

SERVIZIO SANITARIO REGIONALE  
EMILIA-ROMAGNA

Azienda Unità Sanitaria Locale di Parma

Dipartimento di Sanità Pubblica



PROVINCIA  
DI PARMA

# PROGETTO DI SORVEGLIANZA DEGLI EFFETTI SANITARI DIRETTI E INDIRETTI DELL'IMPIANTO DI TRATTAMENTO RIFIUTI (PAIP) DI PARMA – Progetto Sorveglianza Sanitaria PAIP (PSS-PAIP)

## CONTROLLO DELLA FILIERA AGRO-ALIMENTARE

### Risultati Fase Ante-Operam

---

***In collaborazione con:***

*CTR Ambiente-Salute , ARPA Emilia Romagna*

*Università degli studi di Parma*

*ARPA Parma*

*IZS Lombardia ed Emilia Romagna*

*IREN AMBIENTE SpA*



Istituto Zooprofilattico Sperimentale  
della Lombardia e dell'Emilia Romagna

## Sommario

INTRODUZIONE.....	4
Note generali sulle attività svolte.....	4
Trattazione dei punti da 1.4 a 1.9 del Piano Operativo.....	4
Trattamento dei dati .....	5
Confronti fra gruppi di campioni .....	5
Microinquinanti organici .....	6
Stima delle tossicità equivalenti .....	6
Profilo tossicologico e confronti con i dati EFSA .....	6
Profilo chimico.....	7
RISULTATI DEL CAMPIONAMENTO SU LATTE DI MASSA.....	8
Organoclorurati (calcolo dei totali TEQ) e metalli.....	8
Test di Permutazione/Casualizzazione .....	12
Organoclorurati: profilo tossicologico dei campioni. Contributo dei singoli congeneri alla quantificazione dei totali TEQ-limite superiore e inferiore .....	14
Valutazione rispetto ai dati EFSA.....	14
Organoclorurati: profilo chimico dei campioni. Contenuto percentuale di diossine, furani e PCBs diossina-simili.....	16
RISULTATI DEL CAMPIONAMENTO SU FIENO.....	18
Organoclorurati (calcolo dei totali TEQ) e metalli.....	18
Test di Permutazione/Casualizzazione .....	21
Organoclorurati: profilo chimico e tossicologico dei campioni.....	22
Valutazione rispetto ai dati EFSA.....	22
Profilo chimico stimato per il primo taglio di fieno mantenendo le soglie di rilevabilità fissate nei primi mesi del 2012.....	22
RISULTATI DEL CAMPIONAMENTO SU UOVA.....	25
Organoclorurati (calcolo dei totali TEQ) e metalli.....	25
Test di Permutazione/Casualizzazione .....	26
Organoclorurati: profilo tossicologico dei campioni. Contributo dei singoli congeneri alla quantificazione dei totali TEQ-limite superiore e inferiore .....	27
Tabella 23. Contributo percentuale dei singoli congeneri al totale TEQ-limite superiore (media dei 5 contributi per l'area di maggior impatto e media dei 4 contributi per l'area di controllo) .....	27
Valutazione rispetto ai dati EFSA.....	27
Organoclorurati: profilo chimico dei campioni. Contenuto percentuale di diossine, furani e PCBs diossina-simili.....	28
RISULTATI DEL CAMPIONAMENTO SU MATRICI AGRONOMICHE.....	30
Considerazioni generali .....	30
Analisi dei campioni di pomodoro.....	31
Organoclorurati (calcolo dei totali TEQ) e metalli.....	31

Organoclorurati: profilo chimico dei campioni di pomodoro. Contenuto percentuale di diossine, furani, e PCBs diossina simili.....	33
Analisi dei campioni di cucurbitacee .....	34
Organoclorurati (calcolo dei totali TEQ) e metalli .....	34
Organoclorurati: profilo chimico dei campioni di cucurbitacee. Contenuto percentuale di diossine, furani, e PCBs diossina simili.....	36
Analisi dei campioni di cereali-frumento .....	36
Organoclorurati (calcolo dei totali TEQ) e metalli.....	36
CONCLUSIONI .....	38
Confronto tra campioni .....	38
Diossine, Furani e Poli-cloro-bifenili.....	38
Metalli.....	39
Profilo tossicologico e chimico degli organoclorurati .....	39

## INTRODUZIONE

Il presente documento tratta i punti 1.4, 1.5, 1.6, 1.7, 1.8, 1.9 riguardanti le azioni dettagliate nel piano operativo per il controllo della filiera agro-alimentare (Tabella 1 a cui si rimanda per maggior dettaglio). Le tipologie di matrice, zootecniche (latte, fieno, uova) e agronomiche (pomodoro, cucurbitacee, frumento), sono trattate ciascuna in un singolo paragrafo.

AZIONI	SOGGETTI REFERENTI
1.1 Identificazione del dominio territoriale interessato alla sorveglianza delle ricadute dell'impianto PAIP	ARPA/CTR Amb Sal Modena-DSP
1.2 Individuazione, all'interno del dominio, di un adeguato numero di aziende agro-zootecniche da monitorare	ARPA/CTR Amb Sal Modena - DSP: Servizio Veterinario
1.3 Individuazione, all'interno del dominio, di un adeguato numero di aziende agricole da monitorare	ARPA/CTR Amb Sal Modena - DSP: Servizio Ig. Alim. e Nutrizione
1.4 Controlli sulla filiera produttiva delle aziende del punto 1.2	DSP: Servizio Veterinario
1.5 Campionamenti sulle matrici foraggio e latte delle aziende del punto 1.2	DSP: Servizio Veterinario
1.6 Campionamenti sui prodotti agricoli delle aziende del punto 1.3	DSP: Servizio Ig. Alim. Nutrizione
1.7 Analisi per la ricerca di PCDDs-PCDFs-PCBs-Metalli -IPA	Ist. Zooprof. Sper. Emilia-Lombardia
1.8 Costituzione e gestione di una Banca materiali per la conservazione futura delle matrici agro-zootecniche campionate (previa valutazione di utilità e fattibilità)	DSP: Servizio Veterinario e Servizio Ig. Alim. Nutrizione
1.9 Data management ed elaborazione dati	DSP- ARPA/CTR Amb Sal - Modena

Tabella 1. Azioni previste dal Progetto di Sorveglianza Sanitaria, così come si sono sviluppate nella fase di avvio del Piano Operativo (2011-2012)

L'identificazione delle aziende in oggetto (punti 1.2 e 1.3) è stata operata mediante l'individuazione del dominio territoriale interessato dalle ricadute dell'impianto PAIP (punto 1.1). A tal fine è stato adottato il modello di dispersione-deposizione proposto da CTR Ambiente-Salute, ARPA Emilia Romagna (Figura 1). Le prime tre azioni sono state descritte in allegato al piano operativo (allegato 1 del piano operativo-filiera agro-zootecnica) e successivamente in occasione della presentazione ufficiale del piano presso l'Amministrazione Provinciale di Parma.

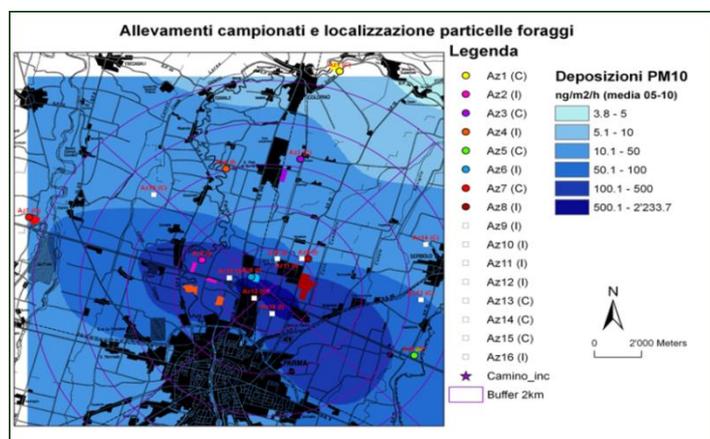


Figura 1. Modello raffigurante il territorio di Parma interessato dalla deposizione del particolato con la localizzazione degli allevamenti bovini (cerchi colorati) ed avicoli (quadrati bianchi) e delle particelle catastali coltivate a foraggio

## Note generali sulle attività svolte

### Trattazione dei punti da 1.4 a 1.9 del Piano Operativo

#### Punto 1.4 Controlli sulla filiera produttiva delle aziende del punto 1.2

Le aziende produttrici di latte sono state scelte sulla base del processo produttivo, che deve essere interno all'azienda in ogni sua parte: soltanto le aziende che utilizzano quasi esclusivamente fieno di produzione propria sono state incluse nel progetto. Inoltre, sia le stalle che gli appezzamenti di terreno sono stati mappati per localizzarli rispetto al modello di ricaduta utilizzato come principale riferimento per la selezione delle aziende.

### **Punto 1.5 Campionamenti sulle matrici foraggio e latte delle aziende del punto 1.2**

Per il campionamento del latte è stato possibile eseguire tre ripetizioni. Il fieno è stato campionato due volte nell'estate 2012 (primo sfalciato, sfalci successivi verso la fine dell'estate). L'elenco dei campioni e il periodo di campionamento sono dettagliati all'inizio di ogni paragrafo separatamente per ciascuna matrice.

### **Punto 1.6 Campionamenti sui prodotti agricoli delle aziende del punto 1.3**

È stato possibile eseguire due giri di campionamento di pomodoro e di cucurbitacee, per il frumento è stato eseguito un solo giro di campionamento poiché il progetto è stato avviato nel luglio 2011, quando i campi di grano erano già stati mietuti.

### **Punto 1.7 Analisi per la ricerca di PCDDs-PCDFs-PCBs-Metalli -IPA**

Le analisi sono state eseguite dall'Istituto Zooprofilattico Sperimentale della Lombardia ed Emilia Romagna (IZS-L-ER) a partire dal settembre 2011. Poiché si è andati incontro a due successivi aggiornamenti delle soglie di rilevabilità nella strumentazione, i dati relativi a diossine (PCDDs), furani (PCDFs), poli-cloro-bifenili (PCBs) e metalli sono stati ricalcolati – aggiornandoli secondo le ultime direttive europee - nel luglio 2013. Si comunica che, a causa di problemi interni all'Istituto Zooprofilattico, le analisi relative agli Idrocarburi Policiclici Aromatici (IPA) sono pervenute solo parzialmente e con soglie di rilevabilità talvolta diverse per lo stesso tipo di analita. Il Dipartimento di Sanità Pubblica (DSP) è ancora in attesa di ricevere i dati relativi alle concentrazioni degli IPA, così da poter completare la banca dati e le analisi statistiche previste (punto 1.9). Per quanto riguarda i metalli, in tutti i campioni sono stati ricercati: Alluminio, Vanadio, Ferro, Cobalto, Rame, Selenio, Molibdeno, Argento, Antimonio, Tallio, Uranio, Piombo, Cadmio, Cromo, Mercurio, Arsenico, Nichel, Manganese, Zinco.

### **Punto 1.8 Costituzione e gestione di una Banca Materiali per la conservazione futura delle matrici agro-zootecniche campionate (previa valutazione di utilità e fattibilità).**

La conservazione dei campioni presso l'IZS-L-ER è responsabilità dello stesso, secondo il proprio protocollo interno. Per motivi tecnici non è stato finora possibile predisporre una banca campioni presso il DSP.

### **Punto 1.9 Data management ed elaborazione dati**

La descrizione dei procedimenti di analisi e dei risultati è l'oggetto del presente documento, con singoli paragrafi specifici per ogni matrice (vedasi tabella riassuntiva dei campionamenti, Tabella 36).

## **Trattamento dei dati**

### **Confronti fra gruppi di campioni**

#### **Tipologia di campioni**

- Sono stati considerati "dipendenti" i set di campioni prelevati nello stesso appezzamento di terreno (es. fieno) o nello stesso allevamento (es. bovini da latte) in giri successivi di campionamento
- Sono stati considerati "indipendenti" i set di campioni prelevati da allevamenti diversi (es. uova da allevamenti in area di maggior impatto e uova da allevamenti in area di controllo) durante lo stesso giro di campionamento. Considerato che il focus del progetto riguarda la differente concentrazione di inquinanti in funzione della posizione geografica rispetto all'impianto PAIP, le matrici agronomiche provenienti dagli stessi produttori, ma coltivate in appezzamenti di terreno differenti, sono state considerate comunque "indipendenti".

#### **Test statistici**

Dato l'esiguo numero dei campioni (dovuto ad un numero limitato di aziende con caratteristiche adeguate, in area di maggior impatto) non è stato possibile condurre test parametrici. Sono stati quindi utilizzati i seguenti test non parametrici:

- test U di Mann-Whitney per due campioni indipendenti e/o test di casualizzazione-permutazione: per il test di Mann-Whitney vengono riportati il valore del parametro U e della probabilità p corrispondente al valore stesso (il test risulta significativo per  $p < 0.05$ )
- test dei segni per ranghi di Wilcoxon per due campioni dipendenti: per il test di Wilcoxon vengono riportati il valore del parametro Z e della probabilità p corrispondente al valore stesso (il test risulta significativo per  $p < 0.05$ )
- test di Friedman per k campioni dipendenti: per il test di Friedman vengono riportati il valore del parametro  $\chi^2$  (chi-quadro) e della probabilità p corrispondente al valore stesso (il test risulta significativo per  $p < 0.05$ )

## Microinquinanti organici

### Stima delle tossicità equivalenti

- Sono stati ricercati 29 composti fra diossine, furani e PCBs (congeneri); i vari congeneri sono caratterizzati da un livello di tossicità differente in funzione dei legami chimici che li contraddistinguono. Per poter stimare la tossicità totale di un campione, le concentrazioni di ogni singolo congenere sono state prima “pesate”, moltiplicandole per i loro fattori di tossicità equivalente (tossicità del composto rapportata a quella della 2,3,7,8- tetra cloro dibenzo-diossina, secondo i parametri fissati nel Reg CE 252/2012).
- Successivamente sono state calcolate le concentrazioni totali degli inquinanti che, in funzione della correzione secondo le tossicità equivalenti, vengono definiti totali-TEQ
- I totali-TEQ sono stati calcolati come:
  - limite superiore: attribuendo alle concentrazioni sotto la soglia di rilevabilità strumentale, il valore della soglia di rilevabilità stessa
  - limite intermedio: attribuendo alle concentrazioni sotto la soglia di rilevabilità strumentale, il valore pari alla metà della soglia di rilevabilità stessa
  - limite inferiore: attribuendo alle concentrazioni sotto la soglia di rilevabilità strumentale, valore pari a zero

Il limite superiore è la quantificazione più cautelativa delle concentrazioni di organoclorurati e viene utilizzata per il confronto con i limiti di legge-quando presenti.

Per l’analisi del profilo tossicologico dei campioni viene considerato sia il limite superiore che quello inferiore, in modo da avere una visione completa dell’intervallo all’interno del quale ricade il valore reale della concentrazione. Il presente lavoro si propone delle finalità di analisi che vanno oltre il controllo dei limiti di legge, pertanto sono stati utilizzati entrambi gli approcci.

### Profilo tossicologico e confronti con i dati EFSA

La European Food Safety Authority (EFSA) ha pubblicato sulla propria rivista la relazione dal titolo “Scientific report of EFSA, Update of the monitoring of levels of dioxins and PCBs in food and feed”<sup>1</sup> nella quale vengono riprese le analisi condotte dai vari stati membri della Unione Europea su alimenti e mangimi. Per produrre il report, EFSA ha operato un’accurata selezione dei dati: al termine della selezione, i dati ritenuti idonei sono stati aggregati al fine di ottenere una stima delle concentrazioni di inquinanti organoclorurati nelle matrici consumate in Europa; successivamente è stato stimato il livello di assunzione giornaliera di tali composti attraverso la dieta.

EFSA fissa i parametri che devono essere rispettati per l’inclusione dei dati nelle analisi aggregate (pag.13 del report EFSA): in particolare si raccomanda di escludere dall’analisi statistica i campioni di alimenti e mangimi in cui la differenza percentuale fra limite superiore e limite inferiore dei totali TEQ è maggiore di una soglia predefinita.

Nello specifico:

---

<sup>1</sup> Scientific report of EFSA. *Update of the monitoring of levels of dioxins and PCBs in food and feed*, EFSA Journal 2012;10(7):2832.

- per totali TEQ- limite superiore al di sopra di 0.8 pg TEQ<sub>WHO98</sub>/g si accetta uno scarto massimo del 30%
- per totali TEQ- limite superiore fra 0.4 e 0.8 pg TEQ<sub>WHO98</sub>/g si accetta uno scarto massimo del 50%
- per totali TEQ- limite superiore fra 0.2 e 0.4 pg TEQ<sub>WHO98</sub>/g si accetta uno scarto massimo del 60%

Per ciascun alimento/mangime, EFSA riporta anche il profilo tossicologico, ovvero il contributo percentuale di diossine, furani, mono-orto PCBs e non orto PCBs ai totali TEQ (sia per il limite superiore che per il limite inferiore, pag. 33 del report EFSA).

È da notare che in questo progetto, soltanto le matrici di origine animale (latte e uova) hanno mostrato delle concentrazioni di inquinanti tali da consentire un'analisi approfondita dei profili tossicologici. Il contributo dei congeneri ai totali TEQ è stato stimato soltanto quando i valori degli stessi sono rientrati nei parametri stabiliti da EFSA (vedi sopra).

### Profilo chimico

Nel profilo tossicologico gli inquinanti vengono presi in considerazione dopo essere stati trasformati secondo le tossicità equivalenti. Questo fa sì che la presenza di composti poco tossici venga fortemente ridimensionata, moltiplicandola per fattori dell'ordine di  $3 \cdot 10^{-5}$  (es. mono-orto PCBs). Per avere una panoramica delle concentrazioni "reali" degli inquinanti è stato quindi delineato anche il profilo chimico delle matrici.

Nel profilo chimico, alle concentrazioni sotto soglia viene attribuito valore pari a zero, mentre le concentrazioni sopra la soglia di rilevabilità vengono lasciate tali quali senza operare trasformazioni sulla base della tossicità del composto.

In base ai dati attualmente disponibili è possibile ipotizzare che l'accensione del termovalorizzatore possa determinare variazioni nel profilo chimico, ma non in quello tossicologico. Infatti il profilo tossicologico è principalmente costituito dagli apporti di composti altamente tossici (es. 2,3,7,8-PCDD), che, per le informazioni disponibili in letteratura e provenienti dal progetto Monitor, non dovrebbero essere particolarmente presenti nelle emissioni di questo tipo di impianti.

Al contrario si può supporre che l'accensione dell'impianto possa modificare le concentrazioni di molecole meno tossiche ma diffusamente presenti nell'ambiente, osservabili nel profilo chimico meglio che in quello tossicologico.

## RISULTATI DEL CAMPIONAMENTO SU LATTE DI MASSA

Sono stati analizzati due gruppi di campioni provenienti dalle cisterne di raccolta quotidiana del latte prodotto da tutti gli animali della stalla (latte di massa)

- a. Latte proveniente da 4 diverse aziende ubicate in area di massimo impatto (La, Lb, Lc, Ld)
- b. Latte proveniente da 4 diverse aziende collocate in area di controllo (Le, Lf, Lg, Lh)

Il giro di campionamento è stato ripetuto 3 volte per un totale di 24 campioni di latte di massa.

### Organoclorurati (calcolo dei totali TEQ) e metalli

Lo scopo delle analisi statistiche è quello di investigare eventuali differenze fra i campioni prelevati in tempi e luoghi diversi. Ancor prima dell'accensione del forno inceneritore, una differenza nelle oscillazioni temporali delle concentrazioni di inquinanti, diversamente distribuita nei campioni provenienti da area di controllo e di maggior impatto, potrebbe essere infatti indice della presenza di fattori ambientali difficilmente identificabili e potenzialmente influenti sui risultati. Essendo il lavoro in fase iniziale stiamo trattando un numero di campioni ancora piccolo, pertanto è necessaria molta cautela nel trarre conclusioni.

Il primo giro dei campioni di latte è stato eseguito nell'inverno a cavallo fra il 2011 e il 2012. Il secondo giro è stato effettuato prevalentemente fra marzo e agosto 2012, mentre il terzo giro è stato eseguito nel gennaio 2013. Per tutti i campioni, i risultati analitici sono stati convertiti in tossicità equivalenti: i totali TEQ (somma di congeneri di diossine, furani e PCB diossina simili, corretti in funzione dei rispettivi fattori di tossicità equivalente) sono stati calcolati secondo i parametri fissati nel Reg CE 252/2012. È da notare che fra il 2011 e il 2012 si è andati incontro ad una modifica dei regolamenti riguardante il metodo di campionamento e l'analisi delle matrici agro-zootecniche (Reg CE 252/2012). Questo ha comportato che i campioni raccolti nel 2011 -conformemente ai regolamenti precedentemente in vigore- siano stati analizzati mantenendo delle soglie di rilevabilità lievemente più alte rispetto a quelle del 2012. Per poter eseguire un confronto fra i diversi giri di campionamento, i risultati analitici dei tre giri di latte sono stati ricalcolati secondo la normativa attualmente vigente.

	I campionamento	II campionamento	III campionamento	$\chi^2$	p
PCDD/Fs lim. sup. (pgTEQ/g <sub>lw</sub> <sup>2</sup> )	0.212 ± 0.033	0.334 ± 0.042	0.401 ± 0.091	9.25	0.010
DL-PCBs lim. sup. (pgTEQ/g <sub>lw</sub> )	0.782 ± 0.152	0.771 ± 0.094	0.757 ± 0.089	2	0.368
PCDD/Fs+DL-PCBs lim. sup. (pgTEQ/g <sub>lw</sub> )	0.994 ± 0.183	1.105 ± 0.116	1.131 ± 0.093	3.25	0.197
PCDD/Fs lim. int. (pgTEQ/g <sub>lw</sub> )	0.144 ± 0.040	0.270 ± 0.046	0.334 ± 0.092	9.25	0.010
DL-PCBs lim. int. (pgTEQ/g <sub>lw</sub> )	0.765 ± 0.154	0.752 ± 0.094	0.712 ± 0.082	1	0.607
PCDD/Fs+DL-PCBs lim. int. (pgTEQ/g <sub>lw</sub> )	0.909 ± 0.192	1.023 ± 0.117	1.046 ± 0.092	4.75	0.093
PCDD/Fs lim. inf. (pgTEQ/g <sub>lw</sub> )	0.076 ± 0.047	0.206 ± 0.050	0.268 ± 0.093	9.25	0.010
DL-PCBs lim. inf. (pgTEQ/g <sub>lw</sub> )	0.749 ± 0.156	0.734 ± 0.094	0.694 ± 0.082	1	0.607
PCDD/Fs+DL-PCBs lim. inf. (pgTEQ/g <sub>lw</sub> )	0.825 ± 0.201	0.941 ± 0.119	0.962 ± 0.091	4.75	0.093
NDL-PCBs lim. sup (ng/g <sub>lw</sub> )	7.219 ± 0.448	7.672 ± 1.352	6.407 ± 0.186	2.00	0.368
NDL-PCBs lim. int (ng/g <sub>lw</sub> )	5.031 ± 0.529	5.422 ± 1.543	3.844 ± 0.357	2.00	0.368
NDL-PCBs lim. inf (ng/g <sub>lw</sub> )	2.844 ± 0.627	3.172 ± 1.739	1.282 ± 0.531	2.00	0.368
Al (mg/Kg)	0.025 ± 0.007	mai sopra soglia <sup>3</sup>	mai sopra soglia <sup>3</sup>	-	-
V (mg/Kg)	0.271 ± 0.214	0.119 ± 0.048	0.113 ± 0.042	0.25	0.882
Fe (mg/Kg)	1.169 ± 0.607	1.036 ± 0.226	0.781 ± 0.268	1.75	0.417
Cu (mg/Kg)	0.082 ± 0.039	0.039 ± 0.008	0.043 ± 0.008	0.75	0.687
Se (mg/Kg)	0.025 ± 0.002	0.023 ± 0.002	0.026 ± 0.002	1.87	0.393
Mo (mg/Kg)	0.043 ± 0.003	0.048 ± 0.004	0.043 ± 0.003	0.75	0.687
Sb (mg/Kg)	mai sopra soglia <sup>3</sup>	0.039 ± 0.028	0.105 ± 0.038	Z=-0.68 <sup>4</sup>	0.498
Pb (mg/Kg)	mai sopra soglia <sup>3</sup>	0.003 ± 0.001	0.004 ± 0.001	Z=-1.73 <sup>4</sup>	0.083
Cr (mg/Kg)	0.278 ± 0.219	0.119 ± 0.046	0.137 ± 0.031	6.75	0.034
Ni (mg/Kg)	0.114 ± 0.106	0.042 ± 0.017	0.093 ± 0.030	2.39	0.303
Mn (mg/Kg)	0.035 ± 0.017	0.320 ± 0.297	0.017 ± 0.004	0.07	0.968
Zn (mg/Kg)	3.330 ± 0.144	2.821 ± 0.212	2.945 ± 0.115	7.00	0.030

Tabella 2. Medie ed errori standard di diossine (PCDD)/ furani (PCDF), poli cloro bi-fenili diossina-simili (DL-PCBs), poli cloro bi-fenili non diossina-simili (NDL-PCBs) e metalli nei primi tre giri di campionamento (fase ante-operam). Differenze fra i tre giri di campionamento.

La Tabella 2 riporta media ed errore standard per i totali TEQ (limite superiore, intermedio e inferiore), i totali NDL-PCB e le concentrazioni dei metalli rintracciati nei campioni, distinti per periodo di campionamento. Poiché all'epoca dei prelievi l'inceneritore non era ancora in funzione, in questa fase preliminare non è stata fatta distinzione fra campioni prelevati in area di massimo impatto e campioni di controllo. In sede di analisi, oltre agli analiti riportati in tabella, sono stati ricercati anche Cobalto, Argento, Tallio, Uranio, Cadmio, Mercurio e Arsenico oltre ai principali Idrocarburi Policiclici Aromatici (i cui risultati analitici non sono ancora disponibili). Poiché i metalli sopracitati sono risultati quasi sempre al di sotto della soglia di rilevabilità, non sono stati presi in considerazione nelle analisi successive. Per il calcolo della media nei metalli saltuariamente caratterizzati da concentrazioni inferiori alla soglia di rilevabilità, è stato assunto il valore della soglia stessa (come per i limiti superiori nei totali TEQ).

La differenza fra il limite superiore e quello inferiore dei totali TEQ rappresenta il range di variazione all'interno del quale cade il valore reale del totale TEQ. Per confrontare la dimensione di questi intervalli fra diversi campioni viene stimata la **differenza percentuale**<sup>5</sup> prendendo come riferimento (100%) il totale TEQ-limite superiore.

La differenza percentuale media tra i due limiti, superiore e inferiore risulta alta per le PCDD/Fs e piuttosto esigua per i DL-PCBs. Questo avviene essenzialmente perché i DL-PCBs sono quasi sempre risultati al di sopra della soglia di rilevabilità. In particolare, per il primo giro di campionamento la differenza fra limite superiore e inferiore risulta del 64% per i PCDD/Fs, 17% per la somma PCDD/Fs+DL-PCBs e 4% per i DL-PCBs. Per il secondo giro la differenza fra i due limiti è 38% per PCDD/Fs, 15% per la somma PCDD/Fs+DL-PCBs e 5% per i PCBs e nel terzo giro rispettivamente di 33% per PCDD/Fs, 15% per la somma PCDD/Fs+DL-PCBs e 5% per i PCB.

<sup>2</sup> g<sub>lw</sub>: grammo di grasso

<sup>3</sup> Soglie di rilevabilità per l'alluminio e l'antimonio: 0.005 mg/Kg, soglia del piombo: 0.002 mg/Kg

<sup>4</sup> I confronti che coinvolgono soltanto 2 dei tre giri di campionamento sono stati eseguiti con il test dei segni per ranghi (test di Wilcoxon)

<sup>5</sup> Differenza percentuale tra i due limiti =  $\left(1 - \frac{\text{limite inferiore}}{\text{limite superiore}}\right) * 100$

Nel Scientific Report 2012 (pag.13), EFSA raccomanda di escludere dall'analisi statistica i campioni *di alimenti e mangimi* caratterizzati da uno scarto fra limite superiore e inferiore **maggiore del 30%**, nel caso in cui i totali TEQ-limite superiore si collochino al di sopra di 0.8 pg TEQ<sub>WHO98</sub>/g. In questo studio i livelli registrati per la somma PCDD/Fs+DL-PCBs (primo giro:  $\bar{X} = 0.99$  pg/g<sub>lw</sub>; secondo giro:  $\bar{X} = 1.11$  pg/g<sub>lw</sub>; terzo giro:  $\bar{X} = 1.13$  pg/g<sub>lw</sub>) rimangono al di sopra di 0.8 pg TEQ<sub>WHO12</sub>/g e, come riportato precedentemente, la differenza percentuale rilevata è del 17% nel primo giro e del 15% nel secondo e terzo giro. Anche se dopo il 1998 i fattori di tossicità equivalente sono andati incontro a revisione, è plausibile affermare che i campioni presi in esame siano ampiamente accettabili poiché, comunque si modificano i totali TEQ-limite superiore, lo scarto percentuale del 30% rispetto al limite inferiore rimane comunque l'intervallo di accettabilità più cautelativo.

Da un primo sguardo di insieme è possibile notare che i valori registrati nel primo giro di campionamento sono grosso modo coerenti con quelli registrati nel secondo e nel terzo. Fanno eccezione la concentrazione di diossine e furani e quella di zinco e cromo che risultano diverse fra i tre giri di campionamento. Come è possibile notare analizzando la Tabella 1, la concentrazione media di PCDD/F (totali TEQ) sembra aumentare con il tempo, mentre cromo e zinco calano dal primo al secondo giro per poi aumentare nuovamente al terzo. Per ciò che riguarda gli inquinanti organo clorurati è interessante notare che soltanto i PCDD/F sembrano aumentare, mentre i PCBs non differiscono nei tre giri di campionamento, sebbene si noti un lieve calo nel tempo. I PCBs rappresentano la frazione più grande del totale tossicologico, di conseguenza, quando li si somma ai PCDD/F, la differenza fra i tre giri di campionamento non risulta più significativa. Per ciò che riguarda cromo e zinco, le oscillazioni nella concentrazione di questi inquinanti potrebbero essere attribuite a fattori ambientali e dietetici di non facile identificazione che si modificano nel tempo. Si noti che lo zinco è utilizzato come integratore alimentare nei pasti animali per prevenire patologie podali ed altri tipi di infezioni. La concentrazione di zinco ritenuta ottimale per il latte è di circa 4.2 mg/Kg. Poiché sono state evidenziate delle differenze nei tre giri di campionamento si è voluto indagare se tali differenze possano essere attribuite ad un'area specifica di prelievo. Il test di Friedman è stato quindi girato di nuovo, separando i campioni prelevati in area di maggior impatto del PAIP (Tabella 3) da quelli prelevati in area di controllo (Tabella 4).

	I campionamento	II campionamento	III campionamento	$\chi^2$	p
PCDD/Fs lim. sup. (pgTEQ/g <sub>iw</sub> ) <sup>6</sup>	0.181 ± 0.010	0.363 ± 0.058	0.430 ± 0.145	6.00	0.050
DL-PCBs lim. sup. (pgTEQ/g <sub>iw</sub> )	0.687 ± 0.099	0.799 ± 0.097	0.825 ± 0.147	3.50	0.174
PCDD/Fs+DL-PCBs lim. sup. (pgTEQ/g <sub>iw</sub> )	0.867 ± 0.098	1.162 ± 0.130	1.254 ± 0.104	3.50	0.174
PCDD/Fs lim. int. (pgTEQ/g <sub>iw</sub> )	0.108 ± 0.015	0.303 ± 0.066	0.360 ± 0.149	6.00	0.050
DL-PCBs lim. int. (pgTEQ/g <sub>iw</sub> )	0.668 ± 0.099	0.781 ± 0.098	0.806 ± 0.148	3.50	0.174
PCDD/Fs+DL-PCBs lim. int. (pgTEQ/g <sub>iw</sub> )	0.776 ± 0.098	1.084 ± 0.131	1.167 ± 0.108	3.50	0.174
PCDD/Fs lim. inf. (pgTEQ/g <sub>iw</sub> )	0.036 ± 0.0196	0.243 ± 0.076	0.290 ± 0.154	6.00	0.050
DL-PCBs lim. inf. (pgTEQ/g <sub>iw</sub> )	0.650 ± 0.100	0.763 ± 0.098	0.789 ± 0.148	3.50	0.174
PCDD/Fs+DL-PCBs lim. inf. (pgTEQ/g <sub>iw</sub> )	0.685 ± 0.99	1.005 ± 0.133	1.079 ± 0.111	3.50	0.174
NDL-PCBs lim. sup (ng/g <sub>iw</sub> )	6.850 ± 0.429	6.532 ± 0.236	6.610 ± 0.304	1.50	0.472
NDL-PCBs lim. int (ng/g <sub>iw</sub> )	4.475 ± 0.660	4.282 ± 0.380	4.235 ± 0.536	1.50	0.472
NDL-PCBs lim. inf (ng/g <sub>iw</sub> )	2.100 ± 0.895	2.032 ± 0.524	1.860 ± 0.772	1.50	0.472
Al (mg/Kg)	0.029 ± 0.014	Mai sopra soglia	Mai sopra soglia	-	-
V (mg/Kg)	0.050 ± 0.015	0.160 ± 0.087	0.050 ± 0.040	3.50	0.174
Fe (mg/Kg)	0.578 ± 0.141	1.346 ± 0.365	0.429 ± 0.249	3.50	0.174
Cu (mg/Kg)	0.072 ± 0.036	0.047 ± 0.015	0.037 ± 0.013	0.50	0.779
Se (mg/Kg)	0.024 ± 0.002	0.024 ± 0.003	0.026 ± 0.004	0.13	0.936
Mo (mg/Kg)	0.039 ± 0.004	0.051 ± 0.008	0.042 ± 0.002	1.50	0.472
Sb (mg/Kg)	Mai sopra soglia	0.010 ± 0.003	0.057 ± 0.052	Z=1.00 <sup>7</sup>	0.000
Pb (mg/Kg)	Mai sopra soglia	Mai sopra soglia	0.004 ± 0.001	-	-
Cr (mg/Kg)	0.050 ± 0.018	0.163 ± 0.090	0.083 ± 0.024	4.50	0.105
Ni (mg/Kg)	0.006 ± 0.001	0.056 ± 0.034	0.057 ± 0.031	2.80	0.247
Mn (mg/Kg)	0.017 ± 0.001	0.620 ± 0.593	0.012 ± 0.004	0.50	0.779
Zn (mg/Kg)	3.121 ± 0.245	2.830 ± 0.360	2.757 ± 0.164	2.00	0.368

Tabella 3. Media ed errore standard delle concentrazioni di analiti estratti da campioni provenienti dalla zona di maggior impatto. Differenze fra i tre giri di campionamento

	I campionamento	II campionamento	III campionamento	$\chi^2$	p
PCDD/Fs lim. sup. (pgTEQ/g <sub>iw</sub> )	0.244 ± 0.066	0.305 ± 0.067	0.372 ± 0.130	3.50	0.174
DL-PCBs lim. sup. (pgTEQ/g <sub>iw</sub> )	0.877 ± 0.304	0.742 ± 0.176	0.666 ± 0.073	0.00	1.00
PCDD/Fs+DL-PCBs lim. sup. (pgTEQ/g <sub>iw</sub> )	1.121 ± 0.370	1.047 ± 0.208	1.007 ± 0.140	0.50	0.779
PCDD/Fs lim. int. (pgTEQ/g <sub>iw</sub> )	0.180 ± 0.081	0.238 ± 0.070	0.309 ± 0.129	3.50	0.174
DL-PCBs lim. int. (pgTEQ/g <sub>iw</sub> )	0.863 ± 0.308	0.724 ± 0.176	0.617 ± 0.060	0.50	0.779
PCDD/Fs+DL-PCBs lim. int. (pgTEQ/g <sub>iw</sub> )	1.043 ± 0.388	0.961 ± 0.211	0.926 ± 0.136	1.50	0.472
PCDD/Fs lim. inf. (pgTEQ/g <sub>iw</sub> )	0.117 ± 0.095	0.170 ± 0.072	0.246 ± 0.128	3.50	0.174
DL-PCBs lim. inf. (pgTEQ/g <sub>iw</sub> )	0.849 ± 0.312	0.705 ± 0.177	0.599 ± 0.060	0.50	0.779
PCDD/Fs+DL-PCBs lim. inf. (pgTEQ/g <sub>iw</sub> )	0.966 ± 0.407	0.876 ± 0.214	0.844 ± 0.132	1.50	0.472
NDL-PCBs lim. sup (ng/g <sub>iw</sub> )	7.588 ± 0.815	8.813 ± 2.759	6.203 ± 0.203	1.73	0.420
NDL-PCBs lim. int (ng/g <sub>iw</sub> )	5.588 ± 0.815	6.563 ± 3.178	3.453 ± 0.453	1.73	0.420
NDL-PCBs lim. inf (ng/g <sub>iw</sub> )	3.588 ± 0.815	4.313 ± 3.601	0.703 ± 0.703	1.73	0.420
Al (mg/Kg)	0.021 ± 0.008	Mai sopra soglia	Mai sopra soglia	-	-
V (mg/Kg)	0.491 ± 0.426	0.077 ± 0.025	0.175 ± 0.065	1.50	0.472
Fe (mg/Kg)	1.762 ± 1.210	0.726 ± 0.200	1.134 ± 0.435	0.00	1.00
Cu (mg/Kg)	0.092 ± 0.076	0.031 ± 0.007	0.049 ± 0.008	2.00	0.368
Se (mg/Kg)	0.025 ± 0.003	0.021 ± 0.002	0.026 ± 0.002	2.80	0.247
Mo (mg/Kg)	0.046 ± 0.003	0.045 ± 0.003	0.044 ± 0.006	0.00	1.00
Sb (mg/Kg)	Mai sopra soglia	0.068 ± 0.055	0.154 ± 0.051	Z=-0.73 <sup>7</sup>	0.465
Pb (mg/Kg)	Mai sopra soglia	0.003 ± 0.001	0.004 ± 0.001	Z=-1.00 <sup>7</sup>	0.317
Cr (mg/Kg)	0.504 ± 0.435	0.075 ± 0.024	0.192 ± 0.044	4.50	0.105
Ni (mg/Kg)	0.222 ± 0.211	0.028 ± 0.012	0.129 ± 0.048	0.50	0.779
Mn (mg/Kg)	0.052 ± 0.035	0.021 ± 0.003	0.022 ± 0.006	0.133	0.936
Zn (mg/Kg)	3.540 ± 0.087	2.813 ± 0.283	3.132 ± 0.105	6.00	0.05

Tabella 4. Media ed errore standard delle concentrazioni di analiti estratti da campioni provenienti dalla zona di controllo. Differenze fra i tre giri di campionamento

La Figura 2 sembrerebbe indicare una tendenza all'aumento nel tempo che tuttavia potrà essere eventualmente confermata quando si disporrà di un numero sufficiente di dati da poter utilizzare per un adatto test statistico. La differenza nella concentrazione di diossine fra i tre giri appare più evidente nei campioni prelevati in area di maggior impatto (tendenza alla significatività:  $p=0.05$ ), mentre le oscillazioni temporali nella concentrazione di zinco risultano più a carico dei campioni provenienti dall'area di controllo ( $p=0.05$ ). Per quanto riguarda il cromo, nonostante si osservino delle differenze a livello generale,

<sup>6</sup> g<sub>iw</sub>: grammo di grasso

<sup>7</sup> I confronti che coinvolgono soltanto 2 dei tre giri di campionamento sono stati eseguiti con il test dei segni per ranghi (test di Wilcoxon)

distinguendo l'area di maggior impatto dall'area di controllo, non si evidenziano più oscillazioni temporali significative.

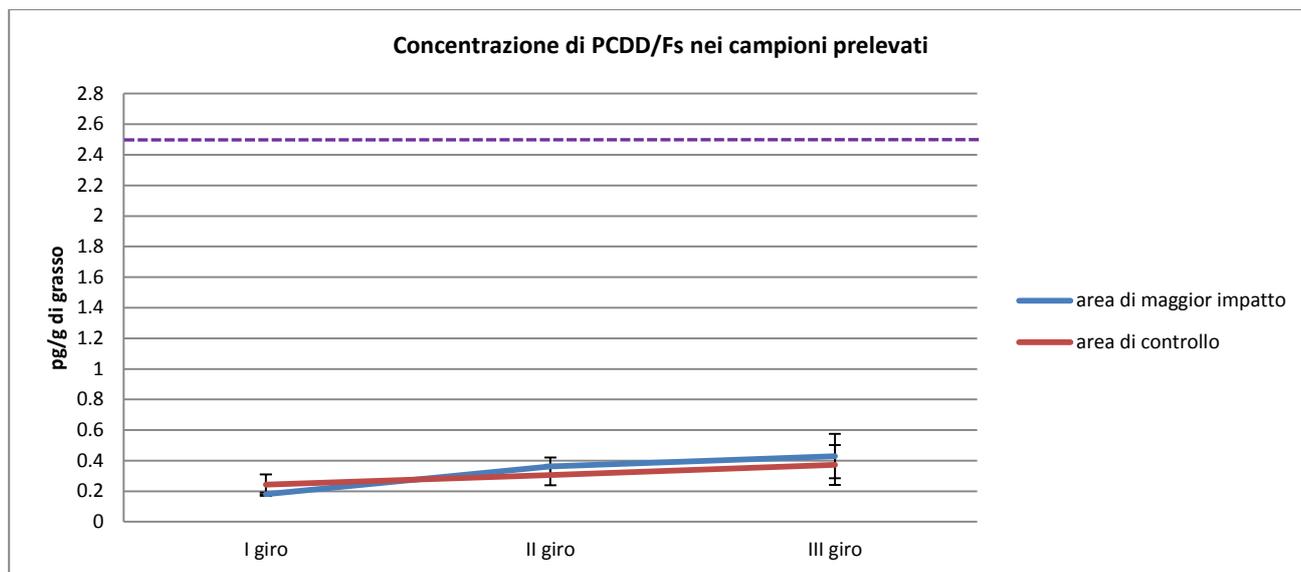


Figura 2. Concentrazione di PCDD/Fs (limite superiore, pg TEQ/g<sub>grasso</sub>) nei campioni prelevati in area di massimo impatto e in area di controllo durante i tre giri di campionamento. La linea tratteggiata indica il tenore massimo consentito per le diossine e i furani.

### Test di Permutazione/Casualizzazione

Per ogni giro di campionamento è stato condotto un test per due campioni indipendenti allo scopo di individuare eventuali differenze fra l'area a maggior impatto e l'area di controllo. Poiché il PAIP sorge nelle vicinanze di grosse aree industriali, non è infatti possibile escludere a priori la presenza di inquinanti derivanti da altre attività industriali così come dalle strade ad alto scorrimento presenti nella zona (tangenziale nord, autostrada A1). Inoltre, come evidenziato nelle analisi precedenti, i campioni analizzati mostrano già alcune differenze nell'andamento delle concentrazioni di diossine e furani.

A causa dell'esiguo numero di dati è stato scelto il test statistico di Permutazione (o Casualizzazione). Questo test non parametrico è il più potente per il confronto tra le tendenze centrali di due campioni indipendenti (Soliani, 2008) ed è particolarmente adatto per il trattamento di piccole serie di dati. L'ipotesi da testare è che la media degli inquinanti estratti dai campioni provenienti dalla zona di maggior deposizione sia più alta di quella dei campioni raccolti in area di controllo (test ad una coda). Il test di Permutazione stabilisce per quali distribuzioni di dati le medie siano da considerarsi significativamente diverse. Per un confronto di quattro casi contro quattro (4 aziende contro 4), esistono 70 possibili combinazioni.<sup>8</sup> Il test ad una coda stabilisce che una differenza è significativa quando lo scarto fra i due gruppi è massimo oppure ricade entro il 5% degli scarti più alti ottenibili in base a tutte le possibili combinazioni. Poiché il 5% di 70 corrisponde a 3.5, le medie dei campioni sono diverse soltanto se sono verificate le 3 condizioni più estreme (Tabella 5), a partire da quella in cui, delle 8 concentrazioni calcolate per ogni inquinante, le 4 più basse rientrano tutte nel gruppo di controllo.

<sup>8</sup> Possibili combinazioni per  $n_1$  campioni vs.  $n_2$ :  $C_{n_1+n_2}^{n_1} = \frac{(4+4)!}{4! \cdot 4!}$

Le 3 combinazioni che si verificano in meno del 5% dei casi e quindi identificano una differenza significativa tra le due aree, sono riportate nella tabella seguente:

	Controllo				Maggior impatto			
caso più estremo	1 <sup>9</sup>	2	3	4	5	6	7	8
2° caso più estremo	1	2	3	5	4	6	7	8
3° caso più estremo	1	2	3	6	4	5	7	8

**Tabella 5. Combinazione di possibili risposte indice di una differenza significativa fra i campioni prelevati in area di massimo impatto delle emissioni e in area di controllo (test ad una coda)**

I risultati del test di permutazione non sono descritti in tabella poiché nonostante fosse lecito ipotizzare un maggior inquinamento nell'area di deposizione, non sono state riscontrate differenze in tal senso. È da notare però che l'azienda Lh (area di controllo) mostra spesso il livello più alto di inquinanti registrati.

Il test nega una differenza fra le aree rispetto a fattori diffusi di inquinamento ambientale, non potendo escludere tuttavia la presenza di fattori localizzati.

<sup>9</sup> I numeri da 1 a 8 rappresentano gli 8 dati disposti dal minore (a cui viene attribuito il valore 1) al maggiore (a cui viene attribuito il valore 8)

## Organoclorurati: profilo tossicologico dei campioni. Contributo dei singoli congeneri alla quantificazione dei totali TEQ-limite superiore e inferiore

Per la stima del profilo tossicologico vengono utilizzate le concentrazioni degli analiti trasformate in funzione della loro tossicità equivalente. Alle concentrazioni al di sotto della soglia di rilevabilità viene attribuito il valore pari alla soglia di rilevabilità stessa (limite superiore) oppure il valore pari a zero (limite inferiore).

Le Tabelle 6 e 7 elencano i congeneri il cui contributo ai totali TEQ- limite superiore, risulta maggiore del 2% almeno una volta.

Area di maggior impatto	I campionamento	II campionamento	III campionamento
2,3,7,8 TCDD	4.82	4.32	3.26
1,2,3,7,8 PeCDD	5.91	4.32	3.26
2,3,4,7,8 PeCDF	1.67	13.34	18.79
DL-PCB 126	68.75	62.33	59.87
DL-PCB 169	3.61	2.70	2.44
DL-PCB 118	3.83	2.43	2.07

Tabella 6. Contributo percentuale dei singoli congeneri al totale TEQ-limite superiore nell'area di maggior impatto del PAIP (media dei 4 contributi)

Area di controllo	I campionamento	II campionamento	III campionamento
2,3,7,8 TCDD	4.54	4.24	4.31
1,2,3,7,8 PeCDD	4.78	4.24	4.31
2,3,4,7,8 PeCDF	3.77	6.83	17.12
DL-PCB 126	67.91	61.39	58.73
DL-PCB 169	3.37	3.18	3.14
DL-PCB 118	3.80	3.65	2.01

Tabella 7. Contributo percentuale dei singoli congeneri al totale TEQ-limite superiore nell'area di controllo (media dei 4 contributi)

L'alta percentuale di contributo fornita dal DL-PCB 126 è essenzialmente dovuta a due fattori:

- il DL-PCB 126 è risultato presente in tutti i campioni analizzati
- il fattore di tossicità equivalente per questo analita è di 0.1, uno dei più alti dopo le tossicità di 2,3,7,8 TCDD e 1,2,3,7,8 PeCDD assunte come riferimento e quindi fissate a 1.

Si nota inoltre che mentre tutti i parametri diminuiscono passando dal primo al secondo e terzo campionamento, il 2,3,4,7,8 PeCDF aumenta, sia in area di maggior impatto che in area di controllo.

### Valutazione rispetto ai dati EFSA

Contributo %	I campionamento		II campionamento		III campionamento	
	impatto	controllo	impatto	controllo	impatto	controllo
PCDDs	14.57	12.84	11.94	13.11	9.07	11.90
PCDFs	7.16	9.88	19.11	16.56	25.26	22.77
N.O.-PCBs	72.85	71.75	65.39	65.03	62.65	62.30
MONO-O.-PCBs	5.42	5.53	3.55	5.30	3.03	3.04

Tabella 8. Contributo percentuale delle famiglie dei congeneri al totale TEQ-limite superiore.

Contributo %	I campionamento		II campionamento		III campionamento	
	impatto	controllo	impatto	controllo	impatto	controllo
PCDDs	3.05	1.67	4.23	1.97	0.06	3.37
PCDFs	2.21	5.96	18.54	16.13	26.46	22.33
N.O.-PCBs	88.26	85.83	73.35	75.98	70.13	71.05
MONO-O.-PCBs	6.48	6.54	4.00	5.92	3.34	3.25

Tabella 9. Contributo percentuale delle famiglie dei congeneri al totale TEQ-limite inferiore.

L'EFSA (rapporto 2012) rileva che circa il 68% del totale TEQ-limite superiore nel latte (raw milk and dairy products) è costituito da non-orto PCBs, circa il 13% da PCDDs e altrettanti da PCDFs, con un ulteriore 5% di

mono-orto-PCBs. I totali TEQ-limite inferiore sono costituiti, a livello europeo, dal 75% di non-orto PCBs, da circa il 4% di PCDDs dall'8% di PCDFs, con un ulteriore 13% di mono-orto-PCBs.

Anche nei campioni qui analizzati (Tabella 8 e 9) il maggior contributo percentuale è dato da un non-orto PCB (DL-PCB 126). Sebbene le concentrazioni dei mono-orto PCBs risultino generalmente quelle più alte, considerati i bassissimi fattori di tossicità equivalenti, il loro contributo ai totali TEQs risulta molto basso in tutte e due le aree considerate.

È infatti importante ricordare che nel calcolo del contributo percentuale dei singoli congeneri rispetto al totale TEQ-limite superiore, le concentrazioni reali sono state moltiplicate per i rispettivi fattori di tossicità equivalente (fattori di correzione fissati in funzione della tossicità di ogni singolo congenere rispetto alla 2,3,7,8-TCDD). Per questo motivo, l'unico mono-orto PCB che supera il 2% del totale TEQ-limite superiore e inferiore è il DL-PCB 118.

Per poter valutare quali dei congeneri siano effettivamente più presenti nel territorio sono state analizzate le concentrazioni "schiette" di PCDD/Fs e DL-BCBs, senza trasformarle secondo le rispettive tossicità equivalenti.

## Organoclorurati: profilo chimico dei campioni. Contenuto percentuale di diossine, furani e PCBs diossina-simili

Il profilo chimico dei campioni viene calcolato partendo dalle concentrazioni “reali” degli analiti, non ancora trasformate secondo i relativi fattori di tossicità equivalente. Alle concentrazioni sotto la soglia di rilevabilità viene attribuito valore zero.

Nel profilo chimico la componente più alta nella concentrazione degli inquinanti è rappresentata dai PCBs mono-orto-clorurati. Le varie diossine e i furani rappresentano una percentuale molto piccola del totale e quindi nelle tabelle e nei grafici sono stati rappresentati come somma, contrariamente ai PCBs che sono elencati singolarmente.

La sostanziale differenza fra profilo chimico e tossicologico consta nel fatto che, rispetto ai contributi percentuali ai Totali TEQ-limite superiore, i mono-orto-DL-PCBs sono poco rappresentati in quanto poco tossici (e quindi ritenuti di scarsa importanza da un punto di vista sanitario, con un fattore di tossicità equivalente pari a 0.00003). Nel profilo chimico i mono-orto PCBs compaiono in proporzione maggiore e il PCB 126 – il più rappresentato nel profilo tossicologico - costituisce invece una piccola parte della concentrazione totale effettiva (Tabella 10,11 Figura 3).

I profili dell’area di maggior impatto e quella di controllo risultano molto simili fra loro nel confronto fra le distribuzioni percentuali delle diverse sostanze indagate.

Area di maggior impatto	I campionamento	II campionamento	III campionamento
PCDD/Fs	0.03	0.24	0.18
77 PCB N.O.	0.15	0	0.44
81 PCB N.O.	0	0	0
126 PCB N.O.	0.42	0.57	0.63
169 PCB N.O.	0	0	0
105 PCB M.O.	16.54	16.83	16.16
114 PCB M.O.	1.57	1.53	1.62
118 PCB M.O.	75.83	73.13	72.29
123 PCB M.O.	1.09	1.21	0.74
156 PCB M.O.	0	1.42	3.24
157 PCB M.O.	1.13	1.46	0.98
167 PCB M.O.	3.24	3.62	3.72
189 PCB M.O.	0	0	0

Tabella 10. Profilo chimico dei campioni raccolti in area di maggior impatto del PAIP. Contributo percentuale del congenero alla concentrazione totale rilevata nel campione (media dei quattro contributi)

Area di controllo	I campionamento	II campionamento	III campionamento
PCDD/Fs	0.06	0.40	0.17
77 PCB N.O.	0.18	0.13	0.25
81 PCB N.O.	0	0	0
126 PCB N.O.	0.40	0.47	0.67
169 PCB N.O.	0.01	0	0
105 PCB M.O.	17.43	16.75	16.90
114 PCB M.O.	1.46	1.45	1.73
118 PCB M.O.	72.67	73.59	74.38
123 PCB M.O.	1.09	0.59	1.08
156 PCB M.O.	1.44	1.16	0
157 PCB M.O.	1.39	1.40	1.06
167 PCB M.O.	3.82	4.03	3.75
189 PCB M.O.	0.07	0.05	0

Tabella 11. Profilo chimico dei campioni raccolti in area di controllo. Contributo percentuale del congenero alla concentrazione totale rilevata nel campione (media dei quattro contributi)

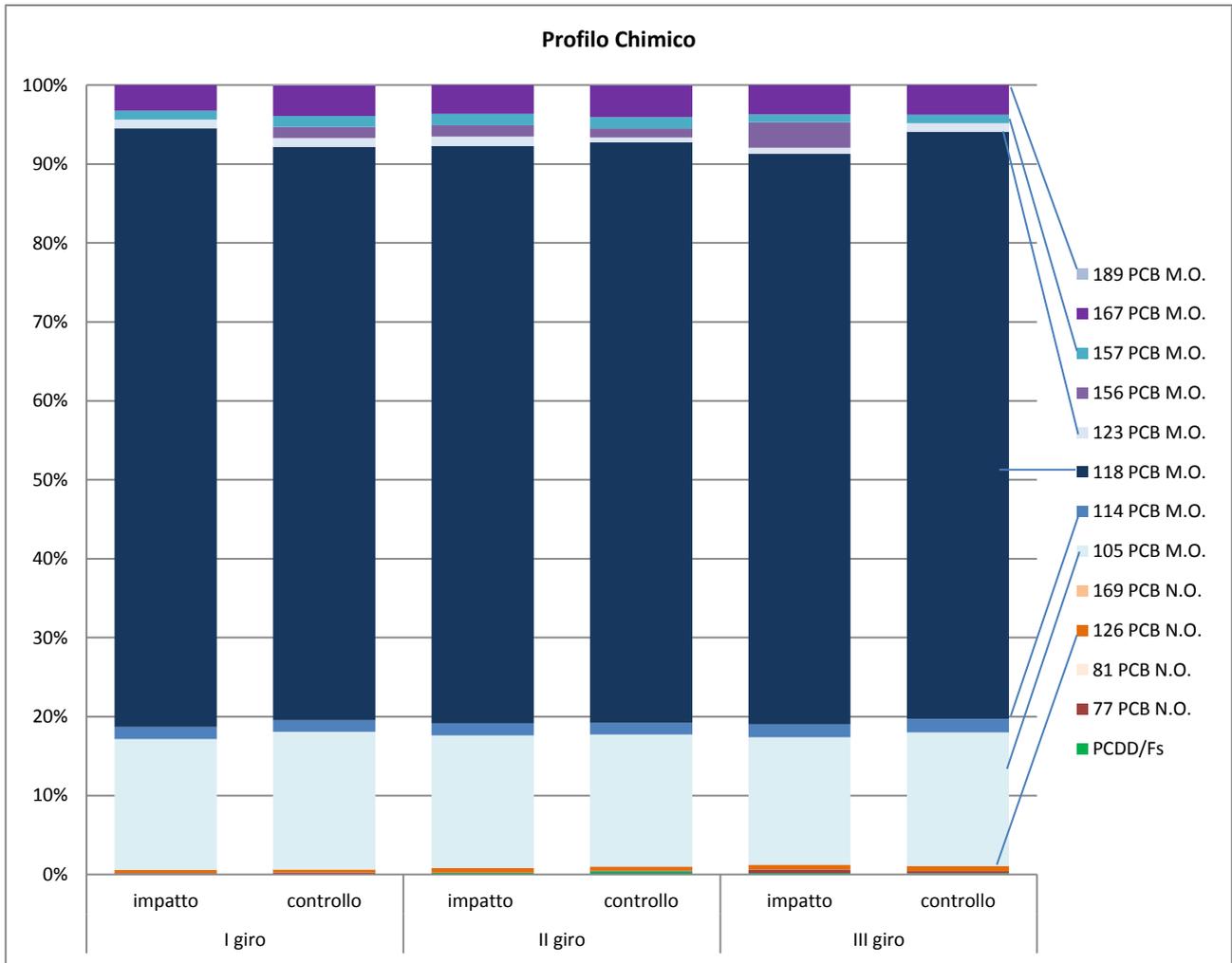


Figura 3. Profilo chimico medio nei campioni raccolti in area di maggior impatto e in area di controllo nei tre giri di campionamento.

## RISULTATI DEL CAMPIONAMENTO SU FIENO

Sono stati analizzati due gruppi di campioni provenienti dagli stessi allevamenti che hanno fornito il latte di massa

- a. Fieno proveniente dalle 4 aziende ubicate in area di massimo impatto (Fa, Fb, Fc, Fd)
- b. Fieno proveniente dalle 4 aziende ubicate in area di controllo (Fe, Ff, Fg, Fh)

Il primo giro di campionamento è stato eseguito all'inizio della stagione (primo taglio di fieno) e ripetuto alla fine della stessa stagione per un totale di 16 campioni di fieno nell'anno 2012.

### Organoclorurati (calcolo dei totali TEQ) e metalli

I prelievi di fieno sono stati eseguiti a partire da febbraio 2012 e terminati- per la fase strettamente ante-operam- nel novembre 2012.

Le procedure di analisi eseguite dall'Istituto Zoo-Profilattico Sperimentale dell'Emilia Romagna e delle Lombardia hanno interessato il periodo che va dall'inizio del 2012 al luglio 2013. Nel periodo fra il 2012 e il 2013 le soglie di rilevabilità stabilite per la strumentazione sono variate due volte, particolarmente a carico dei PCBs. Infatti nei primi mesi del 2012 le soglie sono state abbassate (CE 252/2012), per poi essere nuovamente innalzate nell'anno 2013. A causa dell'innalzamento delle soglie, i dati relativi ai PCBs risultano spesso non rilevabili e quindi non disponibili per i confronti statistici.

Tuttavia i confronti preliminari eseguiti sul primo sfalcio avevano evidenziato tracce sia di PCBs che di diossine e furani. Purtroppo 2 dei quattro campioni di fieno provenienti dall'area di massima deposizione (Fc e Fd) sono stati raccolti nel febbraio 2012, prima dell'aggiornamento introdotto dalla CE 252/2012 in seguito alla quale le soglie di rilevabilità per i PCBs sono state abbassate (da 2 a 0.5 ng/Kg<sub>dw</sub><sup>10</sup>). Tuttavia è da notare che nell'analisi preliminare relativa soltanto al primo taglio di fieno, la media dei totali TEQ relativi alle diossine (le cui soglie erano rimaste invariate) era sempre più alta in area di massima deposizione rispetto all'area di controllo.

Per poter confrontare tutti i dati fra loro è stato necessario assumere come soglia di rilevabilità definitiva quella in adozione nel luglio 2013. Ciò ha comportato una perdita di informazione sia relativamente alle diossine che ai PCBs in quanto tutte le soglie sono state innalzate. Ciononostante i dati registrati all'inizio del 2012 (soglia di rilevabilità più bassa) rimangono comunque conservati nei database e a disposizione del Dipartimento di Sanità Pubblica per eventuali analisi successive.

Per confrontare il primo taglio di fieno con lo sfalcio successivo proveniente dallo stesso appezzamento di terreno è stato impiegato il test dei segni per ranghi di Wilcoxon (Tabella 12). Nonostante l'esiguo numero di campioni è stata fatta un'analisi della differenza fra area di maggior impatto e area di controllo (Tabella 13, 14). Dalle analisi statistiche non è emersa alcuna differenza nelle concentrazioni degli inquinanti dal primo taglio al taglio successivo e tra le due aree, pur assumendo i risultati con cautela per i motivi suddetti. Se in futuro il quadro verrà confermato sarà possibile considerare l'opportunità di eseguire un unico taglio annuale anziché due.

È interessante notare che, contrariamente alle matrici alimentari, nel fieno sono presenti anche metalli quali Cobalto, Tallio, Uranio seppur soltanto in tracce.

---

<sup>10</sup> g<sub>dw</sub>: grammo di peso secco (unità: 12%)

	primo taglio	taglio successivo	Z	p
PCDD/Fs lim. sup. (ng/Kg)	0.181 ± 0.003	0.198 ± 0.011	-1.12	0.263
DL-PCBs lim. sup. (ng/Kg)	mai sopra soglia	mai sopra soglia	—	—
PCDD/Fs+DL-PCBs lim. sup. (ng/Kg)	0.326 ± 0.003	0.342 ± 0.011	-1.12	0.263
PCDD/Fs lim. int. (ng/Kg)	0.100 ± 0.004	0.117 ± 0.012	-0.98	0.327
DL-PCBs lim. int. (ng/Kg)	mai sopra soglia	mai sopra soglia	—	—
PCDD/Fs+DL-PCBs lim. int. (ng/Kg)	0.172 ± 0.004	0.189 ± 0.012	-0.98	0.327
PCDD/Fs lim. inf. (ng/Kg)	0.018 ± 0.005	0.036 ± 0.014	-0.98	0.327
DL-PCBs lim. inf. (ng/Kg)	mai sopra soglia	mai sopra soglia	—	—
PCDD/Fs+DL-PCBs lim. inf. (ng/Kg)	0.018 ± 0.005	0.036 ± 0.014	-0.98	0.327
NDL-PCBs lim. sup (ng/Kg)	mai sopra soglia	mai sopra soglia	—	—
NDL-PCBs lim. int (ng/Kg)	mai sopra soglia	mai sopra soglia	—	—
NDL-PCBs lim. inf (ng/Kg)	mai sopra soglia	mai sopra soglia	—	—
Al (mg/Kg)	34.752 ± 12.306	51.640 ± 18.520	-0.98	0.327
V (mg/Kg)	1.651 ± 0.403	1.449 ± 0.456	-0.56	0.575
Fe (mg/Kg)	98.808 ± 28.015	112.995 ± 34.014	-1.12	0.263
Co (mg/Kg)	0.080 ± 0.017	0.083 ± 0.017	-0.28	0.779
Cu (mg/Kg)	6.503 ± 0.910	6.197 ± 1.098	-0.28	0.779
Se (mg/Kg)	0.113 ± 0.026	0.164 ± 0.026	-0.84	0.401
Mo (mg/Kg)	0.886 ± 0.187	0.687 ± 0.158	-0.84	0.401
Sb (mg/Kg)	0.749 ± 0.731	0.006 ± 0.001	-1.78	0.075
Tl (mg/Kg)	0.007 ± 0.002	0.006 ± 0.001	0	1
U (mg/Kg)	0.006 ± 0.001	0.006 ± 0.001	-0.18	0.854
Pb (mg/Kg)	0.225 ± 0.041	1.161 ± 0.817	-0.84	0.401
Cd (mg/Kg)	0.026 ± 0.003	0.055 ± 0.036	-0.70	0.484
Cr (mg/Kg)	1.447 ± 0.405	1.436 ± 0.410	0	1
Hg (mg/Kg)	mai sopra soglia	1.329 ± 1.324	—	—
As (mg/Kg)	0.031 ± 0.009	0.097 ± 0.072	0	1
Ni (mg/Kg)	1.415 ± 0.236	1.485 ± 0.296	-0.42	0.674
Mn (mg/Kg)	18.269 ± 2.935	22.344 ± 4.629	-0.98	0.327
Zn (mg/Kg)	18.838 ± 2.712	18.171 ± 3.054	0	1

**Tabella 12. Medie ed errori standard di diossine (PCDD)/ furani (PCDF), poli cloro bi-fenili diossina-simili (DL-PCBs), poli cloro bi-fenili non diossina-simili (NDL-PCBs) e metalli nel primo giro di campionamento di fieno (fase ante-operam). Differenze fra primo taglio (inizio estate 2012) e taglio successivo (fine dell'estate 2012)**

Non essendo quantificabili i PCBs, la differenza fra il limite superiore e il limite inferiore dei totali TEQ di PCDD/Fs+DL-PCBs è molto alta (sull'ordine del 95%) di conseguenza i dati qui riportati non risultano particolarmente informativi. Anche per le diossine, dove sono stati registrati alcuni valori sopra soglia, lo scarto fra limite superiore e limite inferiore è del 90% circa.

Nel Scientific Report 2012 (pag.13), EFSA raccomanda di escludere dall'analisi statistica i campioni *di alimenti e mangimi* caratterizzati da uno scarto fra limite superiore e inferiore, maggiore del 60%, nel caso in cui i totali TEQ-limite superiore si collochino fra 0.2 e 0.4 pg TEQ<sub>WHO98</sub>/g. In questo studio i livelli registrati per la somma PCDD/Fs+DL-PCBs (primo taglio:  $\bar{X} = 0.326$  pg/Kg<sub>dw</sub>; secondo taglio:  $\bar{X} = 0.342$  pg/Kg<sub>dw</sub>) sono compresi nell'intervallo contemplato da EFSA ma lo scarto fra il limite superiore e quello inferiore è comunque molto alto (maggiore del 90%). Ciò significa che le informazioni ottenute dall'analisi di questi campioni dovranno essere considerate con la cautela richiesta dal caso.

Il primo taglio di fieno è stato confrontato col taglio successivo distinguendo l'area di maggior impatto dall'area di controllo. Purtroppo, dato l'esiguo numero di casi, il test di Wilcoxon – che ammette un minimo di 4 casi vs. 4 - perde di potenza. Di conseguenza le differenze fra i due sfalci potrebbero essere evidenziate più avanti, all'aumentare del numero dei campioni (Tabella 13, 14).

	primo taglio	taglio successivo	Z	p
PCDD/Fs lim. sup. (ng/Kg)	0.188 ± 0.004	0.183 ± 0.013	-0.37	0.715
DL-PCBs lim. sup. (ng/Kg)	mai sopra soglia	mai sopra soglia	—	—
PCDD/Fs+DL-PCBs lim. sup. (ng/Kg)	0.333 ± 0.004	0.328 ± 0.013	-0.37	0.715
PCDD/Fs lim. int. (ng/Kg)	0.108 ± 0.005	0.100 ± 0.015	-0.73	0.465
DL-PCBs lim. int. (ng/Kg)	mai sopra soglia	mai sopra soglia	—	—
PCDD/Fs+DL-PCBs lim. int. (ng/Kg)	0.181 ± 0.005	0.173 ± 0.015	-0.73	0.465
PCDD/Fs lim. inf. (ng/Kg)	0.029 ± 0.006	0.017 ± 0.017	-0.73	0.465
DL-PCBs lim. inf. (ng/Kg)	mai sopra soglia	mai sopra soglia	—	—
PCDD/Fs+DL-PCBs lim. inf. (ng/Kg)	0.029 ± 0.006	0.017 ± 0.017	-0.73	0.465
NDL-PCBs lim. sup (ng/Kg)	mai sopra soglia	mai sopra soglia	—	—
NDL-PCBs lim. int (ng/Kg)	mai sopra soglia	mai sopra soglia	—	—
NDL-PCBs lim. inf (ng/Kg)	mai sopra soglia	mai sopra soglia	—	—
Al (mg/Kg)	33.060 ± 19.668	55.948 ± 34.501	-0.73	0.465
V (mg/Kg)	0.828 ± 0.435	1.138 ± 0.625	-1.10	0.273
Fe (mg/Kg)	90.900 ± 47.407	130.140 ± 58.959	-1.10	0.273
Co (mg/Kg)	0.076 ± 0.027	0.080 ± 0.033	0	1
Cu (mg/Kg)	6.259 ± 1.293	5.264 ± 1.804	-0.73	0.465
Se (mg/Kg)	0.113 ± 0.037	0.162 ± 0.028	-0.73	0.465
Mo (mg/Kg)	0.969 ± 0.295	1.019 ± 0.203	-0.37	0.715
Sb (mg/Kg)	1.482 ± 1.461	0.007 ± 0.002	-1.07	0.285
Tl (mg/Kg)	Mai sopra soglia	0.007 ± 0.001	—	—
U (mg/Kg)	0.006 ± 0.001	0.006 ± 0.001	-1.00	0.317
Pb (mg/Kg)	0.232 ± 0.059	1.992 ± 1.613	-1.10	0.273
Cd (mg/Kg)	0.029 ± 0.002	0.091 ± 0.071	0	1
Cr (mg/Kg)	0.660 ± 0.348	1.320 ± 0.536	-1.46	0.144
Hg (mg/Kg)	mai sopra soglia	2.654 ± 2.649	—	—
As (mg/Kg)	0.031 ± 0.014	0.171 ± 0.143	-0.74	0.461
Ni (mg/Kg)	0.941 ± 0.221	1.230 ± 0.459	-0.73	0.465
Mn (mg/Kg)	19.387 ± 3.221	24.239 ± 8.663	-0.73	0.465
Zn (mg/Kg)	17.575 ± 3.414	16.649 ± 5.561	0	1

Tabella 13. Media ed errore standard delle concentrazioni di analiti estratti da campioni provenienti dalla zona di maggior impatto. Differenze fra i due giri di campionamento

	primo taglio	taglio successivo	Z	p
PCDD/Fs lim. sup. (ng/Kg)	0.213 ± 0.014	0.174 ± 0.002	-1.46	0.144
DL-PCBs lim. sup. (ng/Kg)	mai sopra soglia	mai sopra soglia	—	—
PCDD/Fs+DL-PCBs lim. sup. (ng/Kg)	0.357 ± 0.014	0.319 ± 0.002	-1.46	0.144
PCDD/Fs lim. int. (ng/Kg)	0.134 ± 0.016	0.090 ± 0.003	-1.46	0.144
DL-PCBs lim. int. (ng/Kg)	mai sopra soglia	mai sopra soglia	—	—
PCDD/Fs+DL-PCBs lim. int. (ng/Kg)	0.206 ± 0.016	0.163 ± 0.003	-1.46	0.144
PCDD/Fs lim. inf. (ng/Kg)	0.055 ± 0.018	0.007 ± 0.003	-1.46	0.144
DL-PCBs lim. inf. (ng/Kg)	mai sopra soglia	mai sopra soglia	—	—
PCDD/Fs+DL-PCBs lim. inf. (ng/Kg)	0.055 ± 0.018	0.007 ± 0.003	-1.46	0.144
NDL-PCBs lim. sup (ng/Kg)	mai sopra soglia	mai sopra soglia	—	—
NDL-PCBs lim. int (ng/Kg)	mai sopra soglia	mai sopra soglia	—	—
NDL-PCBs lim. inf (ng/Kg)	mai sopra soglia	mai sopra soglia	—	—
Al (mg/Kg)	47.333 ± 19.948	36.444 ± 17.831	-0.73	0.465
V (mg/Kg)	1.761 ± 0.718	2.474 ± 0.340	-1.46	0.144
Fe (mg/Kg)	95.849 ± 41.556	106.715 ± 37.061	-0.37	0.715
Co (mg/Kg)	0.086 ± 0.019	0.085 ± 0.023	-0.37	0.715
Cu (mg/Kg)	7.131 ± 1.340	6.748 ± 1.468	-0.73	0.465
Se (mg/Kg)	0.167 ± 0.050	0.113 ± 0.043	-0.73	0.465
Mo (mg/Kg)	0.354 ± 0.043	0.802 ± 0.267	-1.83	0.068
Sb (mg/Kg)	mai sopra soglia	0.016 ± 0.006	—	—
Tl (mg/Kg)	mai sopra soglia	0.008 ± 0.003	—	—
U (mg/Kg)	0.007 ± 0.001	0.006 ± 0.001	-0.54	0.593
Pb (mg/Kg)	0.331 ± 0.236	0.218 ± 0.066	0	1
Cd (mg/Kg)	0.018 ± 0.005	0.023 ± 0.006	-1.10	0.273
Cr (mg/Kg)	1.553 ± 0.699	2.235 ± 0.480	-1.46	0.144
Hg (mg/Kg)	mai sopra soglia	mai sopra soglia	—	—
As (mg/Kg)	0.022 ± 0.007	0.032 ± 0.014	-0.73	0.465
Ni (mg/Kg)	1.740 ± 0.394	1.889 ± 0.249	0	1
Mn (mg/Kg)	20.450 ± 4.750	17.150 ± 5.384	-0.37	0.715
Zn (mg/Kg)	19.693 ± 3.326	20.100 ± 4.648	-0.37	0.715

Tabella 14. Media ed errore standard delle concentrazioni di analiti estratti da campioni provenienti dalla zona di controllo. Differenze fra i due giri di campionamento

## Test di Permutazione/Casualizzazione

Poiché i campioni sono stati prelevati nel periodo ante-operam, non dovrebbero essere rilevabili differenze fra l'area di maggior impatto e quella di controllo. Tuttavia, nell'area di maggior impatto sono presenti strade ad alto scorrimento e il quartiere industriale di Parma. Per questo motivo non è possibile escludere a priori una maggior presenza di inquinanti nell'area di deposizione anche prima dell'accensione dell'impianto. Infatti come già osservato nelle analisi preliminari condotte sul primo taglio di fieno nel 2012, il test di permutazione (vedasi analisi sui campioni di latte) condotto sul primo taglio di fieno, evidenzia una minor presenza di diossine e furani nei campioni provenienti dall'area di controllo (limite superiore, intermedio e inferiore dei PCDD/Fs - totali TEQ, Tabella 15). Nella stessa analisi preliminare PCBs-totali TEQ limite inferiore avevano mostrato un andamento opposto rispetto alle diossine: era stata evidenziata una maggior presenza di PCBs nei campioni di controllo. Purtroppo a causa dell'innalzamento delle soglie di rilevabilità non è attualmente possibile confermare o smentire tali osservazioni (poiché attualmente tutti i valori dei PCBs sono stati stimati sotto la soglia). Per quanto riguarda i tagli di fieno successivi al primo, non sono state osservate differenze fra le due aree in studio fatto salvo per la concentrazione di molibdeno che attualmente risulta superiore nei campioni provenienti dall'area di maggior impatto (Tabella 16). È importante notare che le diossine sono risultate sopra soglia sia nel primo taglio che in quello successivo, ma in quest'ultimo, non sono confermate le differenze fra la zona di maggior impatto e quella di controllo. Per un maggior approfondimento delle analisi sarà necessario attendere i risultati dei campionamenti successivi.

I TAGLIO	Controllo				Maggior impatto				significatività
PCDD/F limite superiore	0.170	0.172	0.175	0.179	0.180	0.186	0.187	0.200	Sign.
distribuzione	1	2	3	4	5	6	7	8	
azienda	Ff	Fe	Fh	Fg	Fc	Fa	Fd	Fb	
PCDD/F lim. intermedio	0.085	0.088	0.092	0.097	0.101	0.101	0.109	0.122	Sign.
distribuzione	1	2	3	4	5	6	7	8	
azienda	Ff	Fe	Fh	Fg	Fa	Fc	Fd	Fb	
PCDD/F lim.inferiore	0.0001	0.003	0.009	0.014	0.016	0.022	0.030	0.046	Sign.
distribuzione	1	2	3	4	5	6	7	8	
azienda	Ff	Fe	Fh	Fg	Fa	Fc	Fd	Fb	

Tabella 15. Risultato del test di permutazione per la concentrazione di diossine nei campioni del primo taglio di fieno coltivato in area di controllo e di maggior impatto (i dati sono relativi alle soglie di rilevabilità precedenti).

II TAGLIO	Controllo				Maggior impatto				significatività
Molibdeno	0.280	0.304	0.360	0.473	0.416	1.150	1.230	1.280	Sign.
distribuzione	1	2	3	5	4	6	7	8	
azienda	Fe	Fh	Ff	Fg	Fd	Fc	Fa	Fb	

Tabella 16. Risultato del test di permutazione per la concentrazione di molibdeno nei campioni del taglio di fieno successivo al primo coltivato in area di controllo e di maggior impatto.

Come è intuibile dal diverso esito del test di permutazione, ad una maggior concentrazione di diossine nel fieno non corrisponde una maggior concentrazione di diossine nel latte prodotto nella stessa azienda. È tuttavia da osservare che il fieno del primo taglio 2012 è stato somministrato agli animali presumibilmente nell'estate 2012, periodo in cui è stato eseguito il secondo giro di campionamento del latte. Effettivamente le analisi del latte hanno mostrato una diversa concentrazione di diossine fra i tre giri di campionamento: in particolare dai grafici (Figura 2 del paragrafo relativo al Latte di Massa) si osserva una certa tendenza all'aumento di questo inquinante. Tuttavia l'aumento della concentrazione di PCDD/Fs nel latte è visibile sia in area di maggior impatto che in area di controllo, pertanto non è possibile attribuire tale aumento esclusivamente ad una modifica delle concentrazioni di PCDD/Fs nei fieni.

## Organoclorurati: profilo chimico e tossicologico dei campioni

Poiché i PCBs non sono stati rilevati e le diossine sono visibili soltanto in tracce, per il profilo tossicologico del fieno si è preferito riportare le concentrazioni degli inquinanti organici risultate superiori alla soglia in almeno un caso, calcolando per ognuno la relativa tossicità equivalente (Tabelle 17, 18).

Area di maggior impatto	I taglio ng/Kg (concentrazioni reali)	I taglio ng/Kg (tossicità equivalente)	II taglio ng/Kg (concentrazioni reali)	II taglio ng/Kg (tossicità equivalente)
1,2,3,4,6,7,8-(HpCDD)	0.6819	0.0068	0	0
1,2,3,4,6,7,8,9-(OCDD)	1.4068	0.0004	0	0
2,3,7,8-(TCDF)	0.0148	0.0015	0.0231	0.0023
1,2,3,7,8-(PeCDF)	0.0252	0.0008	0	0
2,3,4,7,8-(PeCDF)	0.0322	0.0096	0.0493	0.0148
2,3,4,6,7,8-(HxCDF)	0.0634	0.0063	0	0
1,2,3,4,6,7,8-(HpCDF)	0.2920	0.0029	0	0
1,2,3,4,6,7,8,9-(OCDF)	0.7203	0.0002	0	0

Tabella 17. Concentrazione dei PCDD/Fs maggiormente presenti nei campioni. Parametri reali e tossicità equivalente nell'area di maggior impatto del PAIP (media dei 4 contributi)

Area di controllo	I taglio ng/Kg (concentrazioni reali)	I taglio ng/Kg (tossicità equivalente)	II taglio ng/Kg (concentrazioni reali)	II taglio ng/Kg (tossicità equivalente)
1,2,3,4,6,7,8-(HpCDD)	0.1039	0.0010	0	0
1,2,3,4,6,7,8,9-(OCDD)	0.9642	0.0003	0.0631	<0.0001
2,3,7,8-(TCDF)	0.0446	0.0044	0.0688	0.0069
1,2,3,7,8-(PeCDF)	0	0	0	0
2,3,4,7,8-(PeCDF)	0	0	0.1574	0.0472
2,3,4,6,7,8-(HxCDF)	0	0	0	0
1,2,3,4,6,7,8-(HpCDF)	0.0736	0.0007	0.0615	0.0006
1,2,3,4,6,7,8,9-(OCDF)	0.0608	<0.0001	0	0

Tabella 18. Concentrazione dei PCDD/Fs maggiormente presenti nei campioni. Parametri reali e tossicità equivalente nell'area di controllo del PAIP (media dei 4 contributi)

## Valutazione rispetto ai dati EFSA

L'EFSA (rapporto 2012) rileva che circa il 53% del totale TEQ-limite superiore nel fieno (feed materials of plant origin, oils excluded) è costituito da PCDFs, circa il 25% da PCDDs, il 18% da non-orto PCBs e un ulteriore 4% da mono-orto-PCBs. Data l'esiguità degli inquinanti nei campioni di fieno qui analizzati un confronto con i dati europei risulterebbe in ogni caso poco informativo.

Il fatto che non sia possibile considerare l'apporto dei PCBs nella descrizione del profilo chimico e tossicologico, sottolinea ancora una volta quanto una bassa soglia di rilevabilità sia importante nella stima dell'effettivo valore dei totali TEQ. Bisogna infatti ricordare che questo studio parte dall'assunto che, in seguito all'accensione del Termovalorizzatore di Parma, la concentrazione degli inquinanti potrebbe subire una variazione, così come la tipologia di questi. Tali variazioni potrebbero non determinare un superamento dei tenori massimi consentiti dalla legge ma potrebbero comunque essere evidenziate da un'analisi più fine.

## Profilo chimico stimato per il primo taglio di fieno mantenendo le soglie di rilevabilità fissate nei primi mesi del 2012

Nel periodo descritto in questo paragrafo le soglie di rilevabilità avevano raggiunto il livello più basso considerato durante tutto il progetto. Successivamente l'innalzamento delle soglie apportato nel 2013 ha causato la perdita dei dati relativi ai PCBs e non ha consentito un confronto fra il primo e il secondo sfalcio.

Nella Tabella 19 viene riportata la concentrazione media *effettiva* dei singoli organo-clorurati che contribuiscono, ciascuno, per più dell'1% al totale degli inquinanti presenti nei campioni del primo sfalcio; il contributo percentuale viene invece rappresentato nei grafici in Figura 4.

	<b>Controllo (ng/Kg<sub>dw</sub>)</b>	<b>Deposizione (ng/Kg<sub>dw</sub>)</b>
<b>1,2,3,4,6,7,8 HpCDD</b>	<b>0.14</b>	<b>0.80</b>
<b>1,2,3,4,6,7,8,9 OCDD</b>	<b>1.07</b>	<b>1.71</b>
<b>Altre diossine</b>	<b>0</b>	<b>0.01</b>
<b>1,2,3,4,6,7,8,9 OCDF</b>	<b>0.10</b>	<b>0.9</b>
<b>Altri furani</b>	<b>0.24</b>	<b>0.51</b>
DL-PCB 77 N.O.	3.13	1.53
DL-PCB 81 N.O.	0.2	0
Altri PCB N.O.	0.42	0
DL-PCB 105 M.O.	12.77	7.53
DL-PCB 114 M.O.	0.81	0.18
DL-PCB 118 M.O.	30.94	19.54
DL-PCB 123 M.O.	0.32	0
DL-PCB 156 M.O.	2.07	2.29
DL-PCB 157 M.O.	0.60	2.42
DL-PCB 167 M.O.	2.42	1.05
DL-PCB 189 M.O.	0.24	0

**Tabella 19. Concentrazione effettiva dei congeneri più rappresentati nei campioni del primo taglio di fieno secondo le soglie di rilevabilità fissate nel 2012**

È importante ricordare che diossine e furani non erano stati soggetti a cambiamenti di soglia nel periodo fra il 2011 e il 2012, quindi i dati riportati in tabella sono effettivamente confrontabili fra loro. Purtroppo due dei quattro campioni di fieno provenienti dall' area di massima deposizione (Fc e Fd) sono stati raccolti nel febbraio 2012, prima dell'aggiornamento introdotto dalla CE 252/2012 in seguito alla quale le soglie di rilevabilità per i PCBs sono state abbassate (da 2 a 0.5 ng/Kg<sub>dw</sub>). Il grafico che riporta la composizione percentuale degli inquinanti in area di massima deposizione potrebbe essere quindi caratterizzato da una sottostima della percentuale relativa ai PCBs e una conseguente sovrastima della porzione riservata a diossine e furani.

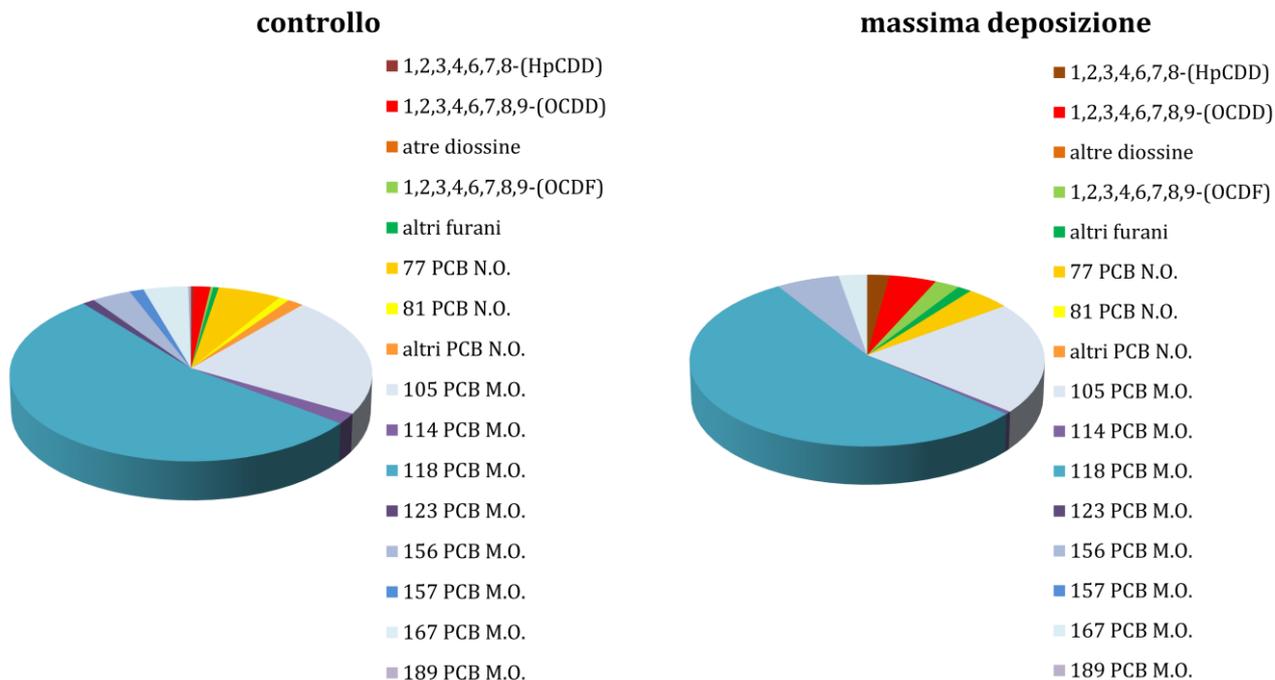


Figura 4. Composizione del totale degli inquinanti organo-clorurati nel fieno prima dell'ultimo aggiornamento delle soglie di rilevabilità (luglio 2013)

## RISULTATI DEL CAMPIONAMENTO SU UOVA

Sono stati analizzati due gruppi di campioni

- Uova provenienti da 5 diverse aziende ubicate in area di massimo impatto (Ua, Ub, Uc, Ud, Ue)
- Uova proveniente da 4 diverse aziende collocate in area di controllo (Uf, Ug, Uh, Ui)

Il giro di campionamento è stato eseguito da marzo 2012 a gennaio 2013.

In questa analisi non vengono riportati i risultati relativi ad un ulteriore campione prelevato in area di maggior impatto. In questo caso specifico il pollaio è stato probabilmente esposto in passato a fumi derivanti da combustione di rifiuti localizzata. Ciò è una possibile causa dell'accumulo di organo-clorurati nelle uova. Tale rilevamento ha portato a prescrizioni da parte di AUSL riguardo al consumo dei queste uova. Il campione è stato considerato non idoneo per le indagini ante-operam poiché si tratta di un episodio circoscritto al singolo allevamento e di carattere eccezionale.

### Organoclorurati (calcolo dei totali TEQ) e metalli

Come era possibile prevedere, anche sulla base dei dati storici del Servizio Veterinario, la concentrazione dei vari organo-clorurati nelle uova è risultata quasi sempre sopra la soglia di rilevabilità. È infatti noto che le uova, a causa dell'alta concentrazione lipidica e della struttura dei tessuti, sono fra gli alimenti più facili ad accumulare inquinanti lipo-solubili.

	Controllo	Maggior impatto	U	p
PCDD/Fs lim. sup. (pgTEQ/g <sub>lw</sub> <sup>11</sup> )	1.466 ± 0.601	1.153 ± 0.633	7.00	0.56
DL-PCBs lim. sup. (pgTEQ/g <sub>lw</sub> )	3.616 ± 1.219	3.161 ± 1.341	8.00	0.73
PCDD/Fs+DL-PCBs lim. sup. (pgTEQ/g <sub>lw</sub> )	5.081 ± 1.618	4.314 ± 1.801	8.00	0.73
PCDD/Fs lim. int. (pgTEQ/g <sub>lw</sub> )	1.432 ± 0.611	1.113 ± 0.641	7.00	0.56
DL-PCBs lim. int. (pgTEQ/g <sub>lw</sub> )	3.599 ± 1.219	3.144 ± 1.341	8.00	0.73
PCDD/Fs+DL-PCBs lim. int. (pgTEQ/g <sub>lw</sub> )	5.031 ± 1.631	4.257 ± 1.811	8.00	0.73
PCDD/Fs lim. inf. (pgTEQ/g <sub>lw</sub> )	1.399 ± 0.621	1.073 ± 0.648	7.00	0.56
DL-PCBs lim. inf. (pgTEQ/g <sub>lw</sub> )	3.582 ± 1.220	3.127 ± 1.342	8.00	0.73
PCDD/Fs+DL-PCBs lim. inf. (pgTEQ/g <sub>lw</sub> )	4.982 ± 1.643	4.201 ± 1.821	8.00	0.73
NDL-PCBs lim. sup (ng/g <sub>lw</sub> )	25.331 ± 7.257	21.240 ± 8.803	8.00	0.73
NDL-PCBs lim. int (ng/g <sub>lw</sub> )	23.831 ± 7.627	19.115 ± 9.306	8.00	0.73
NDL-PCBs lim. inf (ng/g <sub>lw</sub> )	22.331 ± 8.016	16.990 ± 804	8.00	0.73
Al (mg/Kg)	0.146 ± 0.085	0.201 ± 0.196	8.00	0.73
V (mg/Kg)	0.157 ± 0.091	0.123 ± 0.053	9.00	0.91
Fe (mg/Kg)	19.585 ± 2.169	21.376 ± 0.551	6.00	0.41
Co (mg/Kg)	0.005 ± 0.0002	Mai sopra soglia	-	-
Cu (mg/Kg)	0.619 ± 0.043	0.601 ± 0.062	7.00	0.56
Se (mg/Kg)	0.285 ± 0.018	0.244 ± 0.018	5.00	0.29
Mo (mg/Kg)	0.064 ± 0.006	0.037 ± 0.008	<b>2.00</b>	<b>0.063</b>
Sb (mg/Kg)	0.132 ± 0.127	0.226 ± 0.105	7.00	0.56
Pb (mg/Kg)	0.010 ± 0.002	0.009 ± 0.002	7.50	0.56
Cr (mg/Kg)	0.139 ± 0.080	0.135 ± 0.052	10.00	1
Ni (mg/Kg)	0.101 ± 0.051	0.068 ± 0.025	8.00	0.73
Mn (mg/Kg)	0.239 ± 0.010	0.235 ± 0.058	4.00	0.19
Zn (mg/Kg)	11.175 ± 0.759	12.136 ± 1.009	8.50	0.73

Tabella 20. Medie ed errori standard di diossine (PCDD)/ furani (PCDF), poli cloro bi-fenili diossina-simili (DL-PCBs), poli cloro bi-fenili non diossina-simili (NDL-PCBs) e metalli in area di maggior impatto e area di controllo (fase ante-operam). Differenze fra i campioni provenienti dalle due aree. Significatività per test ad una coda (4 campioni vs. 5): U<2

Nelle uova, la **differenza percentuale**<sup>12</sup> fra le medie del limite superiore e inferiore dei totali TEQ è estremamente bassa. Questo perché le concentrazioni di quasi tutti gli inquinanti sono risultate sopra la soglia di rilevabilità. In particolare nei campioni provenienti dall'area di maggior impatto la differenza percentuale media tra i due limiti risulta del 3% circa, così come per i campioni provenienti dall'area di

<sup>11</sup> g<sub>lw</sub>: grammo di grasso

<sup>12</sup> Differenza percentuale tra i due limiti =  $\left(1 - \frac{\text{limite inferiore}}{\text{limite superiore}}\right) * 100$

controllo. Intervalli come questi sono ritenuti decisamente attendibili per le analisi, come riportato nello Scientific Report 2012 (pag.13).

Nella raccomandazione della commissione del 23 agosto 2011<sup>13</sup>, sulla riduzione della presenza di diossine, furani e PCB nei mangimi e negli alimenti, la Comunità Europea stabilisce i livelli di azione per PCDD/Fs e DL-PCBs entrambi pari a 1.75 pg/g<sub>lw</sub>. I campioni di uova raccolti in fase ante operam risultano al di sopra del livello di azione consigliato per le PCDD/Fs in tre casi (1 in area di controllo, 2 in area di maggior impatto) e al di sopra del livello consigliato per i PCBs in 5 casi (2 in area di controllo, 3 in area di deposizione). Queste situazioni rappresentano spesso una problematica di micro-inquinamento a livello di azienda agricola causato da una cattiva gestione dei rifiuti.

Osservando la Tabella 20 è già possibile notare che le medie dei valori in area di maggior impatto e in area di controllo sono essenzialmente simili, con alcune concentrazioni lievemente più marcate in area di controllo. Anche il test U di Mann-Whitney (applicabile anche a campioni sbilanciati, 4 aziende vs.5) non ha rilevato differenze fra i due set di dati né considerando il test a due code, né considerando il test ad una coda. Infatti, nell'unico caso in cui troviamo un valore di U pari a 2 (considerato significativo per il test ad una coda), la somma dei ranghi risulta più alta in area di controllo (area di maggior impatto: 17, area di controllo: 28).

Per maggior sicurezza e per mantenere coerenza con le analisi effettuate sulle altre matrici, si è deciso di eseguire anche il test di permutazione.

### Test di Permutazione/Casualizzazione

Per 4 campioni vs. 5 le possibili combinazioni nella distribuzione ordinata dei ranghi sono 126<sup>14</sup>. Le combinazioni più estreme (che si verificano in meno del 5% delle occasioni) sono 6.

Le 6 distribuzioni più estreme per il test ad una coda, sono elencate nella Tabella 21.

	Controllo				Maggior impatto				
caso più estremo	1 <sup>15</sup>	2	3	4	5	6	7	8	9
2° caso più estremo	1	2	3	5	4	6	7	8	9
3° caso più estremo	1	2	3	6	4	5	7	8	9
4° caso più estremo	1	2	3	7	4	5	6	8	9
5° caso più estremo	1	2	3	8	4	5	6	7	9
6° caso più estremo	1	2	3	9	4	5	6	7	8

**Tabella 21. Combinazione di possibili risposte indice di una differenza significativa fra i campioni prelevati in area di massimo impatto delle emissioni (deposizione) e in area di controllo. Per il test a due code (differenza, in entrambe le direzioni) si considerano soltanto le prime 3 risposte. Per il test ad una coda (concentrazioni maggiori in area di maggior impatto) si considerano tutte e 6 le possibili risposte.**

Se il test fosse a due code (nell'assunzione che le differenze fra le due aree possano andare in entrambe le direzioni) si dovrebbero tenere in considerazione soltanto le 3 distribuzioni più estreme elencate in Tabella 21 assieme alle 3 più estreme in senso opposto, elencate in Tabella 22.

	Controllo				Maggior impatto				
caso più estremo	6	7	8	9	1	2	3	4	5
2° caso più estremo	5	7	8	9	1	2	3	4	6
3° caso più estremo	5	6	8	9	1	2	3	4	7

**Tabella 22. Combinazione di possibili risposte indice di una differenza significativa fra i campioni per il test a due code. Le risposte sono da considerarsi assieme alle prime tre elencate nella tabella precedente.**

13 2011/516/UE

14 Possibili combinazioni per n1 campioni vs. n2:  $C_{n_1+n_2}^{n_1} = \frac{(4+5)!}{4!5!}$

15 I numeri da 1 a 9 rappresentano gli 8 dati disposti dal minore (a cui viene attribuito il valore 1) al maggiore (a cui viene attribuito il valore 8)

Il test di permutazione non ha evidenziato differenze fra l'area di maggior impatto e l'area di controllo. Questo sia considerando il test ad una coda che quello a due code. Per questo motivo non si riportano i dati in dettaglio.

## Organoclorurati: profilo tossicologico dei campioni. Contributo dei singoli congeneri alla quantificazione dei totali TEQ-limite superiore e inferiore

Per la stima del profilo tossicologico vengono utilizzate le concentrazioni degli analiti trasformate in funzione della loro tossicità equivalente. Alle concentrazioni al di sotto della soglia di rilevabilità viene attribuito il valore pari alla soglia di rilevabilità stessa (limite superiore) o pari a zero (limite inferiore).

I congeneri più rappresentati sono essenzialmente gli stessi già osservati per il latte con forte prevalenza del DL-PCB 126. Anche in questo caso in Tabella 23 sono elencati i congeneri che hanno contribuito con una quota maggiore del 2% alla somma dei totali TEQ-limite superiore. Rispetto al latte si sottolinea una presenza rilevante anche dei congeneri 2,3,4,7,8-(PeCDF), 1,2,3,4,7,8-(HxCDF), 1,2,3,6,7,8-(HxCDF).

	Maggior impatto	Controllo
2,3,7,8 TCDD	2.69	4.18
1,2,3,7,8 PeCDD	2.32	3.16
2,3,4,7,8 PeCDD	4.89	3.83
2,3,4,7,8-(PeCDF)	10.99	7.92
1,2,3,4,7,8-(HxCDF)	3.37	2.18
1,2,3,6,7,8-(HxCDF)	2.69	1.57
DL-PCB 126 N.O.	52.90	61.49
DL-PCB 169 N.O.	2.02	1.66
DL-PCB 118 M.O.	4.92	3.06

Tabella 23. Contributo percentuale dei singoli congeneri al totale TEQ-limite superiore (media dei 5 contributi per l'area di maggior impatto e media dei 4 contributi per l'area di controllo)

## Valutazione rispetto ai dati EFSA

Contributo %	Limite superiore		Limite inferiore	
	impatto	controllo	impatto	controllo
PCDDs	10.80	12.36	8.50	8.11
PCDFs	25.16	18.97	26.89	15.04
MONO-O.-PCBs	8.75	5.11	9.83	5.32
N.O.-PCBs	55.30	63.55	54.78	71.54

Tabella 24. Contributo percentuale delle famiglie dei congeneri al totale TEQ-limite superiore e limite inferiore

Come si osserva in tabella 24 la distribuzione dei congeneri nelle due aree è simile. L'EFSA (rapporto 2012) rileva che, nelle uova, circa il 48% del totale TEQ-limite superiore è costituito da non-orto PCBs, circa il 4% da mono-orto-PCBs, il 27% da PCDDs e il 21% da PCDFs. Il totale TEQ-limite inferiore è costituito per il 57% da non-orto PCBs, per il 22% da PCDDs, per il 19% da PCDFs e per il 2% da mono-orto PCBs.

Nelle uova provenienti dall'area di prevedibile maggior impatto del PAIP le diossine contribuiscono ai totali TEQ-limite superiore in una porzione leggermente minore rispetto a quella stimata da EFSA che è dell'11% (Tabella 24) mentre i furani rappresentano circa il 25% del totale. Anche per quanto riguarda il totale TEQ-limite inferiore, si osserva che le diossine dei campioni qui analizzati contribuiscono al totale in misura minore rispetto agli standard europei.

In generale è possibile dire che, rispetto ai dati europei, il contributo delle diossine al quadro tossicologico delle uova è lievemente inferiore per entrambe le aree di origine dei prodotti. Mentre è possibile osservare un maggior contributo soprattutto a carico dei non-orto PCBs.

## Organoclorurati: profilo chimico dei campioni. Contenuto percentuale di diossine, furani e PCBs diossina-simili

Il profilo chimico dei campioni viene calcolato partendo dalle concentrazioni “reali” degli analiti, non ancora trasformate secondo le relative tossicità equivalenti. Alle concentrazioni sotto la soglia di rilevabilità viene attribuito valore zero.

Come per il latte, nel profilo chimico la componente più alta nella concentrazione degli inquinanti è rappresentata dai PCBs mono-orto-clorurati, che risultano essere ubiquitari nell’ambiente. Le varie diossine e i furani rappresentano una percentuale molto piccola del totale e quindi nelle tabelle e nei grafici sono stati rappresentati come somma, contrariamente ai PCBs che sono elencati singolarmente.

	Area di maggior impatto	Area di controllo
PCDD/Fs	0.58	0.67
77 PCB N.O.	1.18	1.63
81 PCB N.O.	0	0.04
126 PCB N.O.	0.35	0.41
169 PCB N.O.	0.01	0
105 PCB M.O.	18.17	20.80
114 PCB M.O.	11.73	0.92
118 PCB M.O.	52.82	60.93
123 PCB M.O.	0.66	0.74
156 PCB M.O.	7.67	6.64
157 PCB M.O.	2.20	2.05
167 PCB M.O.	3.91	4.53
189 PCB M.O.	0.72	0.64

Tabella 25. Profilo chimico dei campioni di uova. Contributo percentuale del congenere alla concentrazione totale rilevata nel campione (media dei 5 contributi provenienti dall’area di maggior impatto e media dei 4 contributi provenienti dall’area di controllo)

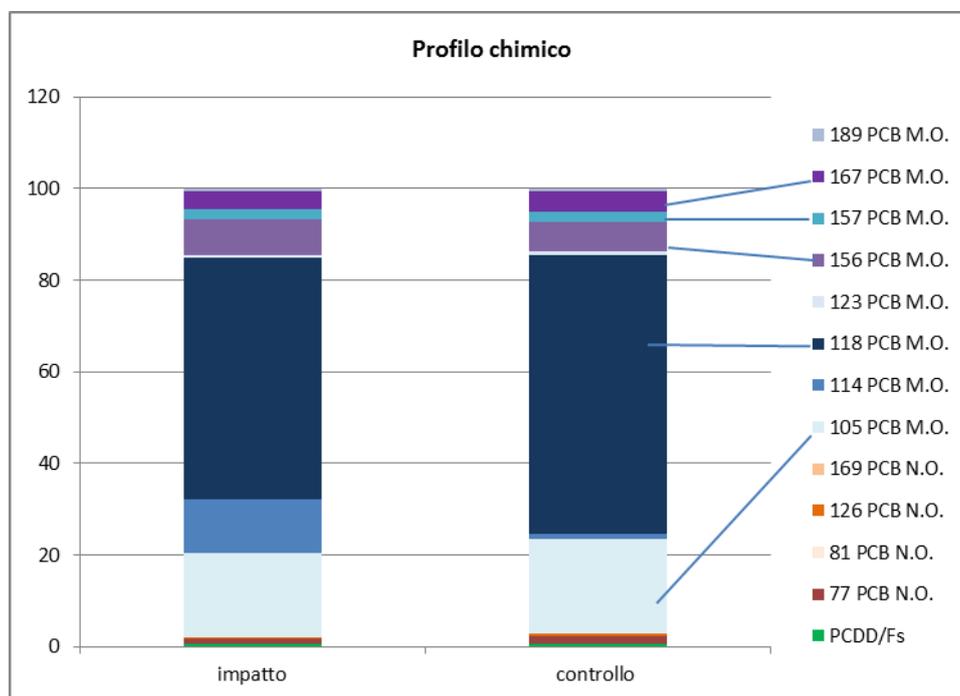


Figura 5. Profilo chimico medio nei campioni raccolti in area di maggior impatto e in area di controllo nelle uova

Come è possibile osservare in Tabella 25 e in Figura 5, il profilo chimico delle uova ripercorre grosso modo quello del latte, fatto salvo per una maggior presenza del PCB 156 e una minor presenza del PCB 118 (che rimane comunque il più rappresentato nel profilo). Si osserva anche un’importante contributo del PCB 114 soprattutto in area di maggior impatto. Tale contributo è dovuto ad un valore particolarmente alto

registrato in un singolo allevamento (Ua). Tale dato dovrà essere riconfermato mediante ulteriori giri di campionamento.

## RISULTATI DEL CAMPIONAMENTO SU MATRICI AGRONOMICHE

I dati di natura agronomica sono stati raggruppati in conformità all'allegato 1 della Direttiva 90/642/CEE e all'articolo 1 del Regolamento CEE n. 1766/92 nonché dei raggruppamenti noti da bibliografia (Samuel et al. 2012). La direttiva raggruppa:

- pomodori (diverse specie) tutti all'interno della famiglia "solanaceae"
- zucche, meloni e cocomeri sotto la dicitura "cucurbitaceae con buccia non commestibile" (distinguendole da quelle a buccia commestibile es. zucchini)
- frumento (grano) tenero e duro – non da semina, sotto la dicitura "cereali"

Sono stati eseguiti 2 giri di campionamento per quanto riguarda:

1. pomodori di differenti specie raccolti in 6 aziende diverse, di cui 3 collocate in area di massima deposizione (Pa, Pb, Pc) e 3 in area di controllo (Pd, Pe, Pf), per un totale complessivo di 12 campioni (6 campioni nel 2011 e 6 nel 2012). Le aziende Pb e Pc sono variate dal primo al secondo giro di campionamento a causa della rotazione delle colture
2. cucurbitaceae con buccia non commestibile di tre specie diverse (1 campione di zucca, 1 di anguria e 1 di melone) coltivate in due diverse aziende di cui una in area di deposizione e una in area di controllo (campioni in area di massima deposizione: Ca1, Ca2, Ca3; campioni in area di controllo: Cb1, Cb2, Cb3) per un totale complessivo di 12 campioni. Le aziende di provenienza non sono variate dal primo al secondo giro di campionamento poiché esiste un unico produttore di cucurbitacee in area di maggior impatto dell'impianto

È stato eseguito un unico giro di campionamento (estate 2012) per ciò che riguarda:

3. campioni di grano duro e tenero raccolti in 6 diverse aziende, di cui 3 collocate in area di massima deposizione (Ga, Gb, Gc) e 3 in area di controllo (Gd, Ge, Gf)

Poiché viene adottata la rotazione delle colture è necessario ricordare che le particelle catastali sono tutte variate rispetto alla stagione precedente, per questo motivo –nell'analisi statistica- i campioni sono da considerarsi tutti indipendenti, anche quando provengono dalla stessa azienda di produzione.

### Considerazioni generali

Prima di procedere con le analisi statistiche è possibile trarre alcune conclusioni di massima osservando direttamente i dati grezzi (non riportati qui in dettaglio):

- Diossine e furani sono quasi sempre sotto soglia
- I non-orto PCBs sono rappresentati quasi esclusivamente dal PCB 77 (tossicità equivalente molto bassa: 0.0001) e soltanto nel secondo giro di campionamento
- I mono-orto PCBs (molecole molto diffuse nell'ambiente e a bassissima tossicità) sono presenti, ma in concentrazioni piuttosto basse nelle matrici indagate
- Fra i metalli analizzati Mercurio, Uranio, Tallio ed Argento sono risultati sempre al di sotto della soglia di rilevanza
- Pur non essendo ancora disponibili le analisi degli idrocarburi policiclici aromatici nei campioni del secondo giro, dal primo giro risulta presente soltanto il Fenantrene in concentrazioni mai superiori ai 4 µg/Kg.

Il primo giro di campionamento è stato eseguito nell'estate 2011 mentre il secondo giro è stato effettuato nell'estate 2012. Poiché il progetto è stato avviato nel luglio 2011, nel primo giro di campionamento non è stato possibile effettuare i prelievi di frumento. Per tutti i campioni i risultati analitici sono stati convertiti in tossicità equivalenti: i totali TEQ (somma di congeneri di diossine, furani e PCB diossina simili, corretti in funzione dei rispettivi fattori di tossicità equivalente) sono stati calcolati secondo i parametri fissati nel Reg CE 252/2012. È da notare che fra il 2011 e il 2012 si è andati incontro ad una modifica dei regolamenti riguardante il metodo di campionamento e l'analisi delle matrici agro-zootecniche (Reg CE 252/2012). Questo ha comportato che i campioni raccolti nel 2011 -conformemente ai regolamenti precedentemente in vigore- siano stati analizzati mantenendo delle soglie di rilevabilità lievemente diverse rispetto a quelle del 2012. Per poter eseguire un confronto fra i diversi giri di campionamento, i risultati analitici del primo giro sono stati ricalcolati secondo la normativa attualmente vigente.

## Analisi dei campioni di pomodoro

### Organoclorurati (calcolo dei totali TEQ) e metalli

La Tabella 26 riporta la media e l'errore standard per il primo e il secondo giro di campionamento. Nel primo step dell'analisi, non essendo ancora in funzione il PAIP, le matrici non sono state distinte in funzione del luogo di raccolta (area di maggior impatto e area di controllo). Il confronto fra il primo e il secondo giro di campionamento è stato eseguito mediante il test U di Mann-Whitney (per 2 campioni indipendenti).

	I campionamento	II campionamento	U	p
PCDD/Fs lim. sup. (ng/Kg)	0.095 ± 0.016	0.079 ± 0.0004	16.00	0.818
DL-PCBs lim. sup. (ng/Kg)	0.013 ± 0.0001	0.013 ± 0.0001	12.00	0.394
PCDD/Fs+DL-PCBs lim. sup. (ng/Kg)	0.108 ± 0.016	0.092 ± 0.0005	11.50	0.310
PCDD/Fs lim. int. (ng/Kg)	0.058 ± 0.019	0.040 ± 0.001	17.50	0.937
DL-PCBs lim. int. (ng/Kg)	0.007 ± 0.0001	0.007 ± 0.0001	9.00	0.180
PCDD/Fs+DL-PCBs lim. int. (ng/Kg)	0.065 ± 0.019	0.047 ± 0.001	16.00	0.818
PCDD/Fs lim. inf. (ng/Kg)	0.022 ± 0.022	0.002 ± 0.002	17.50	0.937
DL-PCBs lim. inf. (ng/Kg)	0.0001 ± 0.0001	0.0002 ± 0.0001	9.00	0.180
PCDD/Fs+DL-PCBs lim. inf. (ng/Kg)	0.0221 ± 0.0218	0.002 ± 0.001	11.50	0.310
NDL-PCBs lim. sup (ng/Kg)	Mai sopra soglia	Mai sopra soglia	—	—
NDL-PCBs lim. int (ng/Kg)	Mai sopra soglia	Mai sopra soglia	—	—
NDL-PCBs lim. inf (ng/Kg)	Mai sopra soglia	Mai sopra soglia	—	—
Al (mg/Kg)	0.334 ± 0.061	0.549 ± 0.108	<b>5.00</b>	<b>0.041</b>
V (mg/Kg)	0.033 ± 0.014	0.112 ± 0.019	<b>2.00</b>	<b>0.009</b>
Fe (mg/Kg)	5.071 ± 1.307	3.359 ± 0.151	12.00	0.394
Co (mg/Kg)	Mai sopra soglia	Mai sopra soglia	—	—
Cu (mg/Kg)	1.033 ± 0.050	1.293 ± 0.108	7.00	0.093
Se (mg/Kg)	0.009 ± 0.002	0.006 ± 0.001	11.50	0.310
Mo (mg/Kg)	0.032 ± 0.005	0.047 ± 0.009	10.00	0.240
Sb (mg/Kg)	Mai sopra soglia	0.016 ± 0.005	14.00	0.589
Pb (mg/Kg)	0.029 ± 0.024	0.008 ± 0.002	12.00	0.394
Cd (mg/Kg)	0.012 ± 0.002	0.010 ± 0.002	15.00	0.699
Cr (mg/Kg)	0.010 ± 0.002	0.103 ± 0.023	<b>0.00</b>	<b>0.002</b>
As (mg/Kg)	Mai sopra soglia	0.005 ± 0.0003	—	—
Ni (mg/Kg)	0.059 ± 0.011	0.097 ± 0.008	<b>5.50</b>	<b>0.041</b>
Mn (mg/Kg)	1.069 ± 0.157	0.798 ± 0.030	12.50	0.394
Zn (mg/Kg)	2.604 ± 0.282	1.880 ± 0.162	9.00	0.18

Tabella 26. Medie ed errori standard di diossine (PCDDs)/furani(PCDFs), poli cloro bi-fenili diossina simili (DL-PCBs), poli cloro bi-fenili non diossina-simili (NDL-PCBs) e metalli nei primi due giri di campionamento (fase ante-operam). Differenze fra i due giri.

Come era possibile ipotizzare sulla base della scarsa presenza di diossine/furani e PCBs, non sono rilevabili differenze fra i due giri di campionamento. È interessante notare che nel secondo giro è presente una maggior concentrazione di Alluminio, Cromo, Vanadio e Nichel (Figura 6). Questi elementi sono risultati quasi sempre sopra la soglia di rilevabilità sia nei campioni prelevati nel 2011 (primo giro) che in quelli prelevati nel 2012 (secondo giro).

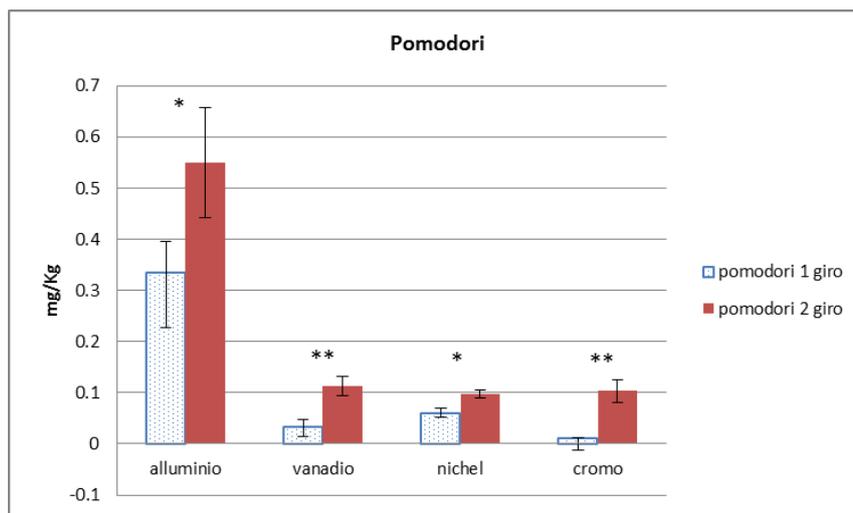


Figura 6. Differenze nella concentrazione dei metalli fra primo e secondo giro di campionamento dei pomodori. Attualmente non sono stabiliti tenori massimi consentiti per la concentrazione dei metalli riportati nel grafico.

\* $p < 0.05$ ; \*\* $p < 0.01$ ; \*\*\* $p < 0.001$

Dato l'esiguo numero di campioni e considerato che questi provengono tutti da appezzamenti di terreno differenti, si è deciso di unire insieme i pomodori derivanti dal primo e dal secondo giro (Tabella 27). In questo modo è stato possibile un primo confronto fra matrici prelevate in area di maggior impatto del PAIP e area di controllo.

	Maggior impatto	Area di controllo	U	p
PCDD/Fs lim. sup. (ng/Kg)	0.095 ± 0.016	0.078 ± 0.00002	14.00	0.589
DL-PCBs lim. sup. (ng/Kg)	0.013 ± 0.0001	0.013 ± 0.0001	11.00	0.310
PCDD/Fs+DL-PCBs lim. sup. (ng/Kg)	0.109 ± 0.016	0.092 ± 0.0001	9.50	0.180
PCDD/Fs lim. int. (ng/Kg)	0.059 ± 0.019	0.039 ± 0.0000	12.00	0.394
DL-PCBs lim. int. (ng/Kg)	0.007 ± 0.0001	0.007 ± 0.0001	10.00	0.240
PCDD/Fs+DL-PCBs lim. int. (ng/Kg)	0.066 ± 0.019	0.046 ± 0.0001	9.00	0.180
PCDD/Fs lim. inf. (ng/Kg)	0.023 ± 0.022	Mai sopra soglia	—	—
DL-PCBs lim. inf. (ng/Kg)	0.0002 ± 0.0001	0.0002 ± 0.0001	10.00	0.240
PCDD/Fs+DL-PCBs lim. inf. (ng/Kg)	0.024 ± 0.022	0.0002 ± 0.0001	9.50	0.180
NDL-PCBs lim. sup (ng/Kg)	Mai sopra soglia	Mai sopra soglia	—	—
NDL-PCBs lim. int (ng/Kg)	Mai sopra soglia	Mai sopra soglia	—	—
NDL-PCBs lim. inf (ng/Kg)	Mai sopra soglia	Mai sopra soglia	—	—
Al (mg/Kg)	0.398 ± 0.056	0.485 ± 0.127	17.00	0.937
V (mg/Kg)	0.090 ± 0.022	0.055 ± 0.025	11.00	0.310
Fe (mg/Kg)	5.027 ± 1.084	3.403 ± 0.765	14.00	0.589
Co (mg/Kg)	Mai sopra soglia	Mai sopra soglia	—	—
Cu (mg/Kg)	1.220 ± 0.094	1.106 ± 0.104	11.00	0.310
Se (mg/Kg)	0.077 ± 0.002	0.008 ± 0.002	17.00	0.937
Mo (mg/Kg)	0.033 ± 0.006	0.045 ± 0.009	15.00	0.699
Sb (mg/Kg)	0.052 ± 0.044	0.016 ± 0.005	15.00	0.699
Pb (mg/Kg)	0.030 ± 0.024	0.008 ± 0.002	17.00	0.937
Cd (mg/Kg)	0.013 ± 0.001	0.009 ± 0.002	8.50	0.132
Cr (mg/Kg)	0.071 ± 0.027	0.043 ± 0.024	11.00	0.310
As (mg/Kg)	Mai sopra soglia	0.005 ± 0.0003	—	—
Ni (mg/Kg)	0.083 ± 0.013	0.073 ± 0.012	17.00	0.937
Mn (mg/Kg)	0.955 ± 0.109	0.913 ± 0.145	12.00	0.394
Zn (mg/Kg)	2.320 ± 0.344	2.165 ± 0.194	17.50	0.937

Tabella 27. Medie ed errori standard di diossine (PCDDs)/furanici(PCDFs), poli cloro bi-fenili diossina simili (DL-PCBs), poli cloro bi-fenili non diossina-simili (NDL-PCBs) e metalli nei campioni prelevati in area di maggior impatto e in area di controllo (fase ante-operam). Differenze fra le due aree. Significatività per test ad una coda (6 campioni vs.6):  $U < 7$ .

Il test di Mann-Whitney non ha rilevato differenze fra area di maggior impatto e area di controllo per nessuno degli analiti presi in considerazione.

È inoltre da notare che la differenza percentuale<sup>16</sup> fra totali TEQ-limite superiore e totali TEQ-limite inferiore per la somma di PCDD/F e DL-PCBs supera di gran lunga la soglia del 30% raccomandata dallo Scientific Report 2012 di EFSA, pertanto i risultati ottenuti dal confronto di questi parametri risulterebbero in ogni caso poco consistenti.

Poiché gli inquinanti organo-clorurati sono presenti soltanto in tracce, descrivere il profilo tossicologico nelle matrici agronomiche (sulla base dei totali TEQ-limite superiore) equivarrebbe, di fatto, a tracciare il profilo delle soglie di rilevabilità sulle quali sono tarati gli strumenti di laboratorio. Per questo motivo si è deciso di procedere direttamente all'analisi del profilo chimico.

È da considerare che anche i dati EFSA relativi alle concentrazioni di organo-clorurati in frutta, verdura e cereali mostrano delle concentrazioni molto basse: limite superiore = 0.05 pg TEQ<sub>WHO05</sub>/g; limite inferiore = 0.03 pg TEQ<sub>WHO05</sub>/g (pag. 29 dello Scientific Report).

## Organoclorurati: profilo chimico dei campioni di pomodoro. Contenuto percentuale di diossine, furani, e PCBs diossina simili

Il profilo chimico dei campioni viene calcolato partendo dalle concentrazioni "reali" degli analiti, non ancora trasformate secondo le relative tossicità equivalenti. Alle concentrazioni sotto la soglia di rilevabilità viene attribuito valore zero.

Come già anticipato in questa sede, nel profilo chimico la frazione più alta di inquinanti è rappresentata dai mono-orto-PCBs che, come è noto, sono i meno tossici fra gli organo-clorurati. Le varie diossine e i furani rappresentano una percentuale molto piccola del totale e quindi nelle tabelle e nei grafici sono stati rappresentati come somma, contrariamente ai PCBs che sono elencati singolarmente.

Le tabelle 28 e 29 riportano la percentuale media della concentrazione degli analiti suddivisi per area e per giro di campionamento. Poiché queste medie sono state ottenute sulla base di 3 valori ciascuna, non è ancora possibile impiegare i dati per ulteriori analisi. Le tabelle per adesso hanno soltanto lo scopo di fornire una fotografia della situazione ante-operam nel suo complesso. La distribuzione percentuale deve essere valutata con cautela considerando lo scarso numero di dati sui quali è calcolata. I PCBs mostrano una distribuzione spazio-temporale variabile che dovrà essere investigata in futuro.

Area di maggior impatto	I campionamento	II campionamento
PCDD/Fs	4.51	0.00
77 PCB N.O.	0	4.46
81 PCB N.O.	0	0
126 PCB N.O.	0	0
169 PCB N.O.	0	0
105 PCB M.O.	6.34	21.68
114 PCB M.O.	0	1.35
118 PCB M.O.	58.57	56.84
123 PCB M.O.	0	0
156 PCB M.O.	1.75	8.45
157 PCB M.O.	0	0.82
167 PCB M.O.	28.82	6.14
189 PCB M.O.	0	0

Tabella 28. Profilo chimico dei campioni raccolti in area di maggior impatto del PAIP. Contributo percentuale del congenere alla concentrazione totale rilevata nel campione (media dei tre contributi)

<sup>16</sup> Differenza percentuale tra i due limiti =  $\left(1 - \frac{\text{limite inferiore}}{\text{limite superiore}}\right) * 1000$

Area di controllo	I campionamento	II campionamento
PCDD/Fs	0.25	0.17
77 PCB N.O.	0	5.20
81 PCB N.O.	0	0
126 PCB N.O.	0	0
169 PCB N.O.	0	0
105 PCB M.O.	0	22.95
114 PCB M.O.	0	0.31
118 PCB M.O.	0	58.16
123 PCB M.O.	0	2.51
156 PCB M.O.	0	6.91
157 PCB M.O.	0	0.233
167 PCB M.O.	100	3.58
189 PCB M.O.	0	0

Tabella 29. Profilo chimico dei campioni raccolti in area di controllo. Contributo percentuale del congenere alla concentrazione totale rilevata nel campione (media dei tre contributi)

## Analisi dei campioni di cucurbitacee

### Organoclorurati (calcolo dei totali TEQ) e metalli

La Tabella 30 riporta media ed errore standard del primo e del secondo giro di campionamento delle cucurbitacee, non ancora distinte per luogo di raccolta (vedasi analisi dei pomodori). Poiché nel primo campione le diossine sono sempre risultate sotto la soglia di rilevabilità, i confronti con il secondo campione sono stati eseguiti soltanto per i PCBs. È da notare che i tre campioni di cucurbitacee provengono da appezzamenti diversi delle stesse due aziende (3 campioni in area di maggior impatto e 3 campioni in area di controllo): come già ricordato, questi campionamenti potrebbero essere soggetti a fattori locali di inquinamento e spiegare così la comparsa di alcuni congeneri di PCDD/Fs nel secondo giro di campionamento. Anche questo aspetto sarà oggetto di osservazione futura nell'ambito della sorveglianza. Lo stesso fenomeno riguarda anche alcuni metalli.

	I campionamento	II campionamento	U	p
PCDD/Fs lim. sup. (ng/Kg)	Mai sopra soglia	0.080 ± 0.001	—	—
DL-PCBs lim. sup. (ng/Kg)	0.013 ± 0.0000	0.014 ± 0.003	12.5	0.394
PCDD/Fs+DL-PCBs lim. sup. (ng/Kg)	0.092 ± 0.0000	0.094 ± 0.001	—	—
PCDD/Fs lim. int. (ng/Kg)	Mai sopra soglia	0.043 ± 0.002	—	—
DL-PCBs lim. int. (ng/Kg)	0.007 ± 0.0000	0.008 ± 0.001	12.5	0.394
PCDD/Fs+DL-PCBs lim. int. (ng/Kg)	0.046 ± 0.0000	0.051 ± 0.003	—	—
PCDD/Fs lim. inf. (ng/Kg)	Mai sopra soglia	0.006 ± 0.003	—	—
DL-PCBs lim. inf. (ng/Kg)	0.0001 ± 0.0000	0.002 ± 0.002	12.5	0.394
PCDD/Fs+DL-PCBs lim. inf. (ng/Kg)	0.0001 ± 0.0000	0.008 ± 0.005	—	—
NDL-PCBs lim. sup (ng/Kg)	Mai sopra soglia	Mai sopra soglia	—	—
NDL-PCBs lim. int (ng/Kg)	Mai sopra soglia	Mai sopra soglia	—	—
NDL-PCBs lim. inf (ng/Kg)	Mai sopra soglia	Mai sopra soglia	—	—
Al (mg/Kg)	0.253 ± 0.066	0.105 ± 0.040	8.00	0.132
V (mg/Kg)	Mai sopra soglia	0.041 ± 0.006	—	—
Fe (mg/Kg)	2.758 ± 0.304	2.894 ± 0.466	17.00	0.937
Co (mg/Kg)	0.006 ± 0.0003	0.005 ± 0.0005	16.00	0.818
Cu (mg/Kg)	0.602 ± 0.137	0.721 ± 0.102	12.00	0.394
Se (mg/Kg)	0.008 ± 0.002	0.007 ± 0.0007	16.50	0.818
Mo (mg/Kg)	0.058 ± 0.037	0.0433 ± 0.025	10.00	0.240
Sb (mg/Kg)	0.013 ± 0.003	0.012 ± 0.003	16.50	0.818
Pb (mg/Kg)	Mai sopra soglia	0.008 ± 0.0009	—	—
Cd (mg/Kg)	0.005 ± 0.0000	Mai sopra soglia	—	—
Cr (mg/Kg)	Mai sopra soglia	0.039 ± 0.005	—	—
As (mg/Kg)	Mai sopra soglia	Mai sopra soglia	—	—
Ni (mg/Kg)	0.101 ± 0.016	0.120 ± 0.026	15.00	0.699
Mn (mg/Kg)	0.347 ± 0.059	0.481 ± 0.087	10.00	0.240
Zn (mg/Kg)	2.464 ± 0.312	2.956 ± 0.658	17.00	0.937

Tabella 30. Medie ed errori standard di diossine (PCDDs)/furani(PCDFs), poli cloro bi-fenili diossina simili (DL-PCBs), poli cloro bi-fenili non diossina-simili (NDL-PCBs) e metalli nei primi due giri di campionamento (fase ante-operam). Differenze fra i due giri

Sebbene nel primo giro di campionamento alcuni PCBs siano stati rilevati, la differenza fra il limite superiore e il limite inferiore dei Totali TEQ rasenta il 99%. Nel secondo giro di campionamento sono stati rilevati sia PCBs che PCDD/Fs e la differenza fra i totali TEQ (PCDD/Fs+DL-PCBs lim. sup. vs. PCDD/Fs+DL-PCBs lim. inf.) è pari al 91%. Fra i metalli risultati sopra le soglie di rilevabilità non sono emerse differenze significative in relazione al giro di campionamento.

Dopo aver confrontato i due giri di campionamento, è stata condotta un'analisi per indagare eventuali differenze fra i campioni prelevati in area di maggior impatto dell'impianto e in area di controllo (sempre ricordando che i due giri di campionamento ante-operam sono stati effettuati ad impianto ancora spento, Tabella 31).

	Maggior impatto	Area di controllo	U	p
PCDD/Fs lim. sup. (ng/Kg)	0.080 ± 0.001	0.079 ± 0.0004	15.00	0.699
DL-PCBs lim. sup. (ng/Kg)	0.014 ± 0.0003	0.013 ± 0.0000	17.50	0.937
PCDD/Fs+DL-PCBs lim. sup. (ng/Kg)	0.093 ± 0.001	0.092 ± 0.0003	18.00	1.000
PCDD/Fs lim. int. (ng/Kg)	0.042 ± 0.002	0.041 ± 0.001	16.00	0.818
DL-PCBs lim. int. (ng/Kg)	0.008 ± 0.001	0.007 ± 0.0000	17.50	0.937
PCDD/Fs+DL-PCBs lim. int. (ng/Kg)	0.050 ± 0.003	0.047 ± 0.001	17.00	0.937
PCDD/Fs lim. inf. (ng/Kg)	0.004 ± 0.003	0.002 ± 0.002	16.00	0.818
DL-PCBs lim. inf. (ng/Kg)	0.002 ± 0.002	0.0001 ± 0.0000	17.50	0.937
PCDD/Fs+DL-PCBs lim. inf. (ng/Kg)	0.006 ± 0.005	0.003 ± 0.002	17.00	0.937
NDL-PCBs lim. sup (ng/Kg)	Mai sopra soglia	Mai sopra soglia	—	—
NDL-PCBs lim. int (ng/Kg)	Mai sopra soglia	Mai sopra soglia	—	—
NDL-PCBs lim. inf (ng/Kg)	Mai sopra soglia	Mai sopra soglia	—	—
Al (mg/Kg)	0.142 ± 0.059	0.217 ± 0.065	12.00	0.394
V (mg/Kg)	0.025 ± 0.009	0.021 ± 0.009	15.50	0.699
Fe (mg/Kg)	3.256 ± 0.381	2.396 ± 0.303	<b>6.00</b>	<b>0.065</b>
Co (mg/Kg)	0.006 ± 0.001	0.005 ± 0.0002	14.00	0.589
Cu (mg/Kg)	0.802 ± 0.117	0.520 ± 0.094	<b>5.00</b>	<b>0.041</b>
Se (mg/Kg)	0.006 ± 0.001	0.009 ± 0.002	10.00	0.240
Mo (mg/Kg)	0.023 ± 0.007	0.079 ± 0.041	14.50	0.589
Sb (mg/Kg)	0.011 ± 0.003	0.015 ± 0.003	12.00	0.394
Pb (mg/Kg)	0.007 ± 0.001	0.006 ± 0.001	17.50	0.937
Cd (mg/Kg)	0.005 ± 0.000	Mai sopra soglia	17.50	0.937
Cr (mg/Kg)	0.024 ± 0.009	0.021 ± 0.008	16.50	0.818
As (mg/Kg)	Mai sopra soglia	Mai sopra soglia	—	—
Ni (mg/Kg)	0.112 ± 0.023	0.109 ± 0.021	17.50	0.937
Mn (mg/Kg)	0.457 ± 0.064	0.371 ± 0.089	11.00	0.310
Zn (mg/Kg)	2.911 ± 0.621	2.510 ± 0.391	17.00	0.937

Tabella 31. Medie ed errori standard di diossine (PCDDs)/furani(PCDFs), poli cloro bi-fenili diossina simili (DL-PCBs), poli cloro bi-fenili non diossina-simili (NDL-PCBs) e metalli nei campioni prelevati in area di maggior impatto e in area di controllo (fase ante-operam). Differenze fra le due aree. Significatività per test ad una coda (6 campioni vs.6):  $U < 7$ .

Non sono state rilevate differenze fra area di controllo ed area a maggior impatto, fatta eccezione per una maggior presenza di rame in quest'ultima (sia per test a due code che ad una coda). Se consideriamo il test ad una coda, partendo dal presupposto che l'area di maggior impatto sia già caratterizzata da fonti considerevoli di inquinamento, osserviamo una maggior presenza anche di ferro nei campioni provenienti da quest'ultima (somma dei ranghi area di maggior esposizione: 52; area di controllo: 26).

Anche in questo caso la scarsa presenza di inquinanti organo-clorurati non permette di tracciare un profilo tossicologico che differisca significativamente da quello ottenuto considerando le soglie di rilevabilità degli strumenti.

## Organoclorurati: profilo chimico dei campioni di cucurbitacee. Contenuto percentuale di diossine, furani, e PCBs diossina simili

Area di maggior impatto	I campionamento	II campionamento
PCDD/Fs	0	5.19
77 PCB N.O.	0	9.71
81 PCB N.O.	0	0
126 PCB N.O.	0	0.14
169 PCB N.O.	0	0
105 PCB M.O.	79.00	33.83
114 PCB M.O.	0	1.37
118 PCB M.O.	21.00	41.10
123 PCB M.O.	0	0.43
156 PCB M.O.	0	3.24
157 PCB M.O.	0	0.89
167 PCB M.O.	0	4.09
189 PCB M.O.	0	0

Tabella 32. Profilo chimico dei campioni raccolti in area di maggior impatto del PAIP. Contributo percentuale del congenere alla concentrazione totale rilevata nel campione (media dei tre contributi)

Data la scarsa presenza di diossine e furani questi sono riportati in tabella sommati insieme. Osservando i dati grezzi (il cui profilo chimico è descritto in Tabella 32, 33) è possibile notare che nel secondo giro di campionamento, nel complesso degli organo clorurati, 44 analiti su 174 sono risultati sopra la soglia di rilevabilità, contrariamente al primo giro in cui la soglia di rilevabilità è stata superata soltanto 9 volte su 174. Nonostante questo, i confronti fra i totali TEQ calcolati per il primo e il secondo giro di campionamento non hanno sortito differenze significative (vedasi Tabella 30). La differenza percentuale fra primo e secondo giro di campionamento relativa ai congeneri di PCBs viene spiegata, come nel caso dei pomodori, da una variabilità spazio-temporale dei PCBs (soprattutto mono-orto clorurati).

Area di controllo	I campionamento	II campionamento
PCDD/Fs	0	1.23
77 PCB N.O.	0	0
81 PCB N.O.	0	0
126 PCB N.O.	0	0
169 PCB N.O.	0	0
105 PCB M.O.	0	29.26
114 PCB M.O.	0	0
118 PCB M.O.	0	32.81
123 PCB M.O.	0	0
156 PCB M.O.	0	20.80
157 PCB M.O.	0	4.62
167 PCB M.O.	100	9.13
189 PCB M.O.	0	2.16

Tabella 33. Profilo chimico dei campioni raccolti in area di controllo. Contributo percentuale del congenere alla concentrazione totale rilevata nel campione (media dei tre contributi)

In generale si osserva che nelle matrici agronomiche (sia pomodori che cucurbitacee) i congeneri più rappresentati sono PCB105, PCB118, PCB167. I PCB 105 e 118 sono i più rappresentati anche nelle matrici latte.

## Analisi dei campioni di cereali-frumento

### Organoclorurati (calcolo dei totali TEQ) e metalli

Per il frumento è disponibile soltanto il giro di campionamento del 2012.

In attesa dei risultati dei campionamenti successivi è possibile fornire un quadro descrittivo circa la concentrazione media degli inquinanti (Totali TEQ, NDL-PCBs e metalli) e il profilo chimico degli stessi

(Tabella 34, 35). Si segnala una forte presenza di Alluminio, Ferro e Vanadio in un campione di frumento prelevato in area di maggior impatto. Il produttore del frumento in oggetto non ha fornito altri campioni agronomici durante le campagne di raccolta, pertanto non è possibile stabilire se le concentrazioni di metalli riscontrate nel frumento siano altrettanto alte negli altri prodotti agricoli di questa azienda.

	Maggior impatto	Area di controllo
PCDD/Fs lim. sup. (ng/Kg)	0.087 ± 0.006	0.082 ± 0.004
DL-PCBs lim. sup. (ng/Kg)	0.013 ± 0.0000	0.013 ± 0.0000
PCDD/Fs+DL-PCBs lim. sup. (ng/Kg)	0.100 ± 0.006	0.096 ± 0.004
PCDD/Fs lim. int. (ng/Kg)	0.053 ± 0.009	0.044 ± 0.005
DL-PCBs lim. int. (ng/Kg)	0.007 ± 0.0000	0.007 ± 0.0000
PCDD/Fs+DL-PCBs lim. int. (ng/Kg)	0.059 ± 0.009	0.051 ± 0.005
PCDD/Fs lim. inf. (ng/Kg)	0.019 ± 0.012	0.006 ± 0.006
DL-PCBs lim. inf. (ng/Kg)	0.0001 ± 0.0000	0.0001 ± 0.0000
PCDD/Fs+DL-PCBs lim. inf. (ng/Kg)	0.019 ± 0.012	0.006 ± 0.006
NDL-PCBs lim. sup. (ng/Kg)	Mai sopra soglia	Mai sopra soglia
NDL-PCBs lim. int. (ng/Kg)	Mai sopra soglia	Mai sopra soglia
NDL-PCBs lim. inf. (ng/Kg)	Mai sopra soglia	Mai sopra soglia
Al (mg/Kg)	8.525 ± 5.965	3.854 ± 3.849
V (mg/Kg)	6.108 ± 3.472	3.398 ± 3.024
Fe (mg/Kg)	106.928 ± 45.228	88.632 ± 56.247
Co (mg/Kg)	0.082 ± 0.047	0.037 ± 0.029
Cu (mg/Kg)	5.442 ± 0.550	5.059 ± 0.326
Se (mg/Kg)	0.133 ± 0.048	0.251 ± 0.121
Mo (mg/Kg)	0.392 ± 0.067	0.528 ± 0.165
Sb (mg/Kg)	Mai sopra soglia	Mai sopra soglia
Pb (mg/Kg)	0.049 ± 0.030	0.031 ± 0.016
Cd (mg/Kg)	0.064 ± 0.020	0.059 ± 0.017
Cr (mg/Kg)	1.306 ± 1.012	0.237 ± 0.232
As (mg/Kg)	0.009 ± 0.004	0.021 ± 0.016
Ni (mg/Kg)	0.119 ± 0.114	0.052 ± 0.047
Mn (mg/Kg)	51.100 ± 9.506	46.700 ± 20.913
Zn (mg/Kg)	34.500 ± 1.861	33.167 ± 4.151

Tabella 34. Medie ed errori standard di diossine (PCDDs)/furanici(PCDFs), poli cloro bi-fenili diossina simili (DL-PCBs), poli cloro bi-fenili non diossina-simili (NDL-PCBs) e metalli nei campioni prelevati in area di maggior impatto e in area di controllo (fase ante-operam).

	Maggior impatto	Controllo
PCDD/Fs	3.44	1.73
77 PCB N.O.	4.10	7.12
81 PCB N.O.	0	0
126 PCB N.O.	0	0
169 PCB N.O.	0	0
105 PCB M.O.	13.49	27.42
114 PCB M.O.	3.24	4.07
118 PCB M.O.	25.05	28.99
123 PCB M.O.	0.71	0
156 PCB M.O.	21.88	16.16
157 PCB M.O.	12.59	6.78
167 PCB M.O.	15.49	7.72
189 PCB M.O.	0	0

Tabella 35. Profilo chimico dei campioni raccolti in area di maggior impatto e di controllo. Contributo percentuale del congenere alla concentrazione totale rilevata nel campione (media dei tre contributi)

## CONCLUSIONI

Questo documento riassume i risultati dei campionamenti di matrici agro-zootecniche eseguiti nella fase cosiddetta “ante-operam” che precede l’esercizio (prima provvisorio, poi definitivo) del termovalorizzatore, nell’ambito del Progetto di sorveglianza degli effetti sanitari del PAIP di Parma. Il Progetto prevede, nella sua formulazione originale, due obiettivi generali:

1. Un Piano di Controllo sulla filiera agro-alimentare
2. Un Piano di sorveglianza epidemiologica sulla popolazione potenzialmente esposta alle emissioni dell’impianto PAIP

- Questo Rapporto riguarda il piano di controllo n°1. Le analisi eseguite prima dell’accensione dell’impianto hanno lo scopo di fornire il quadro iniziale relativo alla qualità di alcune tipologie di alimenti e foraggi prodotti sul territorio potenzialmente interessato dalle ricadute delle emissioni del forno inceneritore, confrontando aziende poste in area di massima e minima deposizione delle emissioni. I dati illustrati in questa relazione serviranno da valori di riferimento per il confronto con quelli dei campionamenti futuri, quando l’impianto sarà portato a regime.

- Infatti, il PAIP sorge in vicinanza di aree industriali, dell’autostrada A1 e di altre vie ad alto traffico; inoltre le coltivazioni sono soggette a possibili effetti ambientali della conduzione dell’azienda agricola e in generale ai fattori di inquinamento presenti su scala locale. Il Progetto si sforzerà, per quanto possibile, di individuare e stimare questi fattori, sviluppando approcci geografici di valutazione dell’esposizione.

- Per questi motivi non si può escludere a priori la presenza di differenze nelle concentrazioni di inquinanti nelle matrici indagate dovute a fattori estranei all’impianto di incenerimento dei rifiuti.

- I risultati della fase di pre-esercizio mostrano che le sostanze rilevate nelle matrici sono tutte al di sotto dei limiti di norma (ove esistenti) e in linea con i valori più bassi riscontrati in altre indagini fatte all’estero. Alcuni campioni di uova risultano al di sopra del livello di azione consigliato dalla Comunità Europea (2011/516/UE) sia per le PCDD/Fs che per i PCBs. Il superamento dei livelli di azione si è riscontrato sia in area di controllo che in area di previsto maggior impatto del PAIP.

- In generale, dalle analisi sulle matrici si ricava un quadro essenzialmente omogeneo, dal quale non emergono forti differenze fra area a maggior impatto e area di controllo (che avrebbero potuto verificarsi ancor prima dell’accensione del forno a causa di possibili fattori di confondimento).

- La gamma di sostanze rilevate conferma la presenza diffusa di fattori di pressione ambientale tipici delle aree urbanizzate della pianura Padana.

- Le oscillazioni temporali e le differenze spaziali sono da confermare attraverso lo sviluppo del monitoraggio nel tempo e la migliore caratterizzazione dei generatori di inquinamento locale.

- Alcune differenze emerse fra i campioni delle matrici agro-zootecniche indagate, possono essere attribuibili a fattori locali intra-aziendali, a caratteristiche dei suoli senza escludere fonti di inquinamento presenti nel territorio.

### Confronto tra campioni

#### Diossine, Furani e Poli-cloro-bifenili

Da un punto di vista temporale, non sono emerse particolari differenze fra i vari giri di campionamento, fatto salvo per una concentrazione di diossine/furani maggiore nei tre giri di latte effettuati nel 2012 rispetto al 2011. Le eventuali differenze temporali fra area di maggior impatto e area di controllo saranno meglio indagabili nel proseguimento della sorveglianza.

Da un punto di vista spaziale (area di maggior impatto vs. controllo), dalle analisi sulle matrici è emerso un quadro essenzialmente omogeneo. La maggior concentrazione di diossine nel primo giro di fieno nell'area di maggior impatto non è stata confermata dalle analisi condotte sul secondo sfalcio degli stessi campi, di conseguenza non è attualmente possibile operare speculazioni a tal riguardo, pur ipotizzando fattori legati all'accumulo durante la stagione invernale.

## Metalli

- Nelle matrici di **origine animale indagate nel Progetto** gli elementi normati sono spesso sotto il limite di rilevabilità strumentale e sempre ampiamente al di sotto delle soglie fissate.

**Campioni di latte:** si osservano alcune oscillazioni nella concentrazione di Cromo e Zinco (oligo-elemento) che potrebbero essere spiegate sia da utilizzo di fattori zoo-nutrizionali che da azione di agenti ambientali

**Campioni di fieno e di uova:** in area di maggior impatto si è osservata una maggior presenza di molibdeno

- Nelle matrici **vegetali indagate nel Progetto** si osserva in generale una maggior presenza di metalli:

- quelli normati sono sempre entro i limiti;

- per metalli non regolamentati i valori sono comparabili con quelli più bassi rilevati in altre indagini estere;

- alcuni elementi con ruolo nutrizionale (manganese e zinco) sono presenti alle concentrazioni richieste.

**Campioni di cucurbitacee:** in area di maggior impatto sono state evidenziate una maggior presenza di Ferro e Rame

**Campioni di pomodoro:** dal primo al secondo giro di campionamento le matrici hanno mostrato un aumento nella concentrazione di alcuni metalli (Alluminio, Vanadio, Nichel, Cromo).

**Campioni di frumento:** si osserva una maggior concentrazione di oligoelementi mentre piombo e cadmio restano ampiamente al di sotto dei livelli consentiti.

## Profilo tossicologico e chimico degli organoclorurati

- Il profilo tossicologico è stato stimato soltanto per le matrici in cui gli analiti hanno raggiunto gli standard fissati da EFSA per la trattabilità dei dati. In particolare per le matrici di origine animale esiste una buona disponibilità di dati poiché i campioni hanno spesso superato le soglie di rilevabilità sia per ciò che concerne le diossine-furani sia per i PCBs. Al contrario, il fieno e le altre matrici di origine vegetale hanno spesso mostrato concentrazioni di organo-clorurati inferiori alla soglia di rilevabilità strumentale rendendo problematica la trattazione dei dati.

- Nel profilo tossicologico di uova e latte, i congeneri più rappresentati sono risultati: 2,3,7,8 TCDD; 1,2,3,7,8 PeCDD; 2,3,4,7,8 PeCDF; DL-PCB 126; DL-PCB 169; DL-PCB 118. Tali molecole sono caratterizzate da diverso livello di tossicità e diversa provenienza ambientale.

- Il profilo chimico vede sempre una predominanza dei mono-orto PCBs, a prescindere dalla matrice analizzata. Queste molecole infatti sono ubiquitarie nell'ambiente e sono caratterizzate da bassa tossicità. In generale, nelle matrici di origine vegetale, i congeneri più rappresentati sono PCB105, PCB118, PCB167. I PCB 105 e 118 sono i più rappresentati anche nelle matrici latte.

Di seguito la Tabella 36 riassume il numero dei campioni eseguiti distinti per anno, matrice e area di prelievo. I campioni trattati in questa relazione sono identificati sotto la voce "Analizzato"

ANNO	Matrice	NUMERO	Area	STATO DELL'OPERA
2011 (campionamento concluso all'inizio del 2012)	Latte di massa	4	Maggior impatto	Analizzato
	Latte di massa	4	Controllo	Analizzato
	Latte di primipare	3	Maggior impatto	Numero insufficiente
	Latte di primipare	3	Controllo	Numero insufficiente
	Pomodoro	3	Maggior impatto	Analizzato
	Pomodoro	3	Controllo	Analizzato
	Cucurbitacee	3	Maggior impatto	Analizzato
	Cucurbitacee	3	Controllo	Analizzato
2012	Latte di massa	4	Maggior impatto	Analizzato
	Latte di massa	4	Controllo	Analizzato
	Fieno	4 (primo sfalcio)	Maggior impatto	Analizzato
	Fieno	4 (primo sfalcio)	Controllo	Analizzato
	Fieno	4 (secondo sfalcio)	Maggior impatto	Analizzato
	Fieno	4 (secondo sfalcio)	Controllo	Analizzato
	Uova	5	Maggior impatto	Analizzato
	Uova	4	Controllo	Analizzato
	Organi/tessuti (fegato+rene+grasso)	2 fegato 2 rene 2 grasso	Maggior impatto	Numero insufficiente
	Organi/tessuti (fegato+rene+grasso)	2 fegato 2 rene 2 grasso	Controllo	Numero insufficiente
	Pomodoro	3	Maggior impatto	Analizzato
	Pomodoro	3	Controllo	Analizzato
	Cucurbitacee	3	Maggior impatto	Analizzato
	Cucurbitacee	3	Controllo	Analizzato
	Frumento	3	Maggior impatto	Numero insufficiente
	Frumento	3	Controllo	Numero insufficiente
2013	Latte di massa	4	Maggior impatto	Analizzato
	Latte di massa	4	Controllo	Analizzato
	Fieno	4 (primo sfalcio)	Maggior impatto	Appena campionati
	Fieno	4 (primo sfalcio)	Controllo	Appena campionati
	Fieno	4 (secondo sfalcio)	Maggior impatto	In esecuzione
	Fieno	4 (secondo sfalcio)	Controllo	In esecuzione
	Uova	5	Maggior impatto	In esecuzione
	Uova	4	Controllo	In esecuzione
	Pomodoro	4	Maggior impatto	Appena campionati
	Pomodoro	4	Controllo	Appena campionati
	Cucurbitacee	4	Maggior impatto	Appena campionati
	Cucurbitacee	4	Controllo	Appena campionati
	Frumento	4	Maggior impatto	Appena campionati
	Frumento	4	Controllo	Appena campionati

Tabella 36. Riassunto dei campionamenti eseguiti negli anni 2011, 2012, 2013.