenzofurans.

## INDICE

1. INTRODUZIONE	1
1.1. Storia e proprietà chimico-fisiche dei PCB	1
1.2. Tossicità	2
1.3. Legislazione	4
2. OBIETTIVI DELLA RICERCA	5
3. APPARECCHIATURE E MATERIALI	6
3.1. Apparecchiature	6
3.2. Vetreria	7
3.3. Reagenti	7
3.4. Strumentazione e condizioni di lavoro	8
3.5. Nomenclatura	8
4. PROCEDURE E METODI	9
4.1. Campionamento	9
4.1.1. Campionamento di superfici	9
4.1.2. Campionamento di suolo	11
4.1.3. Campionamento di fluidi	11
4.2. Estrazione	12
4.2.1. Estrazione in Soxhlet	
4.2.2. Estrazione mediante agitatore meccanico	12
4.3. Purificazione	12
4.3.1. Purificazione su colonna multistrato	12
4.3.2. Purificazione su colonna di allumina attivata	13
4.4. Dosaggio dei PCB per GC/ECD	14

4.5. Dosaggio di PCDD e PCDF per GC-MS	15
4.6. Concentrazione dei campioni	17
4.7. Efficienze di recupero di PCB in matrici particolari	17
4.7.1. Intonaco	17
4.7.2. Suolo	18
4.8. Controllo di qualità intralaboratorio	18
5. RISULTATI E DISCUSSIONE	19
5.1. Fluidi dielettrici prelevati da apparecchiature elettriche non incidentate	19
5.2. Campioni relativi ad emergenze chimiche	20
5.2.1. Sottostazione elettrica (SSE) di Torricola (incendio, scoppio e fusione di condensatori)	20
5.2.1.1. Campionamento	21
5.2.1.2. Estrazione	21
5.2.1.3. Purificazione	22
5.2.1.4. Dosaggio	22
5.2.2. Sottostazione ambulante (SSA) di Bologna (incendio dell'ambulante) Sottostazione elettrica (SSE) di Eccellente (scoppio di un condensatore) Sottostazione elettrica (SSE) di Zagorolo (scoppio di un condensatore)	24
5.3. Elaborazione dei risultati: confronto dei rapporti di concentrazione [PCDF ± PCDD] vs/[PCB] tra fluidi non incidentati e matrici coinvolte in incidenti	24
6. VALUTAZIONE DELL' AFFIDABILITA' DELLE PROCEDURE ANALITICHE	26
6.1. Valutazione dei protocolli analitici	26

6.2. Analisi di dati paralleli ISS e ISFS	26
6.3. Conclusioni	29
<b>BIBLIOGRAFIA</b>	<b>31</b>
<b>FIGURE E TABELLE</b>	<b>33</b>

## 1. INTRODUZIONE

### 1.1. Storia e proprietà chimico-fisiche dei PCB

I policlorobifenili (PCB) sono una classe di composti aromatici clorurati costituita da 209 isomeri posizionali preparati industrialmente dalla clorurazione del bifenile con cloro anidro in presenza di cloruro ferrico come catalizzatore. Il prodotto risultante è una miscela complessa di clorobifenili con differente numero di atomi di cloro per molecola e dei loro isomeri. La struttura generale dei policlorobifenili è mostrata in Figura 1 e la loro distribuzione per classi di isomeri e congeneri è riportata in Tabella 1.

Alla percentuale media in peso del cloro è legata la denominazione commerciale della miscela: tutti i prodotti della Aroclor (Monsanto, USA) sono caratterizzati da un numero a quattro cifre, delle quali le prime due rappresentano il tipo di molecola (12=bifenile clorurato, 54=terfenile clorurato), le ultime due il peso percentuale di cloro. Per i Fenclor, miscele di PCB commercializzate dalla Caffaro (Italia) questo è direttamente indicato da due sole cifre. Criteri analoghi sono stati adottati dalle varie industrie delle nazioni produttrici di PCB. Ad un diverso contenuto in cloro corrispondono differenti composizioni prevalenti nei singoli gruppi isomerici omologhi e differenti stati fisici delle miscele: ad es., gli Aroclor 1221, 1232, 1242, e 1248 sono olii a temperatura ambiente, l'Aroclor 1254 è un liquido viscoso, gli Aroclor 1260 e 1262 hanno consistenza resinosa.

Caratteristiche chimiche e fisiche [1] quali elevata stabilità termica, non infiammabilità, resistenza all'ossidazione, agli acidi ed alle basi, ed eccellenti capacità dielettriche hanno reso le miscele di PCB di vasto impiego come fluidi dielettrici, fluidi industriali, plasticizzan-

ti. Inoltre, i PCB sono stati per lungo tempo incorporati nelle formulazioni di pesticidi (DDT, Lindano, composti organofosfati, Carbaryl), di cui producevano un incremento di attività.

La produzione mondiale di PCB, dal 1930 agli inizi degli anni '70, è stata stimata essere dell'ordine delle 1.2 Mt [2]. Si calcola che, a causa di uno smaltimento improprio, almeno un terzo di questo quantitativo sia stato rilasciato nell'ambiente, determinando una distribuzione dei PCB, che hanno un'elevata persistenza ambientale, nei diversi comparti dell'ecosistema globale. Persistenza ambientale e natura lipofila contribuiscono a determinare l'elevato potenziale di bioaccumulo dei PCB e la loro capacità di biomagnificazione ai livelli più alti della catena alimentare: in alcuni animali selvatici sono stati evidenziati contenuti in PCB fino a 100 µg/g [3]; le concentrazioni di PCB rilevate nel latte umano sono dell'ordine dei 100-300 ng/g [4].

## 1.2. Tossicità

Per una descrizione dettagliata degli effetti tossici dei PCB sull'uomo e sui mammiferi in generale si rinvia alla pertinente letteratura [5,6]. È importante notare che studi condotti sui singoli congeneri [6] hanno evidenziato l'esistenza di una correlazione tra attività tossica e stereoisomeria della molecola. I congeneri che mostrano effetti simili a quelli della 2,3,7,8-tetraclorodibenzodiossina (ossia attività mediata dal legame al recettore Ah) sono i PCB coplanari 3,3',4,4'- e 3,4,4',5-tetra-, 3,3',4,4',5-penta- e 3,3',4,4',5,5'-esaclorobifenile ed i PCB mono-ortocoplanari 2,3,3',4,4'-, 2,3,4,4',5-, 2,3,4,4',5-, e 2'3,4,4',5-penta-, 2,3,3',4,4'5-, 2,3,3',4,4',5- e 2,3,4,4',5,5'-esa- e 2,3,3',4,4',5,5'-eptaclorobifenile.

Nella valutazione della tossicità delle miscele di PCB è necessario considerare che possono essere presenti in esse microcontaminanti quali policlorodibenzofurani (PCDF) e policlorodibenzodiossine (PCDD), la cui struttura generale è riportata in Figura 1. In particolare, PCDF e PCDD possono essere presenti nelle miscele di PCB e negli askarel (miscele commerciali di PCB e policlorobenzeni 30:70, usate come fluidi di riempimento di trasformatori e condensatori) a livello di 1-14  $\mu\text{g/g}$  [7]; queste concentrazioni possono inoltre subire un aumento sostanziale quando PCB e policlorobenzeni vengono sottoposti ad elevata temperatura in presenza di ossigeno, condizioni che si verificano, ad esempio, in scoppi ed incendi [7-10]. E' stata inoltre ipotizzata la formazione di PCDF e PCDD nelle apparecchiature elettriche per fenomeni di modesto ma prolungato rialzo termico o di scariche elettriche microlocalizzate [11], anche se i dati disponibili in letteratura sono a questo proposito abbastanza discordanti [12, 13].

Per quanto riguarda le proprietà tossicologiche di PCDF e PCDD, tra tutti gli analoghi (la cui distribuzione per grado di clorurazione è mostrata in Tabella 1) solo la 2,3,7,8-TCDD è stata studiata in dettaglio ed è ritenuta il composto più pericoloso di entrambe le serie sia per l'esposizione acuta che per quella a lungo termine, in relazione agli effetti cancerogeni e teratogeni [14]. Informazioni relative alla tossicità sono disponibili solo per un numero limitato di altri PCDF e PCDD. Prove sperimentali mettono in evidenza un'associazione tra la tossicità e la clorosostituzione contemporanea nelle posizioni  $C_2$ ,  $C_3$ ,  $C_7$ , e  $C_8$  [6]. Pertanto, in seguito a sperimentazione e per analogia si tende ad attribuire alle PCDD e PCDF clorosostituite in tali posizioni il massimo grado di pericolosità nel gruppo isomerico di appartenenza.

PCDD e PCDF sono presenti nei substrati ambientali in miscele generalmente molto complesse: nella valutazione del

rischio tossicologico ad esse correlato si tiene conto del contributo che ciascun termine porta al rischio complessivo, e si ammette in genere che tali contributi siano additivi [14]. Nelle scale convenzionali di tossicità riferite alla 2,3,7,8-TCDD (per la quale si pone l'indice di rischio o di tossicità = 1), a tutti gli analoghi delle due serie sono associati i propri pesi o indici tossicologici TEF. La base conoscitiva per l'attribuzione di tali indici è costituita da parametri biochimici e tossicologici tra cui la capacità induttrice di alcuni enzimi specifici, il potenziale cancerogeno, gli effetti sulla riproduzione. Un esempio di scala convenzionale di TEF è presentata in Tabella 2. Il prodotto dei risultati delle determinazioni microanalitiche per i TEF appropriati fornisce l'espressione dei risultati in unità "diossina-equivalenti" o TE. Data la notevole diversità dei pesi tossicologici dei termini sostituiti contemporaneamente in C<sub>2</sub>, C<sub>3</sub>, C<sub>7</sub>, e C<sub>8</sub> rispetto agli altri, è necessario ricorrere al rilevamento isomero-specifico per avere una stima affidabile del rischio.

Considerando che gli effetti patologici indotti dai PCB sono qualitativamente analoghi a quelli causati da PCDD e PCDF, anche per i PCB sono stati proposti degli indici tossicologici [6], riportati in Tabella 3, calcolati in base agli stessi parametri considerati per PCDD e PCDF.

### 1.3. Legislazione

Valutazioni legate alla persistenza ed alla tossicità dei PCB hanno portato ad una progressiva restrizione del loro impiego. In Italia, con il DPR 24 maggio 1988, n. 216, ne è stata vietata l'immissione sul mercato e ne è stato consentito l'uso soltanto in apparecchi elettrici a sistema chiuso fino al termine della loro durata operativa. Con questo stesso decreto è stato istituito un censimento

degli apparecchi contenenti fluidi a base di PCB, da attuarsi con le modalità successivamente riportate dal decreto del Ministero dell'Ambiente dell'11 febbraio 1989.

## 2. OBIETTIVI DELLA RICERCA

Questo studio, condotto in collaborazione con l'Istituto Sperimentale delle Ferrovie dello Stato, ha avuto le seguenti finalità:

- a) caratterizzazione dei fluidi di riempimento di apparecchiature elettriche in relazione alla storia dell'apparecchiatura (tempo di utilizzazione, fenomeni di "stress termico", etc.): valutazione del contenuto in PCB ed eventualmente (vedi in seguito) in PCDF e PCDD;
- b) determinazione dei livelli di concentrazione di PCB, PCDF e PCDD su superfici contaminate in seguito a trasudo del fluido, ad eventi accidentali, etc.
- c) confronto del rapporto  $[PCDF+PCDD]/[PCB]$  in fluidi provenienti da apparecchiature utilizzate in condizioni di normale impiego ed in fluidi incidentati.

All'analisi dei PCB nei fluidi di riempimento è stato affiancato un dosaggio di PCDF e PCDD nei casi in cui la quantità di PCB nel fluido in esame risultasse essere  $>1\%$ . Questo valore di soglia è stato stabilito considerando che i livelli cumulativi di PCDF e PCDD comunemente riscontrati nei PCB sono dell'ordine di alcuni  $\mu\text{g/g}$  [7]: si è ritenuto, di conseguenza, che la presenza di PCDF e PCDD nei fluidi con contenuto in PCB  $<1\%$  non costituisse un problema di particolare rilievo nel caso di manipolazione, smaltimento, o rilascio accidentale del fluido nell'ambiente. Per

quanto in origine si fosse convenuto di effettuare il dosaggio di PCDF e PCDD con tecnica omologo-specifica, con il potenziamento delle capacità strumentali del Reparto di Ecotossicologia conseguente, tra l'altro, alla crescente necessità di effettuare dosaggi mirati dei PCB, PCDF, e PCDD di maggiore interesse tossicologico, si è ritenuto opportuno affiancare un dosaggio congenere-specifico al rilevamento omologo-specifico di queste classi di composti. Il dosaggio dei singoli isomeri ha comportato oltre 600 rilevamenti omologo- e congenere-specifici.

La procedura di base di seguito descritta, sviluppata principalmente dall'ISS, e sottoposta a controllo di qualità intralaboratorio, è stata estesamente impiegata, mediante eventuali adattamenti, anche dall'ISFS. Nel quadro generale degli studi in collaborazione, esistono pertanto: (a) campioni analizzati in parallelo dai due laboratori, che consentono una stima della riproducibilità interlaboratorio della procedura, e (b) campioni diversi analizzati nei due laboratori in modo indipendente ma con procedure sostanzialmente simili. Per l'analisi dei dati paralleli ISS e ISFS si rimanda al #6.2.

### 3. APPARECCHIATURE E MATERIALI

#### 3.1. Apparecchiature

- Agitatore meccanico a paletta;
- Evaporatore rotante (Büchi Laboratoriums, Flawill, Svizzera);
- Colonna cromatografica di vetro (colonna multistrato): 250 mm x 10 mm d.i.
- Colonna cromatografica di vetro (colonna di allumina attivata): 200 mm x 5 mm d.i. La colonna viene preparata introducendo un batuffolo di ovatta seguito da 10 cm di

allumina.

- Estrattori Soxhlet.
- Centralina di raffreddamento Julabo FC 600.

### 3.2. Vetreria

Tutta la vetreria utilizzata era di tipo Pyrex. Per la conservazione degli estratti purificati si sono utilizzati "vials" a fondo conico da 8 ml provvisti di tappi a vite con guarnizioni di teflon. Questi "vials" sono ottenuti adattando "vials" da scintillazione da 35 ml.

### 3.3. Reagenti

- Diclorometano per spettrofotometria (Carlo Erba, Milano);
- Bicarbonato di sodio anidro (Carlo Erba, Milano);
- Acetone per spettrofotometria (Carlo Erba, Milano);
- Esano per spettrofotometria (Carlo Erba, Milano);
- Solfato di sodio anidro (Carlo Erba, Milano);
- Toluene RS per det. pesticidi (Carlo Erba, Milano);
- Metanolo RS per det. pesticidi (Carlo Erba, Milano);
- Solfato di sodio anidro (BDH, Milano);
- Celite 545 (BDH, Milano);
- iso-ottano per spettrofotometria (Fluka, Büchi, Svizzera);
- Gel di silice, 70-230 mesh (Merck, Darmstadt, Germania);
- Acido solforico concentrato (Merck, Darmstadt, Germania);
- Cloruro di sodio Sovrapur (Merck, Darmstadt, Germania);
- Ossido di alluminio neutro 90, 170-230 mesh (Merck, Darmstadt, Germania);
- Ovatta.

Le soluzioni standard di Fenclor e di Apiolio in iso-ottano erano della Caffaro (Genova); le soluzioni di Aroclor della Monsanto (USA). Le soluzioni di standard marcati e naturali di PCDD e PCDF sono state fornite dalla

Cambridge Isotope Laboratories (Woburne, MA, USA).

### 3.4. Strumentazione e condizioni di lavoro

#### **ISS:**

- Gas cromatografo HP Mod. 5710 equipaggiato con rivelatore a cattura di elettroni (ECD) e con colonna capillare di silice fusa HP-5, 10 m x 0.53 mm d.i. Gas di trasporto, argon con il 10% di metano; flusso, circa 2 ml al minuto. Condizioni di lavoro: a) blocco di iniezione, 250 °C; b) forno, temperatura programmata da 170 a 250 °C; c) gradiente di temperatura 2° C/min; d) isoterma finale, 30 min.

- Unità GC-MS Finnigan Mod. 5100 equipaggiato con iniettore split-splitless e con colonna capillare in silice fusa HP Ultra 2, 50 m x 0.32 mm d.i. Gas di trasporto, elio; flusso, 1.5 ml/min. Condizioni di lavoro: a) blocco di iniezione, 310 °C, forno, temperatura iniziale 60 °C; c) isoterma iniziale 0.5 minuti; d) temperatura programmata da 60 a 220 °C, gradiente di 20 °C/min; f) isoterma finale, 5 min.

#### **ISFS:**

- Gas cromatografi HP Mod. 5880/A e 5890/A (quest'ultimo corredato da autocampionatore HP 7673) equipaggiati con rivelatore a cattura di elettroni (ECD) e con colonna in vetro 1.83 m x 4 mm d.i., riempita con GP 1.5%, SP 2250 1.95%, SP 2401 su 100/200 Superlcoport. Condizioni di lavoro: a) blocco di iniezione, 260 °C; b) forno, isoterma a 210 °C.

### 3.5. Nomenclatura

Per indicare il grado di clorurazione sono adottate le

seguenti abbreviazioni:

Mono-: M<sub>1</sub>; Di-: D<sub>2</sub>; Tri-: T<sub>3</sub>; Tetra-: T<sub>4</sub>; Penta-: P<sub>5</sub>; Esa-: H<sub>6</sub>; Epta-: H<sub>7</sub>; Otta-: O<sub>8</sub>.

#### 4. PROCEDURE E METODI

Le procedure analitiche di seguito descritte si applicano alla determinazione di PCB, PCDF, e PCDD in fluidi dielettrici, su superfici contaminate assorbenti ("scrape test") e non assorbenti ("wipe test"), e nel suolo. La determinazione dei PCB è stata effettuata con i seguenti passaggi:

- estrazione in Soxhlet o con estrattore meccanico, a seconda della natura del campione;
- cromatografia su colonna multistrato;
- analisi per GC-ECD.

La determinazione di PCDF e PCDD è stata eseguita impiegando i seguenti passaggi:

- estrazione (come sopra);
- cromatografia su colonna multistrato;
- cromatografia su colonna di allumina attivata;
- analisi per GC-MS.

##### 4.1. Campionamento

4.1.1. **Campionamento di superfici.** Nel campionamento di superfici il numero dei campioni da prelevare è generalmente il risultato di un compromesso tra la capacità di rappresentare con un adeguato grado di confidenza (da stabilirsi) il livello di contaminazione e le effettive possibilità analitiche. Nello studio effettuato si è adottato come criterio preliminare quello di prelevare un campione per ogni 10 m<sup>2</sup> di superficie totale (pareti + soffitto + pavimento), campionando da 0.1 a 0.25 m<sup>2</sup> per

punto di campionamento. In aggiunta all' approccio statistico predetto (campionamento di tipo "random"), è stato eseguito anche un campionamento in punti particolari che potessero essere associati a priori ad un più alto livello di rischio. Il campionamento è stato di preferenza eseguito su superfici non verniciate e che sembravano presentare la minima complessità al rilevamento analitico.

Il campionamento è stato effettuato con modalità diverse a seconda della natura della matrice in esame.

"Wipe test" (asporto superficiale con solvente): si utilizza nel caso di superfici lisce e non assorbenti (es. vetri, metalli, ceramiche, ecc.). Per eseguire questo tipo di campionamento, un tampone di cotone del peso di circa 10 g è stato imbevuto di esano e strofinato sulla superficie in esame secondo una direzione (es. verticale), nei due sensi. Dopo essere stato capovolto in modo da esporne la parte pulita, il tampone è stato di nuovo strofinato sulla superficie ma in direzione ortogonale alla precedente (es. orizzontale), sempre nei due sensi. Il tampone è stato manipolato mediante pinze metalliche chimicamente inerti. Quantità rilevanti di materiale grossolano eventualmente presente sulla superficie (es. polveri, fuliggine, ecc.) sono state asportate e conservate a parte prima di iniziare il "test".

"Scrape test" (asporto superficiale per raschiatura): si applica a superfici porose (es. intonaco, malte, conglomerati cementizi, gesso). I campioni sono stati prelevati raschiando omogeneamente una superficie verticale di area nota (es. quadrati di 25 cm di lato) di intonaco con mezzo adeguato (es. spatola) per uno spessore definito (ad es. 0.3 cm). Durante l'operazione il materiale asportato è stato raccolto in un recipiente tenuto aderente alla superficie in corrispondenza della spatola. Per il campionamen-

to di superfici orizzontali si è reso necessario provvedere alla raccolta quantitativa del materiale asportato con un idoneo sistema (es. mediante aspirazione). Alternativamente, una porzione intera di intonaco delle dimensioni desiderate è stata rimossa dal muro, frantumata in piccoli pezzi, e polverizzata. I campioni sono stati lasciati essiccare fino a costanza di peso (variazione nelle 24 h, <1%), setacciati (10 mesh) ed omogeneizzati con cura.

**4.1.2. Campionamento di suolo.** L'impostazione del piano di campionamento è in relazione con la dinamica dell'incidente, con la presunta estensione della contaminazione, e con la natura del terreno. Il campionamento è stato effettuato secondo uno schema che consentisse di rappresentare, con adeguata affidabilità, la distribuzione della contaminazione. Il numero dei campioni è determinato in base all'esigenza di campionare la zona nel modo più uniforme ed efficace possibile, tenendo però conto delle restrizioni imposte dalle potenzialità analitiche del laboratorio.

Il prelievo di campioni di suolo è stato effettuato mediante "carotaggio" eseguito con un cilindro metallico del diametro interno di 5-7 cm. Il carotiere è stato introdotto usualmente fino alla profondità di 7 cm perché si potesse ragionevolmente prevedere di raccogliere un'elevata percentuale del contaminante presente nel terreno. Il metodo descritto è in accordo con le indicazioni della Commissione Consultiva Tossicologica Nazionale per la gestione del rischio da PCDD e PCDF nel suolo [14].

**4.1.3. Campionamento di fluidi.** E' stato effettuato per aspirazione dall'apparecchiatura elettrica, prelevando un'aliquota di fluido dagli strati superficiali. Alternativamente, quando possibile, si è effettuato il prelievo anche dal rubinetto di scarico dell'apparecchiatura.

## 4.2. Estrazione

4.2.1. **Estrazione in Soxhlet.** L'ovatta del "wipe test" è stata estratta in Soxhlet con toluene per il tempo necessario ad effettuare almeno 300 ricicli. Gli estratti sono stati concentrati fino a piccolo volume.

4.2.2. **Estrazione mediante agitatore meccanico.** I campioni polverulenti posti in beaker da 800 ml, sono stati imbevuti con una miscela n-esano-acetone (1:1) portando il livello del solvente a sfiorare la superficie della matrice. Si è quindi aggiunto un eccesso di solvente pari al volume di imbibizione e si è agitato con agitatore meccanico per cinque minuti. La velocità dell'agitatore è stata selezionata in modo da ottenere il completo rimescolamento della miscela solvente-matrice. Dopo l'estrazione si è lasciato decantare per cinque minuti, si è prelevato il surnatante e lo si è raccolto in un pallone da 1 litro facendolo passare su filtro a pieghe. L'estratto è stato quindi concentrato a piccolo volume in evaporatore rotante. La stessa procedura è stata ripetuta complessivamente sei volte. Ognuna delle sei frazioni raccolte è stata concentrata nello stesso pallone.

## 4.3. Purificazione

Negli estratti concentrati (<5 ml) ottenuti da campioni di intonaco o suolo l'acetone è stato rimosso quantitativamente aggiungendo cinque porzioni successive da 10 ml ciascuna di pentano ed evaporando ogni volta fino ad ottenere un residuo umido.

4.3.1. **Purificazione su colonna multistrato.** Per la descrizione dettagliata della colonna si rinvia alla pertinente bibliografia [15]. Gli estratti sono stati ripresi con 5

ml di pentano. Prima dell'uso, la colonna è stata lavata con 30 ml di diclorometano, seguiti da un eguale volume di pentano. Prima che il pentano di lavaggio eluisse completamente, il residuo dell'estrazione, in pentano, è stato trasferito quantitativamente in testa alla colonna. L'eluizione è stata effettuata aggiungendo 10 frazioni successive di pentano da 10 ml l'una. Ognuna di queste frazioni era stata precedentemente usata per lavare la superficie interna del pallone da vuoto che conteneva l'estratto. L'eluato (<60 ml) è stato raccolto in beaker ed evaporato in corrente di gas inerte fino a quasi secchezza. Il residuo è stato ripreso con iso-ottano per la successiva determinazione gas cromatografica dei PCB, oppure con pentano (ca. 1 ml) per l'ulteriore purificazione su allumina attivata. Le efficienze medie di recupero di miscele di PCB, ai livelli di aggiunta di  $10^2$ - $10^5$  ng, sono risultate >75%, con coefficiente di variazione  $\leq 16\%$ ; le efficienze di recupero di 1,2,3,4-TCDD e OCDD ai livelli di aggiunta 0.1-100 ng sono state  $\geq 80\%$ , con coefficiente di variazione  $\leq 12\%$ .

#### 4.3.2. Purificazione su colonna di allumina attivata.

L'eluato della colonna multistrato (<2 ml) è stato concentrato e trasferito in testa ad una colonna di vetro 200 mm x 5 mm d.i. riempita con allumina attivata di fresco [16, 17]. L'eluizione è stata effettuata in sequenza con: 12 ml di miscela n-pentano-tetracloruro di carbonio (1:1, v/v), 12 ml di diclorometano puro. Nella prima frazione sono stati eluiti i PCB, nella seconda PCDF e PCDD. Gli eluati sono stati concentrati fino a quasi secchezza e ripresi con iso-ottano per le successive determinazioni strumentali. Le efficienze medie di recupero dei PCB per i livelli di aggiunta  $10^2$ - $10^7$  ng sono risultate >76%, con coefficiente di variazione  $\leq 16\%$ ; le efficienze medie di recupero per 1,2,3,4-TCDD e OCDD per i livelli di aggiunta 1-100 ng sono

state  $\geq 76\%$ , con coefficiente di variazione  $\leq 10\%$ .

#### 4.4. Dosaggio dei PCB per GC/ECD

Il riconoscimento del campione in esame è stato effettuato confrontando il suo "pattern" analitico con quello dello standard e verificando che nei due cromatogrammi, ottenuti in identiche condizioni operative, ci fosse rispondenza dei tempi di ritenzione dei singoli picchi e dei rapporti tra le aree degli stessi.

Il dosaggio dei PCB è stato effettuato utilizzando la tecnica dello "standard" esterno, selezionando come "standard" una miscela di PCB caratterizzata da un "pattern" cromatografico simile a quello del campione in esame. La quantità di PCB in ogni campione è stata determinata facendo riferimento a 2-4 picchi del cromatogramma caratterizzati da tempi di ritenzione significativamente differenti. Il livello di interferenza del fondo ha determinato il limite di rilevabilità che era generalmente di circa 0.05 ng iniettati. Per il dosaggio si sono effettuate più iniezioni (minimo tre) del campione e dello standard esterno (minimo tre), possibilmente alternate. L'area di ogni picco di riferimento del campione è stata usata per una determinazione quantitativa indipendente contro il picco corrispondente nel cromatogramma dello "standard". In alternativa, si sono usate per il dosaggio le altezze dei picchi quando non vi era variazione significativa dei tempi di ritenzione ( $< 5\%$ ). La stima quantitativa è stata effettuata confrontando la media delle aree del picco del campione con la media delle aree del picco corrispondente ottenuta dalle diverse iniezioni di "standard". Le singole stime associate ai differenti picchi utilizzati sono state a loro volta mediate per ottenere una valutazione finale che tenesse conto anche del diverso grado di clorurazione dei PCB presenti nel campione.

Nei casi in cui il "pattern" cromatografico del campione pur essendo sovrapponibile a quello dello "standard" riguardo ai tempi di ritenzione dei picchi, fosse alterato da differenti intensità relative di questi, si sarebbero potute ottenere nel dosaggio stime differenti a seconda dei picchi prescelti per la valutazione quantitativa: il problema è stato in buona parte ovviato utilizzando il criterio di media descritto, includendo il maggior numero di picchi possibile, ma si è comunque tenuto conto di questo fatto come di un limite all'applicabilità del metodo.

#### 4.5. Dosaggio di PCDD e PCDF per GC-MS

All'inizio del procedimento analitico il campione è stato addizionato di una quantità nota di analiti traccianti nella cui molecola i 12 atomi di carbonio hanno massa 13 anziché 12. I traccianti marcati sono i seguenti:

2,3,7,8-tetraclorodibenzodiossina  
1,2,3,7,8,9-esaclorodibenzodiossina  
1,2,3,4,6,7,8,9-ottaclorodibenzodiossina  
2,3,7,8-tetraclorodibenzofurano  
2,3,4,7,8-pentaclorodibenzofurano  
1,2,3,4,7,8,9-eptaclorodibenzofurano

Questo gruppo è costituito da un composto per ogni grado di clorurazione, con l'eccezione del grado tetracloro sostituito che ne ha due. La scelta è stata effettuata nell'intento di simulare, con soli 6 composti, una classe di analiti che comprende complessivamente 136 congeneri.

Il calcolo dei recuperi dei traccianti è stato effettuato per confronto con uno "standard" esterno in cui erano contenuti sia gli standard marcati isotopicamente sia quelli "naturali". L'identificazione degli isomeri sostituiti nelle posizioni 2,3,7,8 è stata effettuata per con-

fronto con una miscela di "standard" non marcati isotopicamente contenente i seguenti composti:

2,3,7,8-tetraclorodibenzodiossina  
1,2,3,7,8-pentaclorodibenzodiossina  
1,2,3,4,7,8-esaclorodibenzodiossina  
1,2,3,6,7,8-esaclorodibenzodiossina  
1,2,3,7,8,9-esaclorodibenzodiossina  
1,2,3,4,6,7,8-eptaclorodibenzodiossina  
1,2,3,4,5,6,7,8,9-ottaclorodibenzodiossina  
2,3,7,8-tetraclorodibenzofurano  
1,2,3,7,8-pentaclorodibenzofurano  
2,3,4,7,8-pentaclorodibenzofurano  
1,2,3,4,7,8-esaclorodibenzofurano  
1,2,3,6,7,8-esaclorodibenzofurano  
1,2,3,7,8,9-esaclorodibenzofurano  
2,3,4,6,7,8-esaclorodibenzofurano  
1,2,3,4,6,7,8-eptaclorodibenzofurano  
1,2,3,4,7,8,9-eptaclorodibenzofurano  
1,2,3,4,6,7,8,9-ottaclorodibenzofurano

La determinazione degli analiti di cui è presente l'omologo marcato isotopicamente è stata effettuata per confronto diretto con il tracciante; per quelli per cui il tracciante non era presente, è stato determinato sugli "standard" non marcati il fattore di risposta dell'analita rispetto al composto strutturalmente più affine di cui era presente il tracciante e, noto il fattore di risposta, l'analita è stato poi determinato rispetto al tracciante scelto.

L'analisi è stata effettuata mediante HRGC-LRMS con un sistema GC-MS Finnigan MAT mod. 5100, utilizzando la tecnica del rilevamento del singolo ione (SIM), scandendo le masse rispettivamente dei tre e due picchi più intensi del multipletto dello ione molecolare per gli analiti natural-

mente presenti e per i traccianti marcati. Si è utilizzata una colonna HP Ultra 2 da 0.32 mm di diametro interno e 50 m di lunghezza. Il programma di temperatura era costituito dai seguenti segmenti: isoterma a 60 °C per 40 s; da 60 a 220 °C a 20 °C/min; da 220 a 290 °C a 2 °C/min.

#### 4.6. Concentrazione dei campioni

Il campione, contenuto in un recipiente a collo largo e solubilizzato in un solvente bassobollente (pentano, esano, tetracloruro di carbonio ecc.), veniva posto sotto il flusso di un gas inerte (di solito azoto). L'impatto del gas sulla superficie del liquido era regolato in modo tale da favorirne l'evaporazione ma senza provocarne la fuoriuscita dal recipiente per schizzi e senza causare la formazione di condensa all'interno del recipiente. Per aumentare la velocità dell'evaporazione il recipiente era posto a bagnomaria. Quando il volume del campione era >200 ml o quando il solvente in cui il campione era disciolto era altobollente (ad es. toluene) si è preferito ricorrere alla concentrazione in evaporatore ruotante.

#### 4.7. Efficienze di recupero di PCB in matrici particolari

4.7.1. Intonaco. Dell'intonaco non contaminato ( $\text{PCB} < 0.2 \mu\text{g}/\text{m}^2$ ) è stato prelevato, frantumato, lasciato essiccare fino a peso costante, setacciato e suddiviso in campioni da 250 g l'uno. Da ogni campione è stata rimossa un'aliquota del 30 % circa, conservata per uso successivo. I campioni sono stati quindi contaminati con differenti quantità ( $2.00\text{--}7000 \mu\text{g}/\text{m}^2$ ) di PCB; la contaminazione è stata effettuata spargendo il volume di "standard" (<1 ml) in piccole gocce sulla superficie della matrice, che è stata poi ricoperta con la porzione di terreno precedentemente rimossa. I campioni sono stati lasciati a riposo per almeno 48

h e sono stati rimescolati accuratamente con una spatola prima dell'estrazione. La procedura di estrazione, purificazione su colonna multistrato, analisi per GC-ECD è stata effettuata secondo quanto descritto precedentemente. Per ogni livello di contaminazione sono stati analizzati almeno tre campioni. Le efficienze di recupero sull'intera procedura ai livelli di contaminazione esplorati sono risultate  $\geq 75\%$ , con coefficiente di variazione  $\leq 20\%$ .

4.7.2. **Suolo.** Un'aliquota di terreno vegeto-coltivo (strato più superficiale di 7 cm di spessore) è stata prelevata nel giardino dell'Istituto Superiore di Sanità. Il terreno è stato essiccato, setacciato, omogenizzato, ed estratto per sei volte con miscela esano-acetone (1:1, v/v). Con questo terreno sono stati quindi preparati nove campioni di peso compreso tra 500 e 1000 g che sono stati contaminati a gruppi di tre con Apirolio 1488-T alle concentrazioni di 500, 1000 e 2000  $\mu\text{g}/\text{kg}$ . I campioni sono stati analizzati con la procedura già descritta; le efficienze medie di recupero sono risultate essere  $> 65\%$  con coefficienti di variazione  $< 12\%$ .

#### 4.8. Controllo di qualità intralaboratorio

Per saggiare l'affidabilità della procedura analitica sono stati preparati venti campioni da 250 g l'uno di intonaco precedentemente estratto. I campioni sono stati contaminati con differenti quantità di PCB (6.52 - 270  $\mu\text{g}/\text{m}^2$ ) e sono stati consegnati a due diversi operatori, ognuno dei quali ha analizzato uno stesso numero di campioni per ogni livello di contaminazione, all'insaputa della quantità in essi contenuta e seguendo la procedura analitica descritta. Per entrambi gli operatori le efficienze di recupero sono state  $\geq 75\%$ ; la deviazione tra gli operatori è risultata  $\leq 17\%$ .

## 5. RISULTATI E DISCUSSIONE

I risultati qui di seguito presentati e discussi sono relativi a campioni di fluidi dielettrici e di matrici ambientali analizzati nel corso della collaborazione tra ISS e ISFS tra il Maggio 1987 ed il Novembre 1990.

### 5.1. Fluidi dielettrici prelevati da apparecchiature elettriche non incidentate

Nella Tabella 4 sono identificati i 42 campioni di fluidi dielettrici esaminati, provenienti da apparecchiature per le quali non sono state segnalate anomalie di esercizio. I risultati delle determinazioni di PCB effettuate su questi campioni sono riportati in Tabella 5. Sui contenuti in PCB riscontrati, raggruppati in 4 intervalli di concentrazione, è stata eseguita un'analisi di distribuzione di frequenza per tipologia di apparecchiatura: i risultati sono riportati in Tabella 6. Per i campioni (No. 32-42), caratterizzati da un contenuto in PCB > 1%, vengono inoltre riportate (Tabella 5) le concentrazioni di PCDF e PCDD normalizzate rispetto ai PCB, espresse come dalle seguenti equazioni:

$$\begin{aligned}
 Y_A &= [\text{PCDF}+\text{PCDD}]_A/[\text{PCB}] \\
 Y_H &= [\text{PCDF}+\text{PCDD}]_H/[\text{PCB}] \\
 Y_C &= [\text{PCDF}+\text{PCDD}]_C/[\text{PCB}]
 \end{aligned}$$

dove gli indici "A", "H", e "C" indicano, rispettivamente: la concentrazione analitica cumulativa, la concentrazione espressa in unità analitico-tossicologiche (equivalenti di "diossina", TE) ottenuta moltiplicando ciascun gruppo omologo per il valore TEF più conservativo in quel gruppo, e la concentrazione TE ottenuta dalla determinazione congenere-specifica. Come fonte dei valori TEF si è fatto

uso della scala US EPA del 1987 [18]. Sulle tre distribuzioni  $Y_A$ ,  $Y_H$  e  $Y_C$  è stata effettuata un'elaborazione statistica, applicando il test di normalità di Shapiro e Wilk ai valori ln-trasformati di ogni serie di dati. L'analisi è stata eseguita mediante il pacchetto statistico della BMDP Statistical Software, revisione 1990. Le tre distribuzioni sono risultate essere caratterizzate come mostrato in Tabella 7; si nota che il grado di normalità è per tutte elevato ( $W > 0.95$ ). Considerando i limiti di confidenza, si può affermare che le quantità analitiche di PCDF e PCDD riferite ai PCB ( $Y_A$ ) sono approssimativamente nell'intervallo 2-20 mg/kg, con una media di 6.6 mg/kg. Questi dati sono in eccellente accordo con i valori riportati in letteratura [7] anche se questi, presumibilmente, si riferiscono a PCB mai usati, al contrario di quanto avviene per i campioni da noi esaminati. Analizzando i valori medi, si evince che la frazione di PCDF e PCDD tossicologicamente attivi ( $\langle Y_C \rangle = 0.052$  mgTE/kg) è di oltre due ordini di grandezza inferiore al corrispondente valore analitico; la media più conservativa, basata su determinazioni omologo-specifiche ( $\langle Y_H \rangle = 0.26$  mgTE/kg,) è approssimativamente 1/25 del valore analitico, ma è sovrastimata di un fattore 5 rispetto al dato congenere specifico.

## 5.2. Campioni relativi ad emergenze chimiche

### 5.2.1. **Sottostazione elettrica (SSE) di Torricola (incendio, scoppio e fusione di condensatori)**

Viene qui di seguito riportata una sintesi della procedura adottata dall'ISFS per il monitoraggio delle superfici, del suolo, e di altre matrici campionate all'interno del perimetro della SSE. Per la descrizione della tipologia dei campioni si rinvia alla Tabella 9.

#### 5.2.1.1. Campionamento

**Omogeneità spaziale.** La zona sottoposta ad indagine è stata suddivisa in tre sottozone, ben differenziate fisicamente: (a) ambiente interno dell'edificio della SSE; (b) ambiente esterno entro il perimetro della SSE (ca. 3800 m<sup>2</sup>); (c) ambiente esterno al perimetro della SSE, entro il comprensorio FS (ca. 28000 m<sup>2</sup>). In relazione alla dinamica dell'incidente ed alla conseguente contaminazione, ognuna di queste sottozone era da ritenersi caratterizzata da maggiore omogeneità rispetto alla zona campionaria presa nell'insieme. La suddivisione utilizzata rifletteva inoltre aspetti pragmatici di gestione del rischio.

**Tecniche di prelievo.** In funzione della tipologia della superficie da campionare, per il monitoraggio della SSE sono state impiegate le seguenti tecniche (cfr. #4.1.1), già ampiamente sperimentate e descritte in letteratura [16, 17, 19, 20] ed adattate all'occasione: (a) "wipe test", per superfici lisce ad assorbimento scarso o nullo; (b) "scrape test", per superfici assorbenti; (c) "carotaggio", per il prelievo di campioni spessi da 5 a 30 cm dagli strati più superficiali del suolo.

#### 5.2.1.2. Estrazione

Al contrario della tecnica impiegata dall'ISS per campioni pulverulenti (cfr. #4.2.2), l'ISFS ha impiegato estesamente l'estrazione in Soxhlet sulla base di metodi, ben consolidati, dell' Environmental Protection Agency (USA). Le condizioni operative appaiono essere modificate a seconda delle necessità.

Su un numero limitato di piccoli campioni di "wipe test" e "scrape test", anche l'ISS ha impiegato l'estrazione in Soxhlet in condizioni esaustive.

#### 5.2.1.3. Purificazione

Per il rilevamento dei PCB è stato impiegato lo stesso processo di purificazione adottato dall'ISS (filtrazione cromatografica su colonna multistrato; cfr. #4.3.1). L'ISFS non ha adottato ulteriori tecniche di purificazione e non ha eseguito rilevamenti di PCDF e PCDD.

#### 5.2.1.4. Dosaggio

Al contrario della tecnica gas cromatografica a risoluzione medio-alta dell'ISS (cfr. #4.4), l'ISFS ha utilizzato colonne a bassa risoluzione impaccate con fase stazionaria idonea all'analisi dei PCB. Questa tecnica, e le corrispondenti condizioni d'impiego, sono state usate per molti anni per l'analisi di tracce (es. pesticidi clorurati) e sono ben note dalla letteratura scientifica. Tali diversità a parte, il metodo di dosaggio è in armonia con quello già descritto e adottato dall'ISS.

Nell'ambito della collaborazione, è stato l'ISS ad eseguire rilevamenti di PCDF e PCDD, nei primi tempi con la tecnica omologo-specifica, poi con quella congenere-specifica [cfr. #3]. Con riferimento alla SSE di Torricola, l'ISS ha determinato in un primo tempo il livello di PCB, PCDF e PCDD in quattro campioni superficiali (1B, 2B, 3B, e 4B, Tabelle 8-10) prelevati all'interno della SSE, che si riteneva potessero essere di particolare interesse per il presumibile elevato contenuto in inquinanti supertossici. I risultati omologo-specifici sono stati convertiti in unità analitico-tossicologiche (equivalenti di "diossina", TE) applicando a ciascun gruppo omologo il peso tossicologico (TEF) massimo che compete ai congeneri del gruppo stesso [21, 22]. Ciò fornisce una stima cumulativa TE nettamente sovradimensionata. Ad ognuno dei valori di concentrazione di PCDF+PCDD e PCB determinati, e riportati

in Tabella 8, è stata quindi associata una deviazione massima, in eccesso, sulla base delle incertezze massime stimate delle misurazioni individuali ( $\pm 50\%$  per PCDF e PCDD (TE), e  $\pm 20\%$  per i PCB). Per ciascuno dei quattro campioni è stato quindi calcolato il rapporto:

$$\text{Eq. 1} \quad Q_A = [\text{PCDF} + \text{PCDD, in unità TE}]_A / \text{PCB}_A$$

dove la concentrazione in unità TE di PCDF e PCDD e la concentrazione analitica dei PCB sono, per ogni campione, i valori medi determinati. Dai quattro valori ottenuti si è stimato il valore medio  $\langle Q_A \rangle$  (e la sua deviazione standard)

$$\langle Q_A \rangle = (84 \pm 26) \times 10^{-6}$$

Analogamente è stato poi calcolato il rapporto:

$$\text{Eq. 2} \quad Q_B = [\text{PCDF} + \text{PCDD, in unità TE}]_B / \text{PCB}_B$$

dove la concentrazione in unità TE di PCDF e PCDD e la concentrazione analitica dei PCB sono rispettivamente, per ogni campione, lo scarto massimo stimato per eccesso ( $+50\%$ ) e lo scarto massimo stimato per difetto ( $-20\%$ ) sui valori medi determinati. Dai quattro valori ottenuti si è stimato il valore medio  $\langle Q_B \rangle$  (e la sua deviazione standard):

$$2/B) \quad \langle Q_B \rangle = (105 \pm 33) \times E-6$$

In mancanza di determinazioni dirette di PCDF e PCDD, ma nota la quantità di PCB in una matrice, è stato utilizzato questo secondo valore  $\langle Q_B \rangle$ , ottenuto da assunzioni più conservative di  $\langle Q_A \rangle$ , per stimare il livello virtuale TE di PCDF e PCDD nella medesima matrice.

In Tabella 9 sono identificati, oltre ai quattro campioni già menzionati, campioni di matrici varie prelevati

all'interno della SSE incidentata e nell'ambiente esterno, entro il perimetro della stessa SSE, che sono stati analizzati dall'ISS; i risultati delle determinazioni analitiche di PCB, PCDF e PCDD sono riportati in Tabella 10.

**5.2.2. Sottostazione ambulante (SSA) di Bologna (incendio dell'ambulante)**

**Sottostazione elettrica (SSE) di Eccellente (scoppio di un condensatore)**

**Sottostazione elettrica (SSE) di Zagarolo (scoppio di un condensatore)**

In Tabella 9 sono identificati i campioni relativi a questi incidenti esaminati dall'ISS; i risultati delle determinazioni di PCB, PCDF e PCDD sono riportati in Tabella 10.

**5.3. Elaborazione dei risultati: confronto dei rapporti di concentrazione [PCDF + PCDD] vs/[PCB] tra fluidi non incidentati e matrici coinvolte in incidenti**

Sui valori trasformati logaritmicamente ( $\ln$ ) dei rapporti delle concentrazioni analitiche  $[\text{PCDF} + \text{PCDD}]/[\text{PCB}]$  dei 29 campioni relativi ad incidenti è stata effettuata un'analisi statistica con le modalità già descritte nel paragrafo precedente. Nella Tabella 11 sono riportati i parametri che risultano caratterizzare questa distribuzione ed i parametri, relativi alla distribuzione dei dati dei campioni 32-42, del gruppo dei fluidi non incidentati.

Dal confronto dei valori medi delle due distribuzioni si osserva che i livelli cumulativi di PCDF e PCDD nei fluidi che hanno subito uno "stress" termico sono di circa due ordini di grandezza superiori ai livelli di fondo determinati nei fluidi prelevati da apparecchiature non inciden-

tate. A questo incremento dei valori analitici non sembra corrispondere un aumento parallelo della tossicità, come si può dedurre confrontando i valori cumulativi in unità TE ottenuti dalla conversione dei dati omologo-specifici dei fluidi non incidentati con quelli dei campioni relativi ad incidenti (Tabella 12).

L'analisi statistica sui campioni relativi ad incidenti non ha evidenziato variazioni significative dei "pattern" analitici in relazione ai seguenti fattori differenziali: tipologia dell'incidente, tipologia dell'apparecchiatura elettrica, tipologia del fluido di riempimento, e tipologia della matrice analizzata. La mancanza di chiare evidenze sperimentali per differenziare fenomeni di variazione di "pattern" è legata, naturalmente, anche al numero limitato di campioni disponibili.

Ogni sottogruppo omologo, costituito da dati normalizzati rispetto ai PCB e ln-trasformati, è risultato essere caratterizzato da un alto livello di normalità ( $W > 0.9$ ). Per determinare il contributo di ogni gruppo all'incremento globale della concentrazione di PCDF e PCDD sono stati studiati gli incrementi relativi  $(C_2 - C_1)/C_1$ , dove:  $C_1$  e  $C_2$  sono i valori medi delle concentrazioni di PCDF e PCDD normalizzate al contenuto in PCB in fluidi non coinvolti e coinvolti in incidenti, rispettivamente. Gli aumenti relativi omologo-specifici sono illustrati nella Tabella 13: si osserva che gli omologhi con grado di clorurazione superiore, ma con tossicità nettamente minore rispetto agli omologhi tetra- e pentasostituiti, appaiono avere una maggiore resa di formazione e forniscono quindi un contributo maggiore all'aumento globale di PCDF e PCDD che, tuttavia, non si riflette nel dato finale TE in cui subentra il peso tossicologico dell'omologo.

## 6. VALUTAZIONE DELL' AFFIDABILITA' DELLE PROCEDURE ANALITICHE

### 6.1. Valutazione dei protocolli analitici

L'analisi puntuale dei protocolli operativi impiegati da entrambi gli Istituti, nonché i controlli di qualità intralaboratorio eseguiti nel corso delle indagini, confermano che le tecniche ed i metodi che costituiscono le procedure rappresentano una scelta valida e, pertanto, dovrebbero fornire dati con un livello di attendibilità adeguato al tipo di analisi in oggetto. Tali considerazioni trovano sostegno anche nelle valutazioni che seguono.

### 6.2. Analisi di dati paralleli ISS e ISFS

Nell'ambito delle attività in collaborazione, diversi campioni sono stati analizzati sia dall'ISS che dall'ISFS in modo parallelo ma totalmente autonomo. Il controllo, casuale ed al di fuori di un programma di qualità interlaboratorio, ha generato i due gruppi di coppie di dati riportate in Tabella 14 (N = 43) e in Tabella 15 (N = 13). Le coppie sono state ordinate secondo l'ordine crescente dei risultati ISS, considerati per l'occasione di riferimento. I dati, espressi nelle unità originali di misura, sono relativi a matrici eterogenee, quali: fluidi dielettrici, superfici assorbenti ("scrape test"), e non assorbenti ("wipe test"), e strati superficiali di terreno. Anche le unità di misura, nelle due tabelle, sono tra loro incongruenti.

Per una valutazione dell'affidabilità delle procedure, sono state escluse preliminarmente tutte quelle coppie in cui era presente un risultato non determinato (nelle tabelle, "nd" o "ls") oppure entrambi i risultati erano espressi con i pertinenti valori di soglia di rilevamento.

Questa operazione comporta la diminuzione del numero effettivo di coppie utilizzabili ad  $N = 36$  per la Tabella 14 ed  $N = 10$  per la Tabella 15, talché entrambi i gruppi, ed in particolare il secondo (rilevamenti specifici per la SSE di Torricola), risultano costituiti da un numero piuttosto limitato di dati sperimentali. L'analisi è stata eseguita mediante il pacchetto statistico BMDP, della BMDP Statistical Software, revisione 1990.

Si è dapprima definita la variabile:

$$Y = \text{abs}[X_1 - X_2]/X_1$$

Per ogni coppia  $X_1 - X_2$ ,  $Y$  fornisce lo scarto assoluto relativo tra il dato ISS ( $X_1$ ) ed il dato ISFS parallelo ( $X_2$ ). Si nota che  $Y$  è adimensionale e, pertanto, decade l'incompatibilità associata all'uso di unità di misura incongruenti prima evidenziata per le due tabelle. Per entrambi i gruppi di dati, le distribuzioni di  $Y$  sono risultate non normali ( $W < 0.4$ ; valore di riferimento,  $P = 0.9$ ) per cui si è definita la variabile  $W$  (trasformata logaritmica):

$$W = \ln[Y]$$

La distribuzione di  $W$  per gli  $N = 36$  dati di Tabella 14 verifica soddisfacentemente ( $P > 0.75$ ) il saggio di normalità. Il livello di normalità migliora nettamente ( $P > 0.9$ ) se si considerano aberranti (criterio di Chauvenet,  $P > 0.95$ ) i due dati corrispondenti alle coppie #07 e #08. Con la loro esclusione, il gruppo risulta così caratterizzato:

N	34
valore medio, $\langle W \rangle$	-1.321
errore "standard"	0.198

deviazione "standard"	1.156	
limite fiduciale superiore	-0.917	P > 0.95
limite fiduciale inferiore	-1.724	P > 0.95

La distribuzione di W per gli N = 10 dati di Tabella 15 soddisfa il criterio di normalità (P > 0.9). Anche in questo caso si individua un aberrante (#04; P > 0.95). Il gruppo emendato è così caratterizzato:

N	9	
valore medio, <W>	-2.180	
errore "standard"	0.573	
deviazione "standard"	1.719	
limite fiduciale superiore	-0.858	P > 0.95
limite fiduciale inferiore	-3.501	P > 0.95

Dalle stime suesposte si osserva come i due gruppi di dati non siano statisticamente distinguibili, e pertanto siano sottopopolazioni di un'unica distribuzione. Il gruppo degli N = 43 dati riuniti verifica il saggio di normalità (P = 0.9) ed è caratterizzato come segue:

N	43	
valore medio, <W>	-1.501	
errore "standard"	0.201	
deviazione "standard"	1.309	
limite fiduciale superiore	-1.095	P > 0.95
limite fiduciale inferiore	-1.907	P > 0.95

Poiché lo scarto massimo medio <Y> è chiaramente diverso da 0 in tutti i casi analizzati (Tabella 16), si è studiato l'effetto delle frequenze degli scarti in eccesso a fronte di quelli in difetto con la variabile:

$$Z = [X_1 - X_2]/X_1$$

applicata al gruppo selezionato di  $N = 43$  dati; anche la variabile  $Z$  soddisfa il saggio di normalità. Nella Tabella 16 vengono riassunti i risultati ottenuti nella presente analisi, sia in coordinate logaritmiche che lineari, per i gruppi di dati con e senza aberranti. Si nota che i tre aberranti esclusi da ciascun gruppo preso individualmente sono tali anche per il gruppo costituito dai dati riuniti.

### 6.3. Conclusioni

Sulla base delle osservazioni fatte nel precedente paragrafo e dalle valutazioni fornite dai due gruppi di dati riuniti (Tabella 16), è possibile trarre le seguenti conclusioni.

Lo scarto massimo medio  $\langle Y \rangle$  tra i dati dell'ISS e quelli dell'ISFS è risultato pari al 22%. Se consideriamo i limiti fiduciali associati a tale valore medio, lo scarto massimo atteso risulta contenuto tra il 15 ed il 34% (limite fiduciale superiore). Il valore dello scarto, anche quello più conservativo, appare compatibile con l'accuratezza in genere richiesta nei rilevamenti ambientali mediante metodi di "screening". Si deve sottolineare a questo proposito che la procedura adottata fornisce una stima diretta della quantità complessiva dei PCB presenti, miscele complesse di composti con elettroaffinità anche fortemente differenziate: pertanto, per sua natura opera con un livello di affidabilità inferiore a quello atteso da procedure che sfruttino tecniche omologo- o congenerespecifiche.

Dall'analisi della distribuzione degli scarti relativi  $Z$  risulta che la deviazione media ( $\langle Z \rangle$ ) tra i dati dell'ISS e quelli dell'ISFS è +6.0 %. Facendo riferimento per l'occasione ai dati dell'ISS, questo significa che, dati aberranti a parte, l'ISFS tende più a sottodimensionare (frequenza, 28/43) che a sovradimensionare (frequenza, 15/43).

Prendendo invece come riferimento i dati dell'ISFS il discorso viene ovviamente capovolto. Sia  $\langle Z \rangle$  che i limiti fiduciali ad essa associati sono, tuttavia, compatibili con l'affidabilità richiesta alla procedura, come già osservato. Si nota, inoltre, che la massima sottostima attesa,  $UCL_z = +22\%$ , corrisponde allo scarto massimo medio  $\langle Y \rangle$  precedentemente individuato.

Le considerazioni surriportate valgono per un gruppo di dati dal quale sono stati esclusi tre aberranti. La frequenza (3/46 o 6.52%) di questi ultimi non deve essere sottovalutata: infatti, si evince che gli aberranti possono anche costituire una frazione non trascurabile dell'intero insieme numerico. Tuttavia, si osserva che i tre dati riguardano, senza esclusione, rilevamenti di PCB per l'ISS presenti a livello di soglia di rilevamento o addirittura non determinabili. Perciò l'effetto di questi rilevamenti aberranti è quello d'incrementare, in modo modesto o trascurabile la stima del rischio complessivo rendendola più conservativa. Anche se entro certi termini questo effetto può essere apprezzato sul piano igienico-sanitario, la presenza degli aberranti mette in evidenza un problema metodologico probabilmente associato all'uso della bassa risoluzione gas cromatografica e ad una impropria definizione della soglia di rilevamento.

Infine, con riferimento al Paragrafo 5.2.1.4, si richiama che i valori estrapolati TE (livelli cumulativi di PCDD e OCDF) sono sovrastimati mediamente di un fattore 5 già quando basati sul valore medio  $\langle Q \rangle$ ; una sovrastima maggiore si avrebbe dall'impiego della deviazione massima associata a  $\langle Q \rangle$ . Questo sovradimensionamento è tale da assorbire le incertezze associate alle misurazioni sperimentali e fornisce indicazioni chiaramente conservative.

## BIBLIOGRAFIA

1. Hutzinger, O., Safe, S., and Zitko, V. (1974). The Chemistry of PCBs. CRC Press.
2. Tatsukawa, R., and Tanabe, S. (1984). In: PCB Seminar Proceedings. Ministry of Housing, Physical Planning and Environment, Barros et al. Eds., The Hague.
3. Collier, J.L., Hurley, S.S., Welborn, M.E., Hansen, L.G. (1976): Bullettin of Environmental Contamination and Toxicology 16, 182.
4. Dewailly, E., Tremblay-Rousseau, H., Carrier, G., Groulx, S., Gingras, S., Boggess K., Stanley, J., and Weber, J.P. (1990). In: Proceedings of the 10th International Meeting "Dioxin '90". Hutzinger, O. and Fiedler, H. Eds., Ecoinforma Press (Bayreuth). Vol.1, 227-230.
5. Parkinson, A., and Safe, S. (1987). In: Polychlorinated Biphenyls (PCBs): Mammalian and Environmental Toxin Series 1. Safe, S. and Hutzinger O. Eds, Springer-Verlag.
6. Safe, S.D. (1990): Critical Reviews in Toxicology 21, 51-88.
7. Buser, H.R. (1985): Environmental Health Perspectives 60, 259-267.
8. Schecter, A. and Tiernan, T. (1985): Environmental Health Perspectives 60, 305-313.
9. Erickson, M.D., Swanson S.E., Flora, J.D. and Hinshaw G.D. (1989): Environmental Science and Technology 23, 462-470.
10. Elo, O., Vuojolahti, P., Janhunen H. and Rantanen J. (1985): Environmental Health Perspectives 60, 315-319.
11. US NIOSH (1986): Polychlorinated Biphenyls (PCB's): Potential Health Hazards from Electrical Equipment Fires or Failures. DHHS (NIOSH) Publication No. 86-111.
12. Cull, M.R. and Dobbs A.J. (1984): Chemosphere 13, 1085-1089.
13. Brown, J.F.Jr., Carnahan J. C., Steven B.D., Groves J.T., Ligon W.V., May, R.J., Wagner, R.E. and Hamilton, S.B. (1988); Chemosphere 17, 1697-1702.
14. Commissione Consultiva Tossicologica Nazionale: Raccolta di pareri espressi durante l'anno 1988. ISSN-0394-9311. Serie Relazioni 89/3.
15. De Felip, E., di Domenico, A., Grande, M., and Pazzaglia, R. (1990): International Journal of Environmental Analytical Chemistry 38, 607-616.
16. di Domenico, A., Silano, V., Viviano, G., e Zapponi, G. (1980): Ecotoxicology and Environmental Safety 4, 283-297.
17. Cattabeni, F., di Domenico, A., e Merli, F. (1986): Ecotoxicology and Environmental Safety 12, 32-52.
18. US EPA (1987): Interim Procedures for Estimating Risks Associated with Exposures to Mixtures of Chlorinated

- Dibenzo-p-dioxins and Dibenzofurans (CDDs and CDFs).  
EPA/625/3-87/012, Risk Assessment Forum, US Environmental Protection Agency, Washington, DC (US).
19. di Domenico, A., Silano, V., Viviano, G., e Zapponi, G. (1980): Ecotoxicology and Environmental Safety 4, 298-320.
  20. di Domenico, A., Silano, V., Viviano, G., e Zapponi, G. (1980): Ecotoxicology and Environmental Safety 4, 321-326.
  21. di Domenico, A., De Felip, E., Ferri, F., Iacovella, N., Miniero, R., Scotto di Tella, E., Tafani, P., e Turrio Baldassarri, L. (1992): Microchemical Journal 46, 48-81.
  22. US EPA (1989) : Interim Procedure for Estimating Risks Associated with Exposures to Mixtures of Chlorinated Dibenzo-p-dioxins and Dibenzofurans (CDDs and CDFs) and 1989 Update. EPA/625/3-89/016, Risk Assessment Forum, US Environmental Protection Agency (Washington, DC).

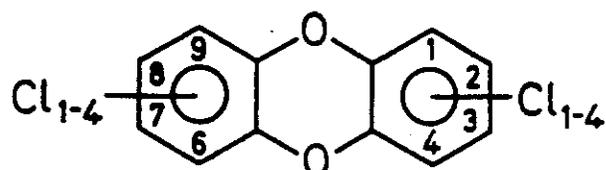
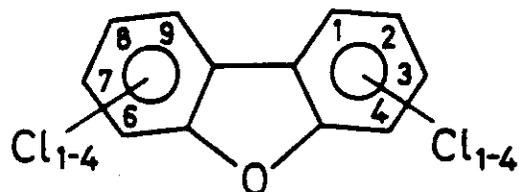
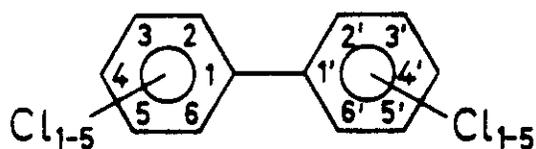
PCDD<sub>s</sub>PCDF<sub>s</sub>PCB<sub>s</sub>

Figura 1. Struttura generale dei policlorobifenili, delle policlorodibenzodiossine e dei policlorodibenzofurani.

**Tabella 1.** Distribuzione degli isomeri e dei congeneri di PCB, PCDD e PCDF.

---

**Sezione A: PCB**

---

No. degli atomi di cloro sostituenti	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
No. dei congeneri	3	12	24	42	46	42	24	12	3	1

---

**Sezione B: PCDD e PCDF**

---

No. degli atomi di cloro sostituenti	1	2	3	4	5	6	7	8
PCDD	2	10	14	22	14	10	2	1
PCDF	4	16	28	38	28	16	4	1

**Tabella 2.** Fattori TEF ("Toxicity Equivalency Factor", US EPA 1987) delle tossicità relative inter- e intra-gruppo isomerico per esprimere PCDD e PCDF in unità TE o "diossi-na-equivalenti".

PCDD	TEF	PCDF	TEF
M <sub>1</sub> CDD, D <sub>2</sub> CDD, T <sub>3</sub> CDD	0	M <sub>1</sub> CDF, D <sub>2</sub> CDF T <sub>3</sub> CDF	0
2,3,7,8-T <sub>4</sub> CDD altre T <sub>4</sub> CDD	1 0.01	2,3,7,8-T <sub>4</sub> CDF altri T <sub>4</sub> CDF	0.1 0.001
2,3,7,8-P <sub>5</sub> CDD altre P <sub>5</sub> CDD	0.5 0.005	2,3,7,8-P <sub>5</sub> CDF altri P <sub>5</sub> CDF	0.1 0.001
2,3,7,8-H <sub>6</sub> CDD altre H <sub>6</sub> CDD	0.04 0.0004	2,3,7,8-H <sub>6</sub> CDF 2,3,7,8-H <sub>6</sub> CDF	0.01 0.0001
2,3,7,8-H <sub>7</sub> CDD altre H <sub>7</sub> CDD	0.001 0.00001	2,3,7,8-H <sub>6</sub> CDF altri H <sub>7</sub> CDF	0.001 0.00001
O <sub>8</sub> CDD	0	O <sub>8</sub> CDF	0

**Tabella 3.** Fattori TEF ("Toxicity Equivalency Factor) proposti [6] per i diversi congeneri dei PCB.

Congenero	TEF proposto
3,3',4,4'-P <sub>5</sub> CB	0.1
3,3',4,4',5,5'-H <sub>6</sub> CB	0.05
3,3',4,4'-T <sub>4</sub> CB	0.01
PCB mono-orto coplanari	0.001
PCB diorto coplanari	0.00002
Altri	?

**Tabella 4.** Fluidi dielettrici prelevati da apparecchiature elettriche, non incidentate, in regolare servizio: identificazione dei campioni e delle apparecchiature campionate.

No.	Identificazione	Apparecchiatura
1	091/RMT/CT2	Trasformatore
2	095/RMT/CT2	Trasformatore
3	189/SZZ/SSE	Trasformatore
4	210/CST/SSE	Trasformatore
5	229/TRR/SSE	Trasformatore
6	313/RM-CSL/CT	Fusto
7	108/ITR/SSE	Trasformatore
8	140/ZGR/SSE	Trasformatore
9	375/RM-SMT/CT	Interruttore
10	361/RM-TIB/CT	Trasformatore
11	GLL/727	Interruttore
12	110/ITR/SSE	Trasformatore
13	039/FND/SSE	Trasformatore
14	258/CLF/SSE	Trasformatore
15	392/ORV/SSE	Trasformatore
16	CMN/400	Interruttore
17	CMN/405	Trasformatore amperometrico
18	197/SZZ/SSE	Trasformatore
19	134/ZGR/SSE	Trasformatore
20	242/RM-TV/CT	Interruttore
21	240/RM-TV/CT	Interruttore
22	GLL/712	Trasformatore
23	332/CPR/SSE	Trasformatore
24	386/ORV/SSE	Trasformatore
25	GLL/706	Trasformatore
26	340/PDM/SSE	Trasformatore
27	302/CCN/SSE	Trasformatore
28	221/CMP/SSE	Trasformatore
29	271/MRL/SSE	Trasformatore
30	PST/459	Trasformatore
31	PST/602	Trasformatore
32	042/FND/SSE	Trasformatore
33	224/CMP/SSE	Trasformatore
34	3566	Condensatore
35	001/RMT/CT4	Trasformatore
36	32671	Trasformatore
37	32670	Condensatore
38	16069	Condensatore
39	24248	Condensatore
40	2811	Condensatore
41	21670	Condensatore
42	32183	Condensatore

**Tabella 5.** Concentrazioni di PCB, PCDF, e PCDD normalizzate rispetto ai PCB nei campioni di fluido dielettrico identificati nella Tabella 4.

No.	PCB (g/g) <sup>a</sup>						
-----	---------------------------	-----	---------------------------	-----	---------------------------	-----	---------------------------

**Sezione A**

1	<1.0 E-8 <sup>b</sup>	9	<1.0 E-8	17	2.7 E-4 <sup>f</sup>	25	4.5 E-4 <sup>f</sup>
2	<1.0 E-8	10	6.0 E-5 <sup>f</sup>	18	3.0 E-4 <sup>f</sup>	26	5.0 E-4 <sup>f</sup>
3	<1.0 E-8	11	7.0 E-5 <sup>f</sup>	19	3.0 E-4 <sup>f</sup>	27	5.6 E-4 <sup>f</sup>
4	<1.0 E-8	12	1.7 E-4 <sup>f</sup>	20	3.0 E-4 <sup>f</sup>	28	5.9 E-4 <sup>f</sup>
5	<1.0 E-8	13	1.7 E-4 <sup>f</sup>	21	3.4 E-4 <sup>e</sup>	29	7.4 E-4 <sup>f</sup>
6	<1.0 E-8	14	1.8 E-4 <sup>f</sup>	22	3.5 E-4 <sup>f</sup>	30	7.7 E-4 <sup>f</sup>
7	<1.0 E-8	15	1.8 E-4 <sup>f</sup>	23	3.9 E-4 <sup>f</sup>	31	2.1 E-3 <sup>f</sup>
8	<1.0 E-8	16	2.5 E-4 <sup>f</sup>	24	4.2 E-4 <sup>f</sup>		

**Sezione B**

No.	PCB (g/g) <sup>a</sup>	Y <sub>A</sub> <sup>c</sup> (g/g) <sup>c</sup>	Y <sub>H</sub> <sup>c</sup> (g/g) <sup>c</sup>	Y <sub>C</sub> <sup>c</sup> (g/g) <sup>c</sup>
32	2.0 E-2 <sup>f</sup>	2.8 E-7	6.3 E-8	6.0 E-9
33	4.0 E-2 <sup>f</sup>	1.5 E-6	2.2 E-7	7.6 E-8
34	5.0 E-2 <sup>f</sup>	9.4 E-7	9.1 E-8	1.3 E-8
35	4.1 E-1 <sup>f</sup>	2.4 E-5	2.2 E-6	5.3 E-7
36	5.0 E-1 <sup>e</sup>	4.2 E-6	3.1 E-7	6.5 E-8
37	5.2 E-1 <sup>d</sup>	7.6 E-6	7.7 E-7	1.6 E-7
38	6.4 E-1 <sup>d</sup>	1.5 E-6	2.7 E-7	5.1 E-8
39	6.6 E-1 <sup>d</sup>	3.7 E-7	6.2 E-8	1.8 E-8
40	8.0 E-1 <sup>d</sup>	2.3 E-6	3.3 E-7	8.5 E-8
41	8.4 E-1 <sup>d</sup>	3.3 E-6	4.7 E-7	8.7 E-8
42	9.9 E-1 <sup>d</sup>	8.9 E-7	1.9 E-7	3.6 E-8

(a) Quantità di PCB per quantità unitaria di fluido dielettrico. (b) 1.0 E-8 = 10 ng/g. Il segno "<" indica che il valore è al di sotto del valore di soglia. (c) Concentrazione cumulativa di PCDF e PCDD per quantità unitaria di PCB nello stesso campione. Per la definizione di Y<sub>A</sub>, Y<sub>H</sub>, e Y<sub>C</sub>, cfr. #5.1. (d) Standard di riferimento: Aroclor 1242. (e) Standard di riferimento: Aroclor 1254. (f) Standard di riferimento: Aroclor 1260.

**Tabella 6.** Distribuzione per tipologia di apparecchiatura dei contenuti in PCB dei fluidi identificati in Tabella 4, raggruppati in classi di concentrazione.

Concentrazione PCB (g/g) <sup>a</sup>	Apparecchiatura				
	tr. <sup>b</sup>	cn. <sup>c</sup>	int. <sup>d</sup>	tr.a. <sup>e</sup>	tot. <sup>f</sup>
< 1.0 E-7	6	0	2	0	8
1.0 E-7 - 1.0 E-4	1	0	1	0	2
1.0 E-4 - 1.0 E-1	18	1	3	1	23
> 1.0 E-1	2	6	0	0	8

(a) Quantità di PCB per quantità unitaria di fluido dielettrico. (b) Trasformatori. (c) Condensatori. (d) Interruttori. (e) Trasformatori amperometrici. (f) Totale per ogni classe.

**Tabella 7.** Risultati dell'analisi statistica effettuata sulle distribuzioni delle concentrazioni cumulative di PCDF e PCDD, normalizzate rispetto ai PCB,  $Y_A$ ,  $Y_H$ , e  $Y_C$  (per la loro definizione, cfr. #5.1), in campioni di fluidi non incidentati.

PARAMETRO	$Y_A^a$	$Y_H^a$	$Y_C^a$
N	11	11	11
Media	-11.9 6.56 E-6 <sup>b</sup>	-15.2 2.57 E-7	-16.8 5.24 E-8
SD <sup>c</sup>	1.49	1.07	1.23
LCL <sup>d</sup>	-12.9 2.40 E-6	-15.9 1.25 E-7	-17.6 2.29 E-8
UCL <sup>d</sup>	-10.9 1.79 E-5	-14.5 5.29 E-7	-15.9 1.20 E-7
W <sup>f</sup>	0.97	0.95	0.97

(a) Per ogni variabile  $Y$ , i dati sono riportati in coordinate logaritmiche (colonna a sinistra) e nelle corrispondenti coordinate lineari (colonna a destra, g/g o gTE/g).  
 (b)  $6.56 \text{ E-6} = 6.56 \mu\text{g/g}$ . (c) Deviazione standard. (d) Limite inferiore dell'intervallo di confidenza (95%). (e) Limite superiore dell'intervallo di confidenza (95%). (f) Grado di normalità (test di normalità di Shapiro e Wilk; soglia di normalità,  $W = 0.90$ ).

**Tabella 8.** Risultati delle determinazioni di PCB, PCDF e PCDD effettuate dall'ISS su quattro campioni di matrici varie, relativi all'incidente di Torricola. Le concentrazioni di PCDF e PCDD sono espresse in unità diossina-equivalenti (cfr. #5.2.1.4).

No. <sup>a</sup>	[PCDF+PCDD] mgTE/campione ±50%	[PCB] mg/campione ±20%	[PCDF+PCDD]/ <sup>b</sup> [PCB]	[PCDF+PCDD]/ <sup>c</sup> [PCB]
1	96 ± 48	1.4 ± 0.28	69 E-6	82 E-6
2	110 ± 55	1.9 ± 0.38	58 E-6	72 E-6
3	220 ± 110	1.9 ± 0.38	116 E-6	145 E-6
4	260 ± 130	2.8 ± 0.56	93 E-6	116 E-6

(a) Campioni indicati nelle Tabelle 9 e 10 come, rispettivamente, No. 57, 58, 59, 60. (b) Rapporto tra i valori medi delle concentrazioni. (c) Rapporto tra lo scarto massimo stimato per eccesso (+50%) di [PCDF+PCDD] e lo scarto massimo stimato per difetto (-20%) di [PCB].

**Tabella 9.** Campioni associati ad incidenti: identificazione, tecnica di prelievo, matrice campionata.

N.	N.protocollo	Tecnica di campionamento	Matrice campionata
<b>7/Eccellente:</b>			
43	n.7/COND	Aspirazione	Fluido
<b>Zagarolo</b>			
44	1A/ZGR	"Wipe test"	Parete
45	7A/ZGR	"Wipe test" e "scrape test"	Segatura
<b>Bologna</b>			
46	3/13145	"Wipe test"	Pavimento
47	4/13146	"Scrape test"	Pavimento
<b>Torricola</b>			
48	1/11/12360	"Wipe test"	Pavimento
49	2/12/12361	"Wipe test"	Pavimento
50	3/13/12362	"Wipe test"	Pavimento
51	4/14/12363	"Wipe test"	Armadio metallico
52	5/15/12364	Asportazione superficiale	Armadio metallico
53	6/16/12365	"Wipe test"	Intonaco
54	7/17/12366	Asportazione superficiale	Terreno
55	8/18/12367	Asportazione superficiale	Terreno
56	9/19	"Wipe test"	Armadio metallico
57	1/12369	Asportazione superficiale	Armadio metallico
58	2/12370	"Wipe test"	Armadio metallico
59	3/12371	"Wipe test"	Pavimento
60	4/12372	"Wipe test"	Intonaco
61	6/26638	Asportazione superficiale	Terreno
62	7/26639	Asportazione superficiale	Terreno
63	12/26644	Asportazione superficiale	Terreno
64	13/26645	Asportazione superficiale	Terreno

**Tabella 10.** Concentrazioni di PCB, PCDF e PCDD normalizzate rispetto ai PCB (per la definizione di  $Y_A$ ,  $Y_H$ , e  $Y_C$ , cfr. #5.1) in campioni di matrici contaminate da PCB sversati in seguito ad incidenti (Tabella 9).

No.	PCB (g/g) <sup>a,b</sup>	$Y_A$ (g/g) <sup>c</sup>	$Y_H$ (g/g) <sup>c</sup>	$Y_C$ (g/g) <sup>c</sup>
43	8.20 E-1	8.07 E-7	1.05 E-7	4.26 E-8
44	5.96 E-1	3.30 E-3	1.05 E-6	8.29 E-8
45	3.55 E-2	1.16 E-6	1.62 E-7	5.88 E-8
46	2.78 E-3	1.08 E-4	1.06 E-5	nd
47	7.80 E-1	8.90 E-6	9.04 E-7	nd
48	2.43 E-1	1.90 E-6	2.25 E-8	nd
49	5.96 E-2	6.64 E-5	6.42 E-6	nd
50	6.08 E-2	2.17 E-4	1.94 E-5	nd
51	7.44 E-3	2.91 E-7	3.43 E-8	nd
52	4.78 E-4	nd	nd	nd
53	2.40 E-2	2.55 E-5	2.33 E-6	nd
54	6.88 E-2	4.18 E-7	4.00 E-8	nd
55	7.19 E-3	4.03 E-7	3.85 E-8	nd
56	3.91 E-3	2.72 E-5	2.48 E-6	nd
57	1.47 E-2	9.52 E-7	9.62 E-8	nd
58	8.98 E-1	3.76 E-5	2.44 E-6	nd
59	7.60 E-3	8.15 E-6	8.72 E-7	nd
60	3.73 E-2	3.43 E-5	3.46 E-6	nd
61	<3.00 E-5	5.80 E-8	6.71 E-9	nd
62	<3.00 E-5	5.80 E-8	6.71 E-9	nd
63	<3.00 E-5	5.80 E-8	6.71 E-9	nd
64	1.60 E-5	2.33 E-8	2.90 E-9	nd

(a) Quantità di PCB espressa per unità di peso di fluido dielettrico (g/g) per il campione No.48, per unità di superficie campionata (g/m<sup>2</sup>) per i campioni No. 44,45, 48-53, 57,59,60 e per unità di matrice disidratata (g/kg) per i campioni prelevati mediante carotaggio o asporto meccanico No. 45, 47, 54, 55, 58 e 61-64. (b) Standard di riferimento: Aroclor 1242 per i campioni no. 43-45, Aroclor 1254 per tutti gli altri campioni. (c) Valori cumulativi di PCDF e PCDD normalizzati alla corrispondente concentrazione di PCB.

**Tabella 11.** Risultati dell'analisi statistica effettuata sulle concentrazioni di PCDF e PCDD, normalizzate rispetto ai PCB, in campioni di fluidi non coinvolti in incidenti (Campioni No. 32-42 della Tabella 4) ed in campioni di matrici contaminate (come da Tabella 9: non sono inclusi i campioni No. 52, 61, 62, e 63).

PARAMETRO	$[\text{PCDF} + \text{PCDD}]_A / [\text{PCB}]^a$			
	FLUIDI NON INCIDENTATI		MATICI CONTAMINATE IN SEGUITO AD INCIDENTI	
N	11		18	
Media	-11.93	6.56 E-6	-7.81	4.04 E-4
SD	1.49		3.23	
LCL(95%)	-12.93	2.40 E-6	-9.42	8.10 E-5
UCL(95%)	-10.93	1.79 E-5	-6.21	2.01 E-3
W	0.97		0.95	

(a) Espressi in g/g (a destra in ogni colonna). A sinistra in ciascuna colonna sono riportati i dati trasformati in coordinate logaritmiche. (b)  $6.56 \text{ E-}6 = 0.00000656$ . (c) Test di normalità di Shapiro e Wilk (valore di soglia,  $W > 0.9$ ).

**Tabella 12.** Risultati dell'analisi statistica effettuata sulle concentrazioni di PCDF e PCDD, espresse in unità TE e normalizzate rispetto ai PCB, ricavate tramite determinazioni omologo-specifiche (cfr. #5.2 e 5.2.1.4). I dati sono relativi a campioni di fluidi non incidentati (No. 32-42, Tabella 4) ed a campioni di matrici contaminate da fluidi incidentati (come da Tabella 9; non sono inclusi i campioni No. 52, 61, 62 e 63).

PARAMETRO	$[\text{PCDF} + \text{PCDD}]_H / [\text{PCB}]^a$			
	FLUIDI NON INCIDENTATI		MATICI CONTAMINATE IN SEGUITO AD INCIDENTI	
N		11		18
Media	-15.2	2.57 E-7	-14.5	4.93 E-7
SD	1.07		2.37	
LCL(95%)	15.9	1.25 E-7	-15.7	1.52 E-7
UCL(95%)	-14.5	5.29 E-7	-13.3	1.60 E-6
W <sup>c</sup>	0.95		0.96	

(a) Espresi in gTE/g (a destra in ogni colonna). A sinistra in ciascuna colonna sono riportati i dati trasformati in coordinate logaritmiche. (b)  $2.57 \text{ E-}7 = 0.000000257$ . (c) Test di normalità di Shapiro e Wilk (valore di soglia,  $W > 0.9$ ).

**Tabella 13.** Medie dei livelli di concentrazione ln-trasformati e normalizzati rispetto ai PCB, degli omologhi di PCDF e PCDD rilevati in fluidi dielettrici non incidentati (Campioni No. 32-42 della Tabella 4) ed in varie matrici contaminate da fluidi a seguito di incidenti (Tabella 9): corrispondenti incrementi relativi omologo-specifici.

OMOLOGO	[OMOLOGO]/[PCB] <sup>a</sup>		
	FLUIDI NON INCIDENTATI (C <sub>1</sub> )	MATRICI CONTAMINATE IN SEGUITO AD INCIDENTI (C <sub>2</sub> )	INCREMENTO RELATIVO <sup>b</sup>
T <sub>4</sub> CDD	5.57	7.97	0.431
P <sub>5</sub> CDD	5.21	8.28	0.589
H <sub>6</sub> CDD	5.19	8.46	0.630
H <sub>7</sub> CDD	4.04	7.97	0.973
O <sub>8</sub> CDD	3.77	8.19	1.17
T <sub>4</sub> CDF	7.38	12.23	0.657
P <sub>5</sub> CDF	7.36	10.90	0.481
H <sub>6</sub> CDF	6.45	9.45	0.465
H <sub>7</sub> CDF	5.49	8.73	0.590
O <sub>8</sub> CDF	3.85	8.53	1.22

(a) Espressi in g/g e moltiplicati per 10<sup>9</sup> prima della trasformazione in coordinate logaritmiche. (b) (C<sub>2</sub> - C<sub>1</sub>)/C<sub>1</sub>.

**Tabella 14.** Livelli<sup>a</sup> di PCB in fluidi dielettrici prelevati da apparecchiature elettriche, non incidentate, in regolare servizio: confronto tra dati ISS e dati ISFS. Per l'identificazione dei campioni, si rimanda alla Tabella 4.

No.	PCB (mg/kg)		No.	PCB (mg/Kg)	
	ISS	ISFS		ISS	ISFS
01	< 1.0 E-1 <sup>b</sup>	< 5.0 E-1 <sup>c</sup>	23	3.5 E+2	2.3 E+2
02	< 1.0 E-1	< 5.0 E-1	24	3.9 E+2	2.5 E+2
03	< 1.0 E-1	< 5.0 E-1	25	4.2 E+2	4.0 E+2
04	< 1.0 E-1	< 5.0 E-1	26	4.5 E+2	3.0 E+2
05	< 1.0 E-1	< 5.0 E-1	27	5.6 E+2	1.5 E+2
06	< 1.0 E-1	1s <sup>d</sup>	28	5.9 E+2	2.8 E+2
07	< 1.0 E-1	3.0 E+1	29	7.4 E+2	2.6 E+2
08	< 1.0 E-1	5.0 E+1	30	7.7 E+2	5.2 E+2
09	4.0	1s	31	2.1 E+3	2.1 E+2
10	6.0 E+1	9.0 E+1	32	2.0 E+4	1,6 E+4
11	6.0 E+1	1.2 E+1	33	4.0 E+4	1.1 E+4
12	7.0 E+1	1.2 E+2	34	5.0 E+4	1.0 E+4
13	7.0 E+1	1.4 E+2	35	4.1 E+5	9.8 E+5
14	1.7 E+2	1.2 E+2	36	5.0 E+5	5.8 E+5
15	1.8 E+2	1.7 E+2	37	5.2 E+5	6.8 E+5
16	1.8 E+2	1.9 E+2	38	6.4 E+5	3.1 E+5
17	2.5 E+2	3.4 E+2	39	6.6 E+5	1.2 E+5
18	2.7 E+2	2.1 E+2	40	8.0 E+5	7.3 E+5
19	3.0 E+2	2.7 E+2	41	7ecc <sup>e</sup>	5.8 E+5
20	3.0 E+2	4.5 E+2	42	8.4 E+5	8.0 E+5
21	3.0 E+2	4.5 E+2	43	9.9 E+5	9.8 E+5
22	3.4 E+2	3.5 E+2			

(a) Valori approssimati a due cifre significative. (b) <1.0 E-1 = <0.10 (soglia di rilevamento: 0.05 nei calcoli). (c) Soglia di rilevamento. (d) Campione perso. (e) Fluido prelevato da un condensatore incidentato (scoppio).

**Tabella 15.** Dosaggio dei PCB<sup>a</sup> in matrici di varia natura campionate all'interno del perimetro della SSE di Torricola: confronto tra i dati ISS e i dati ISFS.

No.	Identificazione <sup>b</sup>	PCB (mg/100 ml)		Tipologia della matrice
		ISS	ISFS	
01	6/26638	<3.0 E-2	nd <sup>e</sup>	Terreno, asporto meccanico
02	7/26639	<3.0 E-2	nd	Terreno, asporto meccanico
03	12/26644	<3.0 E-3	nd	Terreno, asporto meccanico
04	5/15	3.0 E-2	1.3	Superficie, "scrape test"
05	13/26645	7.0 E-2	9.0 E-2	Terreno, asporto meccanico
06	4/14	5.8 E-1	5.0 E-1	Superficie, "wipe test"
07	1/11	1.5	2.6	Superficie, "wipe test"
08	8/18	1.6	1.6	Terreno, asporto meccanico
09	6/16	4.1	4.0	Superficie, "wipe test"
10	9/19	4.3	4.3	Superficie, "wipe test"
11	2/12	1.4 E+1	1.3 E+1	Superficie, "wipe test"
12	3/13	1.5 E+1	2.4 E+1	Superficie, "wipe test"
13	7/17	3.5 E+1	3.3	Terreno, asporto meccanico

(a) In soluzioni esaniche. Risultati normalizzati a 100 ml. (b) Numero originario d'identificazione del campione. (c) Valori approssimati a due cifre significative. (d) <3.0 E-2 = <0.030 (soglia di rilevamento: 0.01 nei calcoli). (e) Inferiore alla soglia di rilevamento.

**Tabella 16.** Sommario dei risultati ottenuti dall'analisi statistica dei gruppi di dati ottenuti da ISS e ISFS in parallelo.  $P_{(nor)}$  è l'indice di normalità definito nel testo (cfr. #7.2).

Grandezza	Coordinate logaritmiche	Dati privi di Coordinate logaritmiche	aberranti Coordinate lineari
<b>PCB in fluidi dielettrici</b>			
N	36	34	34
$P_{(nor)}$ <W>, <Y>	<0.9 0.878	>0.9 -1.321	0.267
SE	0.361	0.198	1.219
SD	2.167	0.198	3.179
UCL(95%)	-0.145	-0.917	0.400
LCL(95%)	-1.611	-1.724	0.178
<b>PCB in campioni di terreno e "wipe test" (SSE di Torricola)</b>			
N	10	9	9
$P_{(nor)}$ <W>, <Y>	>0.9 -1.587	>0.9 -2.180	0.113
SE	0.783	0.573	1.774
SD	2.478	1.719	5.580
UCL(95%)	0.185	-0.858	0.424
LCL(95%)	-3.360	-3.501	0.030
<b>Risultati relativi ai due gruppi riuniti</b>			
N	46	43	43
$P_{(nor)}$ <W>, <Y>	<0.9 -1.032	<0.9 -1.501	0.223
SE	0.329	0.201	1.223
SD	2.229	1.319	3.738
UCL(95%)	-0.370	-1.095	0.335
LCL(95%)	-1.694	-1.907	0.149
N			43
$P_{(nor)}$ <Z>			>0.9 0.06
SE			0.079
SD			0.521
UCL(95%)			0.221
LCL(95%)			-0.100

*Direttore dell'Istituto Superiore di Sanità  
e Responsabile scientifico: Francesco Antonio Manzoli*

*Direttore responsabile: Vilma Alberani*

*Stampato dal Servizio per le attività editoriali  
dell'Istituto Superiore di Sanità, Viale Regina Elena, 299 - 00161 ROMA*

*La riproduzione parziale o totale dei Rapporti e Congressi ISTISAN  
deve essere preventivamente autorizzata.*

*Reg. Stampa - Tribunale di Roma n. 131/88 del 1° marzo 1988*

*Roma, dicembre 1992 (n. 4) 12° Suppl.*