

Dipartimento di Sanità Pubblica



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 del primo e secondo campionamento Post-Operam – Confronti con campionamenti ante-operam

AUTORI:

Responsabile scientifico

Dr. Maurizio Impallomeni

Collaboratori del Dipartimento di Sanità Pubblica

Dr.ssa Elisa Mariani Dr.ssa Gaia Fallani Dr.ssa Rosanna Giordano Dr.ssa Alessandra Rampini

Collaboratori del Tavolo Tecnico-Scientifico

Servizio Sanità Pubblica Regione Emilia-Romagna Università di Parma CTR Ambiente-Salute, ARPA Emilia Romagna ARPA Sezione di Parma Istituto Zooprofilattico Sperimentale della Lombardia ed Emilia-Romagna Servizio Interdip.le di Epidemiologia e Comunicazione AUSL di Reggio Emilia











COMPENDIO

INTRODUZIONE. I controlli sulle filiere agro alimentari si innestano nell'ambito del progetto di sorveglianza sanitaria del Polo Ambientale Integrato di Parma (PAIP). Il progetto di sorveglianza si articola in un filone epidemiologico (prettamente incentrato sull'uomo) e un filone agro-zootecnico. La decisione di monitorare la qualità di alcuni prodotti alimentari è dovuta sia al fatto che l'alimentazione rappresenta uno dei principali mezzi di assunzione degli inquinanti organici, sia alla particolare rilevanza economica di alcuni alimenti prodotti nel territorio di Parma.

OBIETTIVO.

- Quantificare la distribuzione di inquinanti organici e metalli in matrici agro-zootecniche raccolte sul territorio, distinguendo fra un'area maggiormente interessata dalle ricadute dell'inceneritore e un'area di controllo.
- Confrontare (quando possibile) i dati raccolti con quelli descritti per gli stessi alimenti prodotti nel resto dell'Europa
- Descrivere l'andamento temporale nelle concentrazioni di inquinanti, distinguendo fra periodo ante operam (prima dell'accensione dell'inceneritore) e periodo post operam (dopo l'accensione)
- Confrontare la concentrazione degli inquinanti presenti negli alimenti provenienti dall'area di maggior impatto con quella negli alimenti di controllo

METODI. Sono state indentificate su base modellistica le aree soggette a maggior ricaduta e quelle dove la ricaduta delle emissioni può essere considerata trascurabile. Successivamente, sia nelle aree di maggiore impatto che in quelle ad impatto trascurabile sono state identificate delle aziende agro-zootecniche, nelle quali sono stati prelevati campioni di foraggio e alimenti destinati al consumo umano: la filiera zootecnica comprende fieno e latte di produzione locale mentre le matrici agronomiche consistono in campioni di cucurbitacee, pomodoro e frumento.

RISULTATI. Questo documento riassume i risultati dei campionamenti eseguiti nella fase "ante-operam" (prima dell'accensione del forno inceneritore) e nelle prime due campagne "post operam". Le analisi eseguite prima dell'accensione dell'impianto hanno permesso di accertare la non esistenza di differenze sostanziali fra area di maggior impatto e area di controllo, già prima della messa in esercizio dell'impianto. Il primo e il secondo campionamento post operam hanno consentito di operare un confronto fra matrici prelevate prima e dopo l'attivazione del PAIP.

Confrontando le diverse campagne di campionamento sul pool completo di tutte le aziende si osservano delle variazioni temporali a carico di molti analiti (sia organoclorurati che metalli) ma soltanto pochi di questi sono aumentati nel tempo: in particolare si menzionano il nichel (che segue un trend positivo in latte e frumento), il cromo (in aumento nelle cucurbitacee) e l'uranio –quasi mai sopra i livelli di significatività- che viene dosato per la prima volta ma in concentrazioni molto basse, nell'ultimo prelievo di grano e che risulta più concentrato nel campionamento post operam di fieno. In definitiva la maggior parte degli analiti risulta meno concentrata nel periodo post operam: riguardo agli inquinanti organici, nel latte si osserva un calo di concentrazione delle diossine, mentre nelle matrici agronomiche (pomodoro, cucurbitacee e frumento) è evidente la diminuzione degli organoclorurati nella loro totalità. Per quanto riguarda i metalli, nel periodo post operam si osserva una minor concentrazione di alluminio (pomodoro), vanadio (latte, frumento), ferro (latte, cucurbitacee, frumento), rame (frumento), selenio (latte, fieno), antimonio (latte, cucurbitacee), piombo (latte), cromo (latte) e zinco (cucurbitacee, frumento). Il confronto fra area a maggior impatto e area di controllo non ha mostrato sostanziali differenze né prima né dopo la messa in esercizio del PAIP.

CONCLUSIONI. È necessario ricordare che i cambiamenti di concentrazione descritti, sono risultati significativi da un punto di vista statistico ma da un punto di vista biologico sono estremamente modesti e quindi sostanzialmente ininfluenti sulla qualità delle matrici che rimane essenzialmente invariata dopo l'accensione dell'inceneritore; inoltre il profilo tossicologico dei campioni di latte prelevati nella provincia di Parma non si discosta da quello descritto per i campioni prelevati nel resto dell'Europa e descritti da EFSA. Le oscillazioni temporali osservate possono dipendere da

molti fattori fra cui agenti meteo-climatici, cambiamenti intrinseci al territorio e anche la presenza di altre fonti di emissione, diverse dal PAIP.

Nella prosecuzione del piano di sorveglianza il Dipartimento di Sanità Pubblica cercherà di approfondire, col contributo di ARPA, aspetti ambientali e meteoclimatici che possano integrare il quadro ambientale attualmente descritto.

SOMMARIO

COMPENDIO	1
INTRODUZIONE	5
Note generali sulle attività svolte	5
Confronto fra gruppi di campioni	9
Test statistici utilizzati	9
RISULTATI	13
MATRICI DI NATURA ZOOTECNICA	13
LATTE DI MASSA	13
Organoclorurati (calcolo dei totali TEQ) e Metalli: concentrazioni rilevate	13
Organoclorurati: profilo tossicologico dei campioni. Contributo dei congeneri alla quantificazione c TEQ-limite superiore e inferiore	lei totali 24
Organoclorurati: profilo chimico dei campioni	26
FIENO	28
Organoclorurati (calcolo dei totali TEQ) e metalli	29
Organoclorurati: profilo chimico	43
UOVA	45
Organoclorurati (calcolo dei totali TEQ) e metalli: concentrazioni rilevate	45
Organoclorurati: profilo tossicologico dei campioni. Contributo dei singoli congeneri alla quantificazio totali totali TEQ-limite superiore e inferiore	one dei 49
Organoclorurati: profilo chimico dei campioni	50
MATRICI DI NATURA AGRONOMICA	52
Considerazioni generali	52
POMODORI	54
Organoclorurati (calcolo dei totali TEQ) e metalli	54
Organoclorurati: profilo chimico dei campioni	62
CUCURBITACEE	63
Organoclorurati (calcolo dei totali TEQ) e metalli	63
Organoclorurati: profilo chimico dei campioni	71
FRUMENTO	72
Organoclorurati (calcolo dei totali TEQ) e metalli	72
Organoclorurati: profilo chimico dei campioni	80
CONSIDERAZIONI SU FONTI DI VARIAZIONE E DI CONFONDIMENTO	81
Possibili variazioni nel processo di trasferimento degli inquinanti	82
Possibili fattori di confondimento	84
ANALISI SUPPLEMENTARI	85
Situazione delle piogge negli anni di campionamento delle matrici agronomiche	85

ASSUNTO E CONSIDERAZIONI	

INTRODUZIONE

Questo documento prosegue il lavoro di raccolta ed elaborazione dati per il controllo della filiera agro-zootecnica, nell'ambito del "Progetto di sorveglianza degli effetti sanitari diretti e indiretti dell'impianto di trattamento rifiuti di Parma (PAIP)". Il controllo della filiera viene effettuato mediante il campionamento di matrici di rilevanza alimentare e/o commerciale per il territorio di Parma e potenzialmente interessate dalle ricadute delle emissioni provenienti dal Polo Ambientale Integrato. Per la parte introduttiva di questo documento si fa riferimento alla prima relazione consegnata all'Amministrazione provinciale di Parma nel 2014 dal titolo: "CONTROLLO DELLA FILIERA AGRO-ALIMENTARE -Risultati Fase Ante-Operam".

Per facilitare la lettura di questo documento, nei paragrafi "Note generali sulle attività svolte" e "Trattamento dei dati" vengono riportate le note tecniche con allegate le mappe delle aree di campionamento aggiornate al 2014. Come già specificato le particelle per i prelievi di matrici zootecniche (latte, fieno) rimangono sempre le stesse mentre le particelle destinate alle coltivazioni (pomodori, cucurbitacee, frumento) cambiano in concomitanza con la rotazione delle colture.

Note generali sulle attività svolte

L'identificazione delle aziende agro-zootecniche reclutabili nel progetto (punti 1.2 e 1.3 del Piano Operativo) è stata operata previa individuazione del dominio territoriale interessato dalle ricadute dell'impianto PAIP (punto 1.1 del Piano). A tal fine è stato adottato il modello proposto dal Centro Tematico Regionale Ambiente e Salute ARPA Emilia Romagna (CTR Ambiente-Salute, ARPA). Sulla base dei dati meteoclimatici e territoriali collezionati nel periodo 2005-2010 e dei dati di emissione previsti per l'impianto di incenerimento, è stato possibile stimare l'impatto delle emissioni dell'inceneritore PAIP sia in termini di deposizione medie di particolato al suolo (ng/m²/h), sia in termini di concentrazioni medie di particolato in atmosfera (µg/m³). ARPA CTR AS ha predisposto un documento di dettaglio contenente la georeferenziazione di ogni azienda agricola e zootecnica nonché delle particelle catastali interessate specificamente dai prelievi (Allegato al Piano operativo nella versione iniziale e periodicamente aggiornato per uso interno al gruppo di coordinamento del Progetto). Relativamente ai luoghi di prelievo sono disponibili i seguenti dati.

Per le aziende:

- nome dell'azienda e del titolare
- coordinate GPS della particella
- area di collocazione dell'azienda (si distingue l'area di maggior impatto da un'area ad impatto trascurabile che funge da controllo)

Per le particelle campionate:

- distanza dal camino
- direzione rispetto al camino
- deposizione stimata delle emissioni (ng/m²/h)

Per ciascuna azienda agricola e per ciascun sito di campionamento sono state calcolate alcune variabili geografiche utili ad inquadrare la collocazione sul territorio rispetto ad altre sorgenti di pressione ambientale, quali:

- presenza di attività industriali con autorizzazione AIA, impianti a biomasse o a rischio di incidente rilevante nelle vicinanze,
- distanza dall'autostrada e da strade a maggior traffico,
- superficie di suolo ad uso urbano residenziale o industriale nelle vicinanze

Si è scelto di non riprodurre nel presente rapporto questi dettagli informativi per ragioni di riservatezza; il documento è a disposizione di chi ne ha titolo dietro richiesta secondo le regole dell'accesso agli atti del Dipartimento di Sanità Pubblica.

Si presentano a seguire le mappe di sintesi, distinte per tipo di matrice controllata.

Per ogni tipologia di campione è stato possibile selezionare aziende con caratteristiche adatte alla sorveglianza; per i campioni agronomici, dove possibile, sono state mantenute le aziende già coinvolte nelle sessioni di campionamento precedenti. Le azioni previste ai punti da 1.4 a 1.7 del Piano Operativo (controlli, campionamenti e analisi) si sono svolte in modo analogo alla fase ante-operam; per una loro descrizione dettagliata si rimanda al Piano Operativo stesso.

Di seguito vengono mostrate le mappe relative ai campionamenti oggetto del presente rapporto.



Figura 1. Localizzazione degli allevamenti (rombi) e delle particelle catastali (aree colorate) campionate negli anni 2011-2012-2013-2014 in area di controllo [C] e di massima ricaduta [I]. I colori delle particelle catastali identificano l'azienda agricola di riferimento. I livelli di deposizione rappresentano il valore medio calcolato dal modello per il periodo meteo-climatico 2005-2010.



Figura 2. Localizzazione degli allevamenti per il campionamento delle uova anni 2011-2012-2013 in area di controllo [C] e di massima ricaduta [I]. I livelli di deposizione rappresentano il valore medio calcolato dal modello per il periodo meteo-climatico 2005-2010.



Figura 3. Localizzazione delle particelle catastali campionate negli anni 2011-2012-2013-2014 per la coltura pomodoro, in area di massima (ricaduta) e minima (controllo) esposizione alle deposizioni di particolato emesso dall'inceneritore. I livelli di deposizione rappresentano il valore medio calcolato dal modello per il periodo meteo-climatico 2005-2010.



Figura 4. Localizzazione delle particelle catastali campionate negli anni 2011-2012-2013-2014 per le cucurbitacee, in area di massima (ricaduta) e minima (controllo) esposizione alle deposizioni di particolato emesso dall'inceneritore. I livelli di deposizione rappresentano il valore medio calcolato dal modello per il periodo meteo-climatico 2005-2010.



Figura 5. Localizzazione delle particelle catastali campionate negli anni 2011-2012-2013-2014 per la coltura frumento, in area di massima (ricaduta) e minima (controllo) esposizione alle deposizioni di particolato emesso dall'inceneritore. I livelli di deposizione rappresentano il valore medio calcolato dal modello per il periodo meteo-climatico 2005-2010.

Trattamento dei dati

Si richiamano, per favorire la migliore interpretazione dei risultati, i criteri che hanno orientato il trattamento e l'elaborazione statistica (punto 1.9 del Piano Operativo).

Confronto fra gruppi 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 sessioni successive di campionamento.
- Sono stati considerati "indipendenti" i set di campioni prelevati da aziende diverse (es. matrici prelevate in area di maggior impatto rispetto a quelle prelevate in area di controllo) durante la stessa sessione di campionamento. Inoltre, considerato che il focus del progetto riguarda la differente concentrazione di inquinanti in funzione della posizione geografica, le matrici agronomiche provenienti dagli stessi produttori, ma coltivate in appezzamenti di terreno differenti, sono state considerate comunque "indipendenti".

Test statistici utilizzati

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

- test U di Mann-Whitney per due campioni indipendenti: per il test di Mann-Whitney vengono riportati il valore della statistica test (parametro U) e della probabilità p corrispondente al valore stesso (il test risulta significativo per p<0.05). Il test è stato utilizzato per confrontare l'intero pool di campioni prelevati nel periodo ante operam con quello prelevato nel post operam, nonché per confrontare i campioni provenienti dall'area a maggior impatto con quelli provenienti dall'area ad impatto trascurabile.
- 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). Questo test è stato impiegato per confrontare i campioni di fieno prelevati nella stessa stagione un due momenti diversi dello sfalcio: primo sfalcio della stagione vs. ultimo sfalcio della stagione (sfalcio tardivo).
- test di Kruskal-Wallis per k campioni indipendenti: per il test di Kruskal-Wallis vengono riportati il valore del parametro χ^2 (chi-quadro) e della probabilità p corrispondente al valore stesso (il test risulta significativo per p<0.05). Questo test è stato utilizzato per evidenziare eventuali differenze fra i campionamenti (es. entro le quattro sessioni di prelievo del pomodoro oppure le tre di frumento), tuttavia il Kruskal-Wallis identifica soltanto una differenza generale fra i campioni, senza fornire informazioni su quali siano i singoli prelievi significativamente diversi dagli altri. È un test utile per stabilire se esiste una fluttuazione temporale nelle concentrazioni degli analiti, senza fornire informazioni relative ad un potenziale trend.
- test di Friedman per k campioni dipendenti: per il test di Friedman vengono riportati il valore del parametro χ^2 (chi-quadro) e della probabilità p corrispondente al valore stesso (il test risulta significativo per p<0.05). Questo test ha la stessa valenza del Kruskal-Wallis ma viene appunto utilizzato per i campioni dipendenti (es. confronto entro le sei campagne di campionamento del latte). Per il test di Friedman valgono le stesse considerazioni esposte al punto precedente.
- test di Page e di Jonckeere-Terpstra¹: sono due test non parametrici per il trend utilizzati rispettivamente per i campioni dipendenti e indipendenti. Sono entrambi test ad una coda e sono atti a verificare se esiste un trend (in questo caso in crescita) nell'andamento delle concentrazioni degli analiti (ipotesi alternativa H1). Per il test di Page viene riportato il valore della statistica test (L) e della probabilità p corrispondente al valore stesso (il test risulta significativo per p<0.05). Per il test di Jonckeere-Terpstra viene riportato il valore JT-standard che può risultare sia positivo che negativo: il segno negativo associato ad un valore di p significativo indica che il test consentirebbe di rifiutare l'ipotesi nulla nel momento in cui l'ipotesi H1 fosse di un trend in diminuzione anziché in crescita.

¹ Per le considerazioni sui risultati dei test, si veda il capitolo "Considerazioni su fonti di variazione e confondimento"

I confronti fra più campioni e i test per il trend sono stati eseguiti per tutti gli analiti che hanno superato la soglia di rilevabilità strumentale in almeno tre stagioni di campionamento. I metalli mai rinvenuti non vengono elencati nelle tabelle: per la presenza sporadica si fa riferimento alle descrizioni presenti nel testo.

Tutti i test sono stati condotti mediante il software IBM-SPSS statistics ad eccezione del test di Page che non è disponibile nel pacchetto e i cui valori sono stati calcolati mediante un foglio di calcolo Excel opportunamente predisposto per lo scopo.

NOTA BENE: dalla fase ante a quella post-operam non sono state apportate modifiche riguardanti le soglie di rilevabilità strumentale o altri aspetti del protocollo di analisi dei campioni. Per questo motivo è possibile effettuare un confronto diretto fra le diverse campagne di campionamento (per quanto riguarda i problemi inerenti le soglie di rilevabilità si rimanda al primo rapporto sul controllo della filiera agroalimentare – fase ante-operam).

A causa di problemi nella messa a punto dei protocolli di analisi da parte di IZS-Lombardia, alla data di compilazione di questo rapporto non sono ancora disponibili i dati completi relativi alla concentrazione di Idrocarburi Policiclici Aromatici nelle matrici.

Per completezza in questa relazione vengono riportati sia i dati ottenuti nel periodo post operam che quelli già descritti nella relazione ante operam. Per agevolare la lettura del documento le tipologie di matrice, zootecniche (latte, fieno, uova) e agronomiche (pomodoro, cucurbitacee, frumento), sono trattate ciascuna in un singolo paragrafo.

Il polo ambientale integrato è stato avviato in esercizio provvisorio il 30 aprile 2013 e in esercizio definitivo il 30 agosto 2013. Nel periodo provvisorio l'attività è stata intermittente. In via cautelativa si è scelto di considerare i campioni del 2013, attribuibili alla fase post-operam, sebbene non si possano considerare ancora rappresentativi della fase di funzionamento a pieno regime dell'inceneritore PAIP.

NOTA BENE: Per facilitare la lettura dei risultati, nelle due pagine a seguire, si riporta sinteticamente lo **schema di presentazione** dati adottato per ogni singola matrice.

DISEGNO DI INDAGINE	ESPOSIZIONE E ANALISI DEI DATI	ANALISI PER MATRICE		
Organoclorurati e metalli Confronto temporale: dati <u>aggregati</u> per area di provenienza (i.e. nessuna distinzione fra area a maggior impatto e area di controllo) e <u>stratificati</u> per campagna di campionamento	 Tabella delle medie ± es Tabella delle mediane Tabella dei risultati: confronti di 3 o più campioni analisi del trend Esposizione delle differenze risultate significative nel confronto ante-post operam per campioni ripetuti: medie ante vs medie post per campioni indipendenti: aggregati ante vs. aggregati post Eventuali grafici ante-post 	Latte, uova, pomodoro, cucurbitacee e frumento: come in "esposizione e analisi dei dati" Fieno: i confronti di 3 o più campioni e le analisi del trend sono stati eseguiti mantenendo separati i primi sfalci dagli sfalci tardivi		
Organoclorurati e metalli Confronto temporale: dati <u>stratificati</u> per area di provenienza (i.e. area a maggior impatto e area di controllo analizzate separatamente) e <u>stratificati</u> per campagna di campionamento	 Tabella delle medie ± es Tabella delle mediane Tabella dei risultati: confronti di 3 o più campioni analisi del trend Esposizione delle differenze risultate significative nel confronto ante-post operam per campioni ripetuti: medie ante vs medie post per campioni indipendenti: aggregati ante vs. aggregati post Eventuali grafici ante-post 	Latte, uova, pomodoro, cucurbitacee e frumento: come in "esposizione e analisi dei dati" Fieno: i confronti di 3 o più campioni e le analisi del trend sono stati eseguiti mantenendo separati i primi sfalci dagli sfalci tardivi		
Organoclorurati e metalli Confronto spaziale: area di maggior impatto vs. area di controllo per numerosità sufficienti: dati stratificati per area di provenienza e per campagna di campionamento per campioni meno numerosi: dati stratificati per area di provenienza e per prelievo ante e post operam (le campagne di campionamento sono aggregate nei due gruppi ante e post operam)	Tabella dei risultati: area di maggior impatto vs. area di controllo	Latte: impatto vs. controllo stratificato per ogni singola campagna di campionamento Fieno: impatto vs. controllo stratificato sia per singola campagna di campionamento che per taglio (ovvero primo sfalcio e sfalcio tardivo) Uova: impatto vs. controllo stratificato per ogni singola campagna di campionamento (sono disponibili solo due campagne, una ante operam e una post operam) Pomodoro e cucurbitacee: impatto vs. controllo stratificato per prelievo ante e post (campagne di campionamento aggregate) Frumento: impatto vs controllo disponibile solo per la fase post operam		

Organoclorurati Profilo tossicologico dati <u>aggregati</u> per area di provenienza (i.e. area a maggior impatto e area di controllo analizzate separatamente) e <u>stratificati</u> per campagna di campionamento	Tabella dei contributi percentuali alla tossicità totale per ogni congenere Tabella di confronto fra i risultati ottenuti e i dati riportati da EFSA	Disponibile solo per latte e uova
Organoclorurati Profilo chimico dati <u>aggregati</u> (e ove possibile anche <u>stratificati</u>) per area di provenienza e <u>stratificati</u> per campagna di campionamento	Tabella o grafico dei contributi percentuali al profilo chimico per ogni congenere Eventuali analisi di approfondimento	Latte: dati sia aggregati che stratificati in funzione dell'area di provenienza, confronto fra campagne di campionamento, grafico del profilo chimico Fieno: dati stratificati per campagna, sfalcio e area di provenienza, tabelle dei contributi percentuali, confronto fra campagne di campionamento, confronto ante vs. post operam Uova: dati stratificati per area di provenienza e campagna di campionamento, grafico del profilo chimico Pomodoro e cucurbitacee: dati stratificati per area di provenienza e campagna di campionamento, tabelle dei contributi percentuali Frumento: dati stratificati per area di provenienza e campagna di campionamento, tabelle dei contributi percentuali, confronto fra campagne di campionamento

RISULTATI

MATRICI DI NATURA ZOOTECNICA

LATTE DI MASSA

In ogni campagna di campionamento 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 maggiore impatto

b. Latte proveniente da 4 diverse aziende collocate in area di controllo

Ad oggi il campionamento è stato ripetuto 6 volte, 3 in fase ante-operam e 3 in fase post-operam, per un totale di 48 campioni di latte di massa.

Organoclorurati (calcolo dei totali TEQ) e Metalli: concentrazioni rilevate

Lo scopo della raccolta ed elaborazione dei dati è quello di investigare eventuali differenze fra i campioni prelevati in tempi e luoghi diversi. Di seguito vengono riportati separatamente i confronti temporali e quelli spaziali.

Confronto temporale (dati non stratificati per area di provenienza)

In questa prima serie di analisi si vuole indagare l'esistenza di possibili variazioni temporali per le concentrazioni di inquinanti: tali variazioni possono essere in parte dovute all'attività del forno inceneritore, ma possono essere determinate anche da fattori ambientali presenti sul territorio e difficilmente identificabili. Per questo motivo, prima di analizzare i campioni distinguendoli per area di provenienza (i.e. area di maggior impatto vs. area di controllo) è stata condotta una prima batteria di test mantenendo i campioni aggregati (numero totale di campioni analizzati per singola sessione di campionamento: n=8).

La Tabella 1 riporta media ed errore standard per i totali TEQ (valore tossicologico equivalente, espresso come limite superiore, intermedio e inferiore) di: Diossine e Furani (PCDD/Fs), Policlorobifenili diossina-simili (DL-PCBs) e la somma dei due gruppi (PCDD/Fs+DL-PCBs)². Sono riportati anche i totali dei Policlorobifenili "non diossina simili" (NDL-PCB) e le concentrazioni dei metalli rintracciati nei campioni. Trattandosi di più di due osservazioni ripetute nel tempo sono stati applicati il Test di Friedmann e quello di Page³.

Si conferma una differenza fra campionamenti per quanto riguarda Diossine e Furani (PCDD/Fs). Come si osserva dalle tabelle la media e la mediana delle concentrazioni di PCDD/Fs sono più alte nel secondo e nel terzo campionamento, mentre nelle altre sessioni si mantengono su valori piuttosto bassi. È da ricordare che il secondo e terzo campionamento sono stati eseguiti durante la fase ante operam, con l'impianto di incenerimento non ancora in esercizio. Sempre osservando la Tabella 1 nel periodo ante operam si notano dimensioni discrete per la concentrazione media di alcuni metalli fra cui ferro, selenio, cromo e nichel.

² Nota Bene: ricordiamo che, per la 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. 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 i diversi campioni viene stimata la differenza percentuale prendendo come riferimento (100%) il totale TEQ-limite superiore. 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%, soprattutto nel caso in cui i totali TEQ-limite superiore si collochino al di sopra di 0.8 pg TEQWHO98/g.

³ Test di Friedman è un test non parametrico applicabile per k campioni dipendenti: χ^2 è il valore della statistica test, p è il valore della significatività statistica. Il test di Page indaga l'esistenza di trend in crescita.

Per conoscenza si precisa che, oltre agli analiti riportati nelle tabelle, 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 elaborazioni successive. Per il calcolo della media e della mediana, nei metalli saltuariamente caratterizzati da concentrazioni inferiori alla soglia di rilevabilità strumentale, è stato assunto quale valore quello della soglia stessa (come per i limiti superiori nei totali TEQ).

Di seguito alla tabella delle medie per gruppi, viene presentata la tabella delle mediane che rappresentano il valore centrale nella distribuzione ordinata delle 8 concentrazioni registrate in ciascun gruppo. I test non parametrici sono meglio interpretabili alla luce delle mediane poiché queste sono meno sensibili delle medie alla presenza di dati anomali.

I due test statistici utilizzati (Tabella 3) verificano l'accettabilità di ipotesi differenti: il test di Friedman è atto ad identificare una generale differenza fra gruppi e quindi è utile per stimare la presenza di oscillazioni temporali nelle concentrazioni, senza però aggiungere nessuna informazione riguardo la "direzione" in cui le variazioni si muovono.

Il test di Page al contrario è un test ad una coda che non rileva le variazioni in una serie ripetuta di misure a meno che queste non seguano un trend temporale ascendente o discendente da specificarsi nell'ipotesi iniziale. Nel caso specifico l'ipotesi da testare (H_1) è quella che dopo l'accensione del PAIP la concentrazione degli analiti possa essere aumentata progressivamente.

L'utilizzo congiunto dei due test ha permesso di evidenziare che esistono delle oscillazioni temporali entro le sei stagioni di campionamento ma che queste, ad eccezione della concentrazione del nichel, non presentano mai un trend ascendente.

	1	П		IV	V	VI	
	camnionamento	campionamento	camnionamento	campionamento	campionamento	campionamento	
	(2012)	(2012)	(2013)	(post-operam)	(post-operam)	(post-operam)	
	(2012)	(2012)	(2013)	(2013)	(2014)	(2014)	
PCDD/Fs lim. sup. ⁴	0.212 ± 0.033	0.334 ± 0.042	0.401 ± 0.091	0.221 ± 0.014	0.173 ± 0.003	0.186 ± 0.008	
DL-PCBs lim. sup.	0.782 ± 0.152	0.771 ± 0.094	0.730 ± 0.082	0.826 ± 0.085	0.750 ± 0.110	0.667 ± 0.065	
PCDD/Fs+DL-PCBs lim. sup.	0.994 ± 0.183	1.105 ± 0.116	1.131 ± 0.093	1.046 ± 0.088	0.923 ± 0.109	0.852 ± 0.070	
PCDD/Fs lim. int.	0.144 ± 0.040	0.270 ± 0.046	0.334 ± 0.092	0.153 ± 0.019	0.090 ± 0.004	0.103 ± 0.008	
DL-PCBs lim. int.	0.765 ± 0.154	0.752 ± 0.094	0.712 ± 0.082	0.807 ± 0.086	0.734 ± 0.112	0.650 ± 0.067	
PCDD/Fs+DL-PCBs lim. int.	0.909 ± 0.192	1.023 ± 0.117	1.046 ± 0.092	0.960 ± 0.089	0.823 ± 0.110	0.753 ± 0.072	
PCDD/Fs lim. inf.	0.076 ± 0.047	0.206 ± 0.050	0.268 ± 0.093	0.085 ± 0.025	0.006 ± 0.006	0.021 ± 0.009	
DL-PCBs lim. inf.	0.749 ± 0.156	0.734 ± 0.094	0.694 ± 0.082	0.789 ± 0.086	0.717 ± 0.114	0.633 ± 0.068	
PCDD/Fs+DL-PCBs lim. inf.	0.825 ± 0.201	0.941 ± 0.119	0.962 ± 0.091	0.873 ± 0.090	0.723 ± 0.111	0.654 ± 0.074	
NDL-PCBs lim. sup.	7.219 ± 0.448	7.672 ± 1.352	6.407 ± 0.186	6.650 ± 0.266	7.988 ± 0.830	6.238 ± 0.134	
NDL-PCBs lim. int.	5.031 ± 0.529	5.422 ± 1.543	3.844 ± 0.357	4.213 ± 0.404	5.988 ± 0.911	3.738 ± 0.250	
NDL-PCBs lim. inf.	2.844 ± 0.627	3.172 ± 1.739	1.282 ± 0.531	1.775 ± 0.547	3.988 ± 0.994	1.238 ± 0.378	
Al	0.025 ± 0.007	<loq⁵< td=""><td><loq< td=""><td>0.007 ± 0.002</td><td><loq< td=""><td colspan="2"><loq< td=""></loq<></td></loq<></td></loq<></td></loq⁵<>	<loq< td=""><td>0.007 ± 0.002</td><td><loq< td=""><td colspan="2"><loq< td=""></loq<></td></loq<></td></loq<>	0.007 ± 0.002	<loq< td=""><td colspan="2"><loq< td=""></loq<></td></loq<>	<loq< td=""></loq<>	
V	0.271 ± 0.214	0.119 ± 0.048	0.113 ± 0.042	0.016 ± 0.011	<loq< td=""><td colspan="2"><loq< td=""></loq<></td></loq<>	<loq< td=""></loq<>	
Fe	1.169 ± 0.607	1.036 ± 0.226	0.781 ± 0.268	0.235 ± 0.045	0.412 ± 0.024	0.402 ± 0.016	
Cu	0.082 ± 0.039	0.039 ± 0.008	0.043 ± 0.008	0.048 ± 0.006	0.028 ± 0.003	0.023 ± 0.002	
Se	0.025 ± 0.002	0.023 ± 0.002	0.026 ± 0.002	0.023 ± 0.004	0.020 ± 0.002	0.018 ± 0.001	
Мо	0.043 ± 0.003	0.048 ± 0.004	0.043 ± 0.003	0.053 ± 0.008	0.034 ± 0.001	0.036 ± 0.002	
Sb	<loq< td=""><td>0.039 ± 0.028</td><td>0.105 ± 0.038</td><td>0.008 ± 0.002</td><td><loq< td=""><td><loq< td=""></loq<></td></loq<></td></loq<>	0.039 ± 0.028	0.105 ± 0.038	0.008 ± 0.002	<loq< td=""><td><loq< td=""></loq<></td></loq<>	<loq< td=""></loq<>	
Pb	<loq< td=""><td>0.003 ± 0.001</td><td>0.004 ± 0.001</td><td><loq< td=""><td><loq< td=""><td>0.002 ± 0.000</td></loq<></td></loq<></td></loq<>	0.003 ± 0.001	0.004 ± 0.001	<loq< td=""><td><loq< td=""><td>0.002 ± 0.000</td></loq<></td></loq<>	<loq< td=""><td>0.002 ± 0.000</td></loq<>	0.002 ± 0.000	
Cr	0.278 ± 0.219	0.119 ± 0.046	0.137 ± 0.031	0.017 ± 0.008	0.045 ± 0.003	0.039 ± 0.002	
Ni	0.114 ± 0.106	0.042 ± 0.017	0.093 ± 0.030	0.015 ± 0.002	0.035 ± 0.002	0.031 ± 0.001	
Mn	0.035 ± 0.017	0.320 ± 0.297	0.017 ± 0.004	0.022 ± 0.004	0.025 ± 0.005	0.020 ± 0.002	
Zn	3.330 ± 0.144	2.821 ± 0.212	2.945 ± 0.115	3.488 ± 0.111	3.283 ± 0.086	3.328 ± 0.135	

Tabella 1. 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 nelle prime tre campagne di campionamento (fase ante operam) e nelle tre campagne successive (post operam). Dati in <u>forma aggregata</u>.

⁴ Per diossine, furani e PCBs diossina-simili i dati sono espressi in pgTEQ/glw (glw=grammo di grasso), per i PCBs non diossina-simili l'unità di misura è ng/g_{lw}, mentre i metalli sono espressi in mg/Kg.

⁵ LOQ: limite di quantificazione. Per l'alluminio, vanadio e l'antimonio: 0.005 mg/Kg, soglia del piombo: 0.002 mg/Kg

	l campionamento	ll campionamento	III campionamento	IV campionamento (post-operam)	V campionamento (post-operam)	VI campionamento (post-operam)
PCDD/Fs lim. sup.	0.174	0.360	0.243	0.215	0.170	0.179
DL-PCBs lim. sup.	0.604	0.663	0.649	0.782	0.653	0.668
PCDD/Fs+DL-PCBs lim. sup.	0.796	1.101	1.120	1.036	0.823	0.842
PCDD/Fs lim. int.	0.097	0.295	0.189	0.136	0.085	0.096
DL-PCBs lim. int.	0.585	0.644	0.630	0.763	0.634	0.650
PCDD/Fs+DL-PCBs lim. int.	0.708	1.040	1.029	0.957	0.719	0.739
PCDD/Fs lim. inf.	0.021	0.230	0.135	0.057	0.000	0.013
DL-PCBs lim. inf.	0.567	0.626	0.612	0.745	0.615	0.631
PCDD/Fs+DL-PCBs lim. inf.	0.620	0.978	0.938	0.878	0.615	0.636
NDL-PCBs lim. sup.	6.859	6.124	6.090	6.300	7.400	6.100
NDL-PCBs lim. int.	4.859	3.624	3.340	3.800	5.400	3.600
NDL-PCBs lim. inf.	2.859	1.124	0.590	1.300	3.400	1.100
Al	0.020	<loq< td=""><td><loq< td=""><td>0.005</td><td><loq< td=""><td><loq< td=""></loq<></td></loq<></td></loq<></td></loq<>	<loq< td=""><td>0.005</td><td><loq< td=""><td><loq< td=""></loq<></td></loq<></td></loq<>	0.005	<loq< td=""><td><loq< td=""></loq<></td></loq<>	<loq< td=""></loq<>
V	0.058	0.069	0.090	0.005	<loq< td=""><td><loq< td=""></loq<></td></loq<>	<loq< td=""></loq<>
Fe	0.622	0.842	0.853	0.185	0.398	0.396
Cu	0.039	0.031	0.045	0.050	0.026	0.022
Se	0.025	0.024	0.024	0.019	0.019	0.018
Мо	0.044	0.045	0.044	0.052	0.034	0.038
Sb	<loq< td=""><td>0.016</td><td>0.092</td><td>0.005</td><td><loq< td=""><td><loq< td=""></loq<></td></loq<></td></loq<>	0.016	0.092	0.005	<loq< td=""><td><loq< td=""></loq<></td></loq<>	<loq< td=""></loq<>
Pb	<loq< td=""><td>0.002</td><td>0.005</td><td><loq< td=""><td><loq< td=""><td>0.002</td></loq<></td></loq<></td></loq<>	0.002	0.005	<loq< td=""><td><loq< td=""><td>0.002</td></loq<></td></loq<>	<loq< td=""><td>0.002</td></loq<>	0.002
Cr	0.060	0.061	0.127	0.005	0.044	0.040
Ni	0.007	0.020	0.109	0.012	0.036	0.033
Mn	0.018	0.022	0.020	0.020	0.020	0.020
Zn	3.423	2.710	2.955	3.493	3.330	3.455

Tabella 2. Mediane per i sei campionamenti. Dati in forma aggregata.

	Test di Friedmann		Test	li Page ⁶
	χ ²	р	L	р
PCDD/Fs lim. sup.	29.286	<0.001	544	n.s.
DL-PCBs lim. sup.	2.500	0.776	571	n.s.
PCDD/Fs+DL-PCBs lim. sup.	6.857	0.231	564	n.s.
PCDD/Fs lim. int.	29.429	<0.001	524	n.s.
DL-PCBs lim. int.	2.500	0.776	571	n.s.
PCDD/Fs+DL-PCBs lim. int.	9.000	0.109	563	n.s.
PCDD/Fs lim. inf.	29.929	<0.001	519	n.s.
DL-PCBs lim. inf.	2.500	0.776	571	n.s.
PCDD/Fs+DL-PCBs lim. inf.	9.286	0.098	562	n.s.
NDL-PCBs lim. sup.	9.615	0.087	580.5	n.s.
NDL-PCBs lim. int.	9.278	0.098	584.5	n.s.
NDL-PCBs lim. inf.	9.278	0.098	584.5	n.s.
Al	_	_	_	_
V	26.25	<0.001	489.5	n.s.
Fe	19.552	0.002	519	n.s.
Cu	7.445	0.190	559.5	n.s.
Se	12.055	0.034	522.6	n.s.
Мо	10.254	0.068	529	n.s.
Sb	16.38	0.006	561.5	n.s.
Pb	18.11	0.003	577.5	n.s.
Cr	17.662	0.003	547	n.s.
Ni	12.885	0.024	636	<0.05
Mn	1.355	0.929	594	n.s.
Zn	13.786	0.017	631	n.s.

Tabella 3. Risultati del test di Friedman (confronto di n campioni dipendenti- χ^2 e p) e del test di Page (per il trend- L e p)

Ricordiamo che il test di Friedman è in grado di rilevare una differenza "generica" fra i gruppi, senza però identificare quali dei gruppi analizzati differiscono effettivamente fra loro. Di conseguenza, una volta riconosciute le sostanze per le quali la differenza fra i sei campionamenti risulta significativa, ci si è voluti concentrare sulle variazioni potenzialmente intercorse fra il periodo ante operam e il periodo post operam. Si è deciso quindi di confrontare le concentrazioni medie degli analiti nei tre campionamenti ante operam con le concentrazioni medie dei tre post operam. Il test di Wilcoxon ha rilevato una maggior concentrazione nel periodo ante operam per diversi analiti:

 $^{^{6}}$ Per 8 casi e 6 ripetute (trattamenti) il test è significativo per L>=625 (p<0.05) L>=640 (p<0.01) L>=655 (p<0.001)

diossine/furani (limite superiore, intermedio e inferiore: Z=-2.52 p=0.012), vanadio (Z=-2.52 p=0.012), ferro (Z=-2.38 p=0.017), selenio (Z=-2.38 p=0.017), antimonio (Z=-2.371 p=0.018), piombo (Z=-2.06 p=0.039), cromo (Z=-2.38 p=0.017). L'unico analita a mostrare una maggior concentrazione nel periodo post operam è lo zinco (Z=-2.10 p=0.036) mentre il nichel- il solo caratterizzato da un trend in crescita- non raggiunge nel post operam concentrazioni medie sufficienti da risultare maggiori rispetto al periodo precedente. I risultati vengono meglio spiegati grazie all'uso dei grafici.

I diagrammi Box and Whiskers sono un metodo semplice per rappresentare la distribuzione dei valori registrati: la rappresentazione grafica è costituita da alcuni elementi fondamentali:

- Linea orizzontale: mediana
- Rettangolo (scatola): primo e terzo quartile (i.e. distanza interquartilica), l'area comprende il 50% delle osservazioni raccolte (il restante 50% è costituito dai dati collocati verso gli estremi della distribuzione)
- Baffi: valori adiacenti inferiore e superiore. La posizione dei baffi viene calcolata come funzione della differenza interquartilica e viene utilizzata per riconoscere i dati che si discostano in modo significativo dalla mediana

È importante ricordare che la distanza interquartilica (rappresentata dalla "scatola" colorata) <u>è un indice di</u> variazione <u>e non ha nulla a che vedere con la numerosità campionaria</u>.



Figura 6. Distribuzione dei valori per gli analiti maggiormente concentrati in fase ante operam



Figura 7. Distribuzione dei valori per l'analita maggiormente concentrato in fase post operam.

Confronto temporale (dati stratificati per area di provenienza)

Le differenze temporali riscontrate considerando i dati in forma aggregata si riconfermano parzialmente anche stratificando in funzione della zona di prelievo. L'obiettivo è quello di verificare se le stesse differenze temporali osservate nei dati in forma aggregata permangono anche separando i campioni prelevati in area di maggior impatto da quelli prelevati in area di controllo.

Si riscontrano ancora differenze di concentrazione per le PCDD/Fs fra i sei campionamenti, sia per quanto riguarda l'area a maggior impatto (Tabella 4, 5, 6) che per quanto concerne l'area ad impatto trascurabile (controllo, Tabella 7, 8, 9). Le differenze osservate relativamente alla concentrazione dei metalli si perdono in gran parte a causa della stratificazione (e quindi della diminuzione della numerosità campionaria). Lo stesso vale per il confronto fra medie dei campionamenti ante operam e post operam: la maggior concentrazione di alcuni analiti osservata per i campioni in forma aggregata nel periodo ante operam, dopo la stratificazione non risulta più significativa, pertanto non vengono riportati diagrammi Box and Whiskers.

	I	11	111	IV	V	VI
	campionamento	campionamento	campionamento	campionamento	campionamento	campionamento
PCDD/Fs lim. sup. ⁷	0.181 ± 0.010	0.363 ± 0.058	0.430 ± 0.145	0.206 ± 0.007	<loq< td=""><td>0.179 ± 0.003</td></loq<>	0.179 ± 0.003
DL-PCBs lim. sup.	0.687 ± 0.099	0.799 ± 0.097	0.825 ± 0.147	0.933 ± 0.110	0.733 ± 0.105	0.617 ± 0.088
PCDD/Fs+DL-PCBs lim. sup.	0.867 ± 0.098	1.162 ± 0.130	1.254 ± 0.104	1.138 ± 0.116	0.904 ± 0.105	0.796 ± 0.088
PCDD/Fs lim. int.	0.108 ± 0.015	0.303 ± 0.066	0.360 ± 0.149	0.127 ± 0.006	<loq< td=""><td>0.096 ± 0.004</td></loq<>	0.096 ± 0.004
DL-PCBs lim. int.	0.668 ± 0.099	0.781 ± 0.098	0.806 ± 0.148	0.914 ± 0.110	0.715 ± 0.105	0.599 ± 0.088
PCDD/Fs+DL-PCBs lim. int.	0.776 ± 0.098	1.084 ± 0.131	1.167 ± 0.108	1.042 ± 0.116	0.800 ± 0.105	0.695 ± 0.087
PCDD/Fs lim. inf.	0.036 ± 0.0196	0.243 ± 0.076	0.290 ± 0.154	0.049 ± 0.006	<loq< td=""><td>0.014 ± 0.005</td></loq<>	0.014 ± 0.005
DL-PCBs lim. inf.	0.650 ± 0.100	0.763 ± 0.098	0.789 ± 0.148	0.896 ± 0.110	0.697 ± 0.106	0.580 ± 0.088
PCDD/Fs+DL-PCBs lim. inf.	0.685 ± 0.99	1.005 ± 0.133	1.079 ± 0.111	0.945 ± 0.116	0.697 ± 0.106	0.593 ± 0.087
NDL-PCBs lim. sup	6.850 ± 0.429	6.532 ± 0.236	6.610 ± 0.304	6.875 ± 0.431	7.325 ± 0.413	6.100 ± 0.100
NDL-PCBs lim. int	4.475 ± 0.660	4.282 ± 0.380	4.235 ± 0.536	4.500 ± 0.661	5.325 ± 0.413	3.475 ± 0.330
NDL-PCBs lim. inf	2.100 ± 0.895	2.032 ± 0.524	1.860 ± 0.772	2.125 ± 0.896	3.325 ± 0.413	0.850 ± 0.568
Al	0.029 ± 0.014	<loq< td=""><td><loq< td=""><td><loq< td=""><td><loq< td=""><td><loq< td=""></loq<></td></loq<></td></loq<></td></loq<></td></loq<>	<loq< td=""><td><loq< td=""><td><loq< td=""><td><loq< td=""></loq<></td></loq<></td></loq<></td></loq<>	<loq< td=""><td><loq< td=""><td><loq< td=""></loq<></td></loq<></td></loq<>	<loq< td=""><td><loq< td=""></loq<></td></loq<>	<loq< td=""></loq<>
V	0.050 ± 0.015	0.160 ± 0.087	0.050 ± 0.040	0.005 ± <0.001	<loq< td=""><td><loq< td=""></loq<></td></loq<>	<loq< td=""></loq<>
Fe	0.578 ± 0.141	1.346 ± 0.365	0.429 ± 0.249	0.203 ± 0.030	0.430 ± 0.027	0.416 ± 0.027
Cu	0.072 ± 0.036	0.047 ± 0.015	0.037 ± 0.013	0.045 ± 0.011	0.025 ± 0.004	0.020 ± 0.003
Se	0.024 ± 0.002	0.024 ± 0.003	0.026 ± 0.004	0.019 ± 0.006	0.017 ± 0.001	0.017 ± 0.001
Мо	0.039 ± 0.004	0.051 ± 0.008	0.042 ± 0.002	0.063 ± 0.010	0.034 ± 0.000	0.037 ± 0.001
Sb	<loq< td=""><td>0.010 ± 0.003</td><td>0.057 ± 0.052</td><td>0.008 ± 0.003</td><td><loq< td=""><td><loq< td=""></loq<></td></loq<></td></loq<>	0.010 ± 0.003	0.057 ± 0.052	0.008 ± 0.003	<loq< td=""><td><loq< td=""></loq<></td></loq<>	<loq< td=""></loq<>
Pb	<loq< td=""><td><loq< td=""><td>0.004 ± 0.001</td><td><loq< td=""><td><loq< td=""><td>0.002 ± 0.000</td></loq<></td></loq<></td></loq<></td></loq<>	<loq< td=""><td>0.004 ± 0.001</td><td><loq< td=""><td><loq< td=""><td>0.002 ± 0.000</td></loq<></td></loq<></td></loq<>	0.004 ± 0.001	<loq< td=""><td><loq< td=""><td>0.002 ± 0.000</td></loq<></td></loq<>	<loq< td=""><td>0.002 ± 0.000</td></loq<>	0.002 ± 0.000
Cr	0.050 ± 0.018	0.163 ± 0.090	0.083 ± 0.024	0.018 ± 0.012	0.047 ± 0.002	0.041 ± 0.001
Ni	0.006 ± 0.001	0.056 ± 0.034	0.057 ± 0.031	0.012 ± 0.003	0.037 ± 0.001	0.032 ± 0.001
Mn	0.017 ± 0.001	0.620 ± 0.593	0.012 ± 0.004	0.024 ± 0.007	0.024 ± 0.006	0.022 ± 0.003
Zn	3.121 ± 0.245	2.830 ± 0.360	2.757 ± 0.164	3.452 ± 0.175	3.308 ± 0.093	3.418 ± 0.154

Area di maggior impatto

Tabella 4. Medie ed errori standard di diossine (PCDD/ furani (PCDF), poli cloro bi-fenili diossina-simili (DL-PCBs), poli cloro bi-fenili non diossina cimili (NDL-PCBs) a metalli Arca a maggior impatto

diossina-simili (NDL-PCBs) e metalli. Area a maggior impatto.

⁷ Per diossine, furani e PCBs diossina-simili i dati sono espressi in pgTEQ/glw (glw=grammo di grasso), per i PCBs non diossina-simili l'unità di misura è ng/g_{lw}, mentre i metalli sono espressi in mg/Kg.

	l campionamento	ll campionamento	III campionamento	IV campionamento (post-operam)	V campionamento (post-operam)	VI campionamento (post-operam)
PCDD/Fs lim. sup.	0.172	0.383	0.360	0.202	<loq< td=""><td>0.179</td></loq<>	0.179
DL-PCBs lim. sup.	0.720	0.803	0.821	0.898	0.690	0.626
PCDD/Fs+DL-PCBs lim. sup.	0.913	1.250	1.268	1.100	0.861	0.800
PCDD/Fs lim. int.	0.097	0.311	0.288	0.124	<loq< td=""><td>0.096</td></loq<>	0.096
DL-PCBs lim. int.	0.702	0.784	0.804	0.879	0.671	0.607
PCDD/Fs+DL-PCBs lim. int.	0.828	1.182	1.177	1.003	0.757	0.698
PCDD/Fs lim. inf.	0.021	0.239	0.215	0.046	<loq< td=""><td>0.013</td></loq<>	0.013
DL-PCBs lim. inf.	0.683	0.765	0.786	0.861	0.653	0.589
PCDD/Fs+DL-PCBs lim. inf.	0.743	1.113	1.085	0.906	0.653	0.595
NDL-PCBs lim. sup.	6.894	6.523	6.615	6.850	7.250	6.000
NDL-PCBs lim. int.	4.644	4.273	4.365	4.600	5.250	3.250
NDL-PCBs lim. inf.	2.394	2.023	2.115	2.350	3.250	0.500
Al	0.026	<loq< td=""><td><loq< td=""><td><loq< td=""><td><loq< td=""><td><loq< td=""></loq<></td></loq<></td></loq<></td></loq<></td></loq<>	<loq< td=""><td><loq< td=""><td><loq< td=""><td><loq< td=""></loq<></td></loq<></td></loq<></td></loq<>	<loq< td=""><td><loq< td=""><td><loq< td=""></loq<></td></loq<></td></loq<>	<loq< td=""><td><loq< td=""></loq<></td></loq<>	<loq< td=""></loq<>
V	0.039	0.089	0.014	0.005	<loq< td=""><td><loq< td=""></loq<></td></loq<>	<loq< td=""></loq<>
Fe	0.635	1.332	0.373	0.185	0.423	0.404
Cu	0.056	0.038	0.031	0.041	0.024	0.019
Se	0.025	0.025	0.023	0.017	0.018	0.017
Мо	0.040	0.050	0.044	0.071	0.034	0.038
Sb	<loq< td=""><td>0.010</td><td>0.005</td><td>0.005</td><td><loq< td=""><td><loq< td=""></loq<></td></loq<></td></loq<>	0.010	0.005	0.005	<loq< td=""><td><loq< td=""></loq<></td></loq<>	<loq< td=""></loq<>
Pb	<loq< td=""><td><loq< td=""><td>0.004</td><td><loq< td=""><td><loq< td=""><td>0.002</td></loq<></td></loq<></td></loq<></td></loq<>	<loq< td=""><td>0.004</td><td><loq< td=""><td><loq< td=""><td>0.002</td></loq<></td></loq<></td></loq<>	0.004	<loq< td=""><td><loq< td=""><td>0.002</td></loq<></td></loq<>	<loq< td=""><td>0.002</td></loq<>	0.002
Cr	0.042	0.095	0.068	0.007	0.047	0.041
Ni	0.005	0.026	0.046	0.010	0.036	0.033
Mn	0.017	0.033	0.011	0.020	0.019	0.020
Zn	3.082	2.510	2.660	3.455	3.330	3.470

Tabella 5. Mediane per i sei campionamenti. Area a maggior impatto

	Test di Friedman		Test di	Page ⁸
	χ²	р	L	P
PCDD/Fs lim. sup.	17.429	0.004	278	n.s.
DL-PCBs lim. sup.	7.571	0.181	269	n.s.
PCDD/Fs+DL-PCBs lim. sup.	10.714	0.057	267	n.s.
PCDD/Fs lim. int.	17.571	0.004	257	n.s.
DL-PCBs lim. int.	7.571	0.181	269	n.s.
PCDD/Fs+DL-PCBs lim. int.	10.714	0.057	267	n.s.
PCDD/Fs lim. inf.	18.143	0.003	252	n.s.
DL-PCBs lim. inf.	7.571	0.181	269	n.s.
PCDD/Fs+DL-PCBs lim. inf.	10.714	0.057	267	n.s.
NDL-PCBs lim. sup.	8.116	0.150	288	n.s.
NDL-PCBs lim. int.	8.116	0.150	288	n.s.
NDL-PCBs lim. inf.	8.116	0.150	288	n.s.
Al	_	_	_	
V	16.25	0.006	245	n.s.
Fe	11.429	0.044	266	n.s.
Cu	4.296	0.508	268	n.s.
Se	8.949	0.111	252.5	n.s.
Мо	7.950	0.159	272	n.s.
Sb	5.545	0.353	284.5	n.s.
Pb	_	_	_	-
Cr	7.826	0.166	286	n.s.
Ni	10.827	0.055	324	<0.05
Mn	2.826	0.727	303	n.s.
Zn	8.286	0.141	314	n.s.

Tabella 6. Risultati del test di Friedman (confronto di n campioni dipendenti- χ^2 e p) e del test di Page (per il trend- L e p). Area a <u>maggior</u> <u>impatto</u>

⁸ Per 4 casi e 6 ripetute (trattamenti) il test è significativo per L>=321 (p<0.05), L>=331 (p<0.01), L>=341 (p<0.001)

Area di controllo (impatto trascurabile)

	I	II	111	IV	V	VI
	campionamento	campionamento	campionamento	campionamento	campionamento	campionamento
PCDD/Fs lim. sup. ⁹	0.244 ± 0.066	0.305 ± 0.067	0.372 ± 0.130	0.236 ± 0.027	0.176 ± 0.005	0.193 ± 0.015
DL-PCBs lim. sup.	0.877 ± 0.304	0.742 ± 0.176	0.636 ± 0.060	0.719 ± 0.120	0.767 ± 0.213	0.716 ± 0.102
PCDD/Fs+DL-PCBs lim. sup.	1.121 ± 0.370	1.047 ± 0.208	1.007 ± 0.140	0.954 ± 0.130	0.943 ± 0.210	0.909 ± 0.115
PCDD/Fs lim. int.	0.180 ± 0.081	0.238 ± 0.070	0.309 ± 0.129	0.178 ± 0.036	0.094 ± 0.009	0.110 ± 0.016
DL-PCBs lim. int.	0.863 ± 0.308	0.724 ± 0.176	0.617 ± 0.060	0.700 ± 0.120	0.752 ± 0.217	0.701 ± 0.106
PCDD/Fs+DL-PCBs lim. int.	1.043 ± 0.388	0.961 ± 0.211	0.926 ± 0.136	0.878 ± 0.137	0.846 ± 0.212	0.811 ± 0.120
PCDD/Fs lim. inf.	0.117 ± 0.095	0.170 ± 0.072	0.246 ± 0.128	0.121 ± 0.045	0.012 ± 0.012	0.028 ± 0.017
DL-PCBs lim. inf.	0.849 ± 0.312	0.705 ± 0.177	0.599 ± 0.060	0.681 ± 0.120	0.738 ± 0.221	0.686 ± 0.109
PCDD/Fs+DL-PCBs lim. inf.	0.966 ± 0.407	0.876 ± 0.214	0.844 ± 0.132	0.802 ± 0.145	0.750 ± 0.214	0.714 ± 0.124
NDL-PCBs lim. sup	7.588 ± 0.815	8.813 ± 2.759	6.203 ± 0.203	6.425 ± 0.333	8.650 ± 1.658	6.375 ± 0.246
NDL-PCBs lim. int	5.588 ± 0.815	6.563 ± 3.178	3.453 ± 0.453	3.925 ± 0.519	6.650 ± 1.846	4.000 ± 0.370
NDL-PCBs lim. inf	3.588 ± 0.815	4.313 ± 3.601	0.703 ± 0.703	1.425 ± 0.715	4.650 ± 2.037	1.625 ± 0.494
Al	0.021 ± 0.008	<loq< td=""><td><loq< td=""><td>0.010 ± 0.005</td><td><loq< td=""><td><loq< td=""></loq<></td></loq<></td></loq<></td></loq<>	<loq< td=""><td>0.010 ± 0.005</td><td><loq< td=""><td><loq< td=""></loq<></td></loq<></td></loq<>	0.010 ± 0.005	<loq< td=""><td><loq< td=""></loq<></td></loq<>	<loq< td=""></loq<>
V	0.491 ± 0.426	0.077 ± 0.025	0.175 ± 0.065	0.028 ± 0.023	<loq< td=""><td><loq< td=""></loq<></td></loq<>	<loq< td=""></loq<>
Fe	1.762 ± 1.210	0.726 ± 0.200	1.134 ± 0.435	0.268 ± 0.089	0.395 ± 0.041	0.388 ± 0.016
Cu	0.092 ± 0.076	0.031 ± 0.007	0.049 ± 0.008	0.051 ± 0.003	0.031 ± 0.005	0.026 ± 0.002
Se	0.025 ± 0.003	0.021 ± 0.002	0.026 ± 0.002	0.026 ± 0.006	0.022 ± 0.004	0.019 ± 0.002
Мо	0.046 ± 0.003	0.045 ± 0.003	0.044 ± 0.006	0.042 ± 0.012	0.034 ± 0.002	0.035 ± 0.003
Sb	<loq< td=""><td>0.068 ± 0.055</td><td>0.154 ± 0.051</td><td>0.008 ± 0.003</td><td><loq< td=""><td><loq< td=""></loq<></td></loq<></td></loq<>	0.068 ± 0.055	0.154 ± 0.051	0.008 ± 0.003	<loq< td=""><td><loq< td=""></loq<></td></loq<>	<loq< td=""></loq<>
Pb	<loq< td=""><td>0.003 ± 0.001</td><td>0.004 ± 0.001</td><td><loq< td=""><td><loq< td=""><td><loq< td=""></loq<></td></loq<></td></loq<></td></loq<>	0.003 ± 0.001	0.004 ± 0.001	<loq< td=""><td><loq< td=""><td><loq< td=""></loq<></td></loq<></td></loq<>	<loq< td=""><td><loq< td=""></loq<></td></loq<>	<loq< td=""></loq<>
Cr	0.504 ± 0.435	0.075 ± 0.024	0.192 ± 0.044	0.017 ± 0.012	0.042 ± 0.005	0.038 ± 0.003
Ni	0.222 ± 0.211	0.028 ± 0.012	0.129 ± 0.048	0.017 ± 0.003	0.033 ± 0.003	0.031 ± 0.002
Mn	0.052 ± 0.035	0.021 ± 0.003	0.022 ± 0.006	0.021 ± 0.003	0.027 ± 0.008	0.019 ± 0.002
Zn	3.540 ± 0.087	2.813 ± 0.283	3.132 ± 0.105	3.524 ± 0.160	3.258 ± 0.159	3.238 ± 0.237

Tabella 7. 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. Area di controllo.

	l campionamento	ll campionamento	III campionamento	IV campionamento (post-operam)	V campionamento (post-operam)	VI campionamento (post-operam)
PCDD/Fs lim. sup.	0.183	0.283	0.243	0.235	0.170	0.182
DL-PCBs lim. sup.	0.597	0.606	0.596	0.642	0.653	0.668
PCDD/Fs+DL-PCBs lim. sup.	0.767	0.935	0.930	0.912	0.823	0.842
PCDD/Fs lim. int.	0.106	0.216	0.189	0.183	0.085	0.099
DL-PCBs lim. int.	0.579	0.588	0.577	0.623	0.634	0.650
PCDD/Fs+DL-PCBs lim. int.	0.669	0.849	0.840	0.844	0.719	0.739
PCDD/Fs lim. inf.	0.029	0.149	0.135	0.132	0.000	0.016
DL-PCBs lim. inf.	0.560	0.569	0.559	0.604	0.615	0.631
PCDD/Fs+DL-PCBs lim. inf.	0.571	0.762	0.766	0.777	0.615	0.636
NDL-PCBs lim. sup.	6.859	6.082	6.000	6.150	7.500	6.200
NDL-PCBs lim. int.	4.859	3.582	3.000	3.650	5.500	3.700
NDL-PCBs lim. inf.	2.859	1.082	0.000	1.150	3.500	1.200
Al	0.020	<loq< td=""><td><loq< td=""><td>0.005</td><td><loq< td=""><td><loq< td=""></loq<></td></loq<></td></loq<></td></loq<>	<loq< td=""><td>0.005</td><td><loq< td=""><td><loq< td=""></loq<></td></loq<></td></loq<>	0.005	<loq< td=""><td><loq< td=""></loq<></td></loq<>	<loq< td=""></loq<>
V	0.076	0.062	0.157	0.005	<loq< td=""><td><loq< td=""></loq<></td></loq<>	<loq< td=""></loq<>
Fe	0.622	0.605	1.200	0.187	0.362	0.396
Cu	0.022	0.026	0.051	0.050	0.028	0.026
Se	0.024	0.022	0.026	0.023	0.021	0.020
Мо	0.044	0.045	0.044	0.030	0.035	0.035
Sb	<loq< td=""><td>0.017</td><td>0.185</td><td>0.005</td><td><loq< td=""><td><loq< td=""></loq<></td></loq<></td></loq<>	0.017	0.185	0.005	<loq< td=""><td><loq< td=""></loq<></td></loq<>	<loq< td=""></loq<>
Pb	<loq< td=""><td>0.003</td><td>0.005</td><td><loq< td=""><td><loq< td=""><td><loq< td=""></loq<></td></loq<></td></loq<></td></loq<>	0.003	0.005	<loq< td=""><td><loq< td=""><td><loq< td=""></loq<></td></loq<></td></loq<>	<loq< td=""><td><loq< td=""></loq<></td></loq<>	<loq< td=""></loq<>
Cr	0.082	0.061	0.174	0.005	0.037	0.037
Ni	0.014	0.020	0.137	0.016	0.030	0.031
Mn	0.019	0.022	0.026	0.020	0.021	0.019
Zn	3.533	2.900	3.110	3.493	3.300	3.450

Tabella 8. Mediane per i sei campionamenti. Area di controllo

⁹ Per diossine, furani e PCBs diossina-simili i dati sono espressi in pgTEQ/glw (glw=grammo di grasso), per i PCBs non diossina-simili l'unità di misura è ng/g_{lw}, mentre i metalli sono espressi in mg/Kg.

	χ^2	р	L	P ¹⁰
PCDD/Fs lim. sup.	13.000	0.023	266	n.s.
DL-PCBs lim. sup.	0.143	1.00	302	n.s.
PCDD/Fs+DL-PCBs lim. sup.	0.429	0.995	297	n.s.
PCDD/Fs lim. int.	12.857	0.025	267	n.s.
DL-PCBs lim. int.	0.714	0.982	302	n.s.
PCDD/Fs+DL-PCBs lim. int.	1.429	0.921	296	n.s.
PCDD/Fs lim. inf.	12.857	0.025	267	n.s.
DL-PCBs lim. inf.	0.714	0.982	302	n.s.
PCDD/Fs+DL-PCBs lim. inf.	1.571	0.905	295	n.s.
NDL-PCBs lim. sup.	4.778	0.444	292.5	n.s.
NDL-PCBs lim. int.	5.144	0.399	296.5	n.s.
NDL-PCBs lim. inf.	5.144	0.399	296.5	n.s.
Al	_	_	_	_
V	13.346	0.020	244.5	n.s.
Fe	10.468	0.063	253.5	n.s.
Cu	7.662	0.176	291.5	n.s.
Se	4.818	0.439	270	n.s.
Мо	5.985	0.308	257	n.s.
Sb	11.556	0.041	277	n.s.
Pb	_	_	_	_
Cr	13.429	0.020	261	n.s.
Ni	5.143	0.399	312	n.s.
Mn	1.185	0.946	291	n.s.
Zn	7.857	7.857	299	n.s.

Tabella 9. Risultati del test di Friedman (confronto di n campioni dipendenti- χ^2 e p) e del test di Page (per il trend- L e p). Area di <u>controllo</u>.

 $^{^{10}}$ Per 4 casi e 6 ripetute (trattamenti) il test è significativo per L>=321 (p<0.05), L>=331 (p<0.01), L>=341 (p<0.001)

Confronto spaziale (dati stratificati per campionamento)

Il test U di Mann Withney¹¹ non ha evidenziato nessuna sostanziale differenza fra area di maggior impatto ed area di controllo nelle sei campagne di campionamento, fatto salvo per una lieve variazione nella concentrazione del cromo, che nella terza campagna risulta più concentrato in area di controllo. La Tabella 8 riporta il valore U della statistica test (e relativo valore di probabilità p), ricavato dal confronto delle concentrazioni dei singoli analiti nelle due aree. Per le medie e le mediane dei gruppi nelle diverse sessioni di campionamento si fa riferimento alle tabelle precedenti.

Impatto vo controllo	Leamnia	nomente	II compio	namonto	I	11	ľ	v	, ,	v	V	/I
impatto vs. controllo	i campio	namento	ii campio	namento	campior	namento	campior	namento	campion	namento	campior	namento
	U	р	U	р	U	р	U	р	U	р	U	р
PCDD/Fs lim. sup.	6.00	0.564	5.00	0.368	7.00	0.773	4.00	0.248	4.00	0.131	7.00	0.773
DL-PCBs lim. sup.	8.00	1.000	5.00	0.386	4.00	0.480	4.00	0.248	8.00	1.000	7.00	0.773
PCDD/Fs+DL-PCBs lim. sup.	7.00	0.773	6.00	0.564	4.00	0.248	5.00	0.386	8.00	1.000	6.00	0.564
PCDD/Fs lim. int.	6.00	0.564	5.00	0.386	7.00	0.773	4.00	0.248	4.00	0.131	8.00	1.000
DL-PCBs lim. int.	8.00	1.000	5.00	0.386	5.00	0.386	4.00	0.248	8.00	1.000	7.00	0.773
PCDD/Fs+DL-PCBs lim. int.	7.00	0.773	6.00	0.564	4.00	0.248	5.00	0.386	8.00	1.000	6.00	0.564
PCDD/Fs lim. inf.	7.00	0.773	5.00	0.386	7.00	0.773	4.00	0.248	4.00	0.131	8.00	1.000
DL-PCBs lim. Inf.	8.00	1.000	5.00	0.386	5.00	0.386	4.00	0.248	8.00	1.000	7.00	0.773
PCDD/Fs+DL-PCBs lim. inf.	7.00	0.773	6.00	0.564	4.00	0.248	5.00	0.386	8.00	1.000	6.00	0.564
NDL-PCBs lim. sup	6.00	0.564	5.00	0.386	3.50	0.166	5.00	0.369	7.00	0.773	4.50	0.278
NDL-PCBs lim. int	6.00	0.564	5.00	0.386	3.50	0.166	5.50	0.462	7.00	0.773	3.50	0.186
NDL-PCBs lim. inf	6.00	0.564	5.00	0.386	3.50	0.166	5.50	0.462	7.00	0.773	3.50	0.186
Al	7.00	0.767	_	_	I	_	I	_	_	_	I	I
V	3.00	0.146	5.00	0.386	2.00	0.081	6.00	0.317	_	_	I	I
Fe	7.00	0.773	4.00	0.248	3.00	0.139	7.00	0.773	5.00	0.386	6.50	0.661
Со	6.00	0.317	6.00	0.317	8.00	1.000	8.00	1.000	8.00	1.000	8.00	1.000
Cu	7.00	0.767	4.50	0.309	5.00	0.386	6.50	0.663	4.50	0.309	2.50	0.108
Se	8.00	1.000	4.50	0.309	6.00	0.561	3.50	0.191	4.00	0.248	4.00	0.248
Мо	5.00	0.384	7.00	0.773	7.50	0.885	4.00	0.237	6.50	0.655	7.50	0.884
Sb	_	1	3.50	0.180	4.50	0.282	7.50	0.850				
Pb	_	I	_	_	7.00	0.752	I	_				
Cd	8.00	1.000	8.00	1.000	8.00	1.000	8.00	1.000	8.00	1.000	8.00	1.000
Cr	3.50	0.191	7.00	0.773	1.00	0.043	6.00	0.508	4.00	0.245	5.00	0.375
As	8.00	1.000	6.00	0.317	8.00	1.000	8.00	1.000				
Ni	2.50	0.091	7.00	0.772	3.00	0.139	3.50	0.189	4.00	0.243	6.50	0.663
Mn	7.00	0.773	6.00	0.564	3.00	0.139	8.00	1.000	7.00	0.773	5.00	0.372
Zn	3.00	0.149	7.00	0.772	2.00	0.083	7.00	0.773	8.00	1.000	5.00	0.386

Tabella 10. Confronto fra area a maggior impatto e area di controllo (impatto trascurabile) nelle sei campagne di campionamento, per le medie e gli errori standard si fa riferimento alle Tabelle precedenti. La significatività del cromo si riferisce al test a due code. Significatività per test ad una coda (4 campioni vs. 4): U<1.00¹²

¹¹ Tale test è comparabile a quello di Permutazione, ma in più fornisce un valore di p, definito sulla base della tavola dei valori critici di U.

¹² Data la forte influenza dei confondenti si è deciso di considerare comunque il tes U nella sua <u>forma a due code</u>, in particolare considerando la fase ante operam in assenza dell'attività dell'inceneritore; volendo ipotizzare una maggior presenza di analiti nell'area di impatto, viene anche riportato in didascalia il corrispondente valore della statistica test per le analisi ad una coda.

Organoclorurati: profilo tossicologico dei campioni. Contributo dei 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 (per il limite superiore) oppure il valore pari a zero (per il limite inferiore). La tossicità totale al <u>limite superiore</u> viene impiegata per stimare il massimo grado di tossicità di un campione, ipotizzando appunto che tutti gli inquinanti risultati al di sotto della soglia di rilevabilità abbiano in realtà una concentrazione pari alla soglia stessa. La tossicità equivalente al limite superiore viene utilizzata, cautelativamente, per operare confronti rispetto ai limiti di legge. Per questo motivo, nell'analisi del profilo tossicologico dei campioni si è scelto di mostrare le tabelle che elencano i congeneri il cui contributo ai totali TEQ- limite superiore, risulta maggiore del 2% almeno per una delle 6 sessioni di campionamento.

Si osserva una predominanza del DL-PCB 126 con un contributo percentuale che va dal 59 al 74% circa del profilo tossicologico. Tale contributo è dovuto sia all'effettiva presenza del composto nei campioni analizzati, sia al suo fattore di tossicità equivalente che è pari a 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 un contributo importante da parte del 2,3,4,7,8 PeCDF che arriva a costituire anche il 19% del profilo tossicologico, particolarmente nella terza sessione di campionamento.

Area di maggior impatto	I campionamento	II campionamento	III campionamento	IV campionamento	V campionamento	VI campionamento
2,3,7,8 TCDD	4.82	4.32	3.26	3.62	4.60	5.22
1,2,3,7,8 PeCDD	5.91	4.32	3.26	3.62	4.60	5.22
2,3,4,7,8 PeCDF	1.67	13.34	18.79	4.07	1.38	2.19
2,3,4,6,7,8 HxCDF	1.20	0.90	0.88	0.90	1.15	1.31
DL-PCB 126	68.75	62.33	59.87	74.45	71.32	68.07
DL-PCB 169	3.61	2.70	2.44	2.71	3.45	3.92
DL-PCB 118	3.83	2.43	2.07	2.81	3.63	2.82

Tabella 11. Contributo percentuale dei singoli congeneri al totale TEQ-limite superiore nell'area di maggior impatto del PAIP (media delle 4 aziende)

Area di controllo	I campionamento	II campionamento	III campionamento	IV campionamento	V campionamento	VI campionamento
2,3,7,8 TCDD	4.54	4.24	4.31	4.62	4.81	4.59
1,2,3,7,8 PeCDD	4.78	4.24	4.31	6.26	4.81	4.59
2,3,4,7,8 PeCDF	3.77	6.83	17.12	5.25	1.96	2.71
2,3,4,6,7,8 HxCDF	1.11	3.05	1.25	1.20	1.20	1.15
DL-PCB 126	67.91	61.39	58.73	67.35	67.12	70.17
DL-PCB 169	3.37	3.18	3.14	3.32	3.81	3.62
DL-PCB 118	3.80	3.65	2.01	2.73	4.37	2.82

Tabella 12. Contributo percentuale dei singoli congeneri al totale TEQ-limite superiore nell'area di controllo (media dei 4 contributi)

NOTA: i numeri uguali nella tabella sono attribuibili al fatto che l'analita non è stato mai rilevato e quindi gli è stata attribuita la concentrazione corrispondente alla soglia della variabilità strumentale (per questo motivo pur essendo assente, il contributo percentuale dell'analita non è pari a zero). Questo conferma ancora una volta che il profilo tossicologico, pur fondamentale per il confronto con i limiti di legge, non è uno strumento efficace nell'analisi delle piccole variazioni di concentrazione, soprattutto in presenza di molti casi di concentrazioni al di sotto della soglia di rilevabilità.

Valutazione del profilo tossicologico rispetto ai dati EFSA

EFSA¹³ 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 TEQlimite 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. Le tabelle mostrano, per i campionamenti nella provincia di Parma, una composizione dei profili simile a quella delineata da EFSA, con un contributo dei mono orto PCBs al totale TEQ limite inferiore che però non supera mai il 9%.

Contributo %	I campionamento II campionamento		III campionamento		IV campionamento		V campionamento		VI campionamento			
	impatto	controllo	impatto	controllo	impatto	controllo	impatto	controllo	impatto	controllo	impatto	controllo
PCDDs	14.57	12.84	11.94	13.11	9.07	11.90	10.07	14.35	12.77	13.35	14.50	12.74
PCDFs	7.16	9.88	19.11	16.56	25.26	22.77	8.39	11.04	6.82	8.08	8.85	8.94
N.OPCBs	72.85	71.75	65.39	65.03	62.65	62.30	77.53	71.11	75.23	71.41	72.51	74.25
M.OPCBs	5.42	5.53	3.55	5.30	3.03	3.04	4.02	3.49	5.18	7.16	4.15	4.07

Tabella 13. Contributo percentuale delle famiglie dei congeneri al totale TEQ-limite superiore.

Contributo %	I campionamento II campi		II campionamento III campionamento		IV campionamento		V campionamento		VI campionamento			
	impatto	controllo	impatto	controllo	impatto	controllo	impatto	controllo	impatto	controllo	impatto	controllo
PCDDs	3.05	1.67	4.23	1.97	0.06	3.37	0.08	6.07	0	0	0	0
PCDFs	2.21	5.96	18.54	16.13	26.46	22.33	5.09	7.92	0	3.04	2.61	3.30
N.OPCBs	88.26	85.83	73.35	75.98	70.13	71.05	90.26	82.23	93.66	88.00	92.34	91.91
M.OPCBs	6.48	6.54	4.00	5.92	3.34	3.25	4.56	3.78	6.34	8.97	5.058	4.79

Tabella 14. Contributo percentuale delle famiglie dei congeneri al totale TEQ-limite inferiore.

¹³ Scientific report of EFSA. Update of the monitoring of levels of dioxins and PCBs in food and feed, EFSA Journal 2012;10(7):2832.

Organoclorurati: profilo chimico dei campioni

Di seguito vengono analizzate le concentrazioni dei singoli congeneri non aggiustate per fattore di tossicità equivalente. Alle molecole risultate al di sotto della soglia di rilevabilità strumentale viene attribuito un valore di concentrazione pari a zero. I risultati ottenuti confrontado le sei campagne di campionamento relativamente ai singoli congeneri, confermano che in generale le diossine/furani mostrano alcune fluttuazioni temporali a fronte di una concentrazione di PCBs piuttosto stabile. I congeneri per i quali sono state rilevate differenze fra campionamenti sono:

1234678 HpCDD¹⁴ 12346789 OCDD 23478 PeCDF 123478 HxCDF 234678 HxCDF 1234678 HpCDF

12346789 OCDF

La tabella mostra che il rango più alto (indice della presenza dei valori di concentrazione maggiori) interessa sempre uno dei campionamenti ante operam (particolarmente il secondo o il terzo).

	Rango medio		Rango medio		Rango medio		Rango medio		Rango medio		Rango medio		Rango medio
1234678 HpCDD_1	3.63	12346789 OCDD_1	3.38	23478 PeCDF_1	2.81	123478 HxCDF_1	3.06	234678 HxCDF_1	3.06	1234678 HpCDF_1	3.31	12346789 OCDF_1	3.13
1234678 HpCDD_2	5.25	12346789 OCDD_2	5.69	23478 PeCDF_2	4.44	123478 HxCDF_2	4.19	234678 HxCDF_2	4.63	1234678 HpCDF_2	5.31	12346789 OCDF_2	4.63
1234678 HpCDD_3	3.50	12346789 OCDD_3	3.44	23478 PeCDF_3	5.19	123478 HxCDF_3	5.13	234678 HxCDF_3	3.81	1234678 HpCDF_3	4.13	12346789 OCDF_3	3.44
1234678 HpCDD_4	4.00	12346789 OCDD_4	3.25	23478 PeCDF_4	4.06	123478 HxCDF_4	3.25	234678 HxCDF_4	3.38	1234678 HpCDF_4	2.94	12346789 OCDF_4	3.13
1234678 HpCDD_5	2.31	12346789 OCDD_5	2.63	23478 PeCDF_5	2.06	123478 HxCDF_5	2.69	234678 HxCDF_5	3.06	1234678 HpCDF_5	2.50	12346789 OCDF_5	3.56
1234678 HpCDD_6	2.31	12346789 OCDD_6	2.63	23478 PeCDF_6	2.44	123478 HxCDF_6	2.69	234678 HxCDF_6	3.06	1234678 HpCDF_6	2.81	12346789 OCDF_6	3.13

Tabella 15. Rango medio degli analiti distinti per campagna di campionamento (si richiama la definizione di rango: la posizione occupata dalla concentrazione della sostanza nella "graduatoria" dei sei campionamenti)

Nonostante le oscillazioni non è stato rilevato alcun trend in crescita per nessuno dei congeneri analizzati. Separando i campioni prelavati in area di maggior e minore impatto, permangono alcune differenze (ma non trend) per i seguenti congeneri:

Area di <u>maggior impatto</u>: 12346789 OCDD 23478 PeCDF 123478 HxCDF

Area di <u>controllo</u>: 1234678 HpCDD 12346789 OCDD 1234678 HpCDF

Il contributo percentuale al profilo chimico è descritto mediante il grafico in figura. I profili non differiscono particolarmente fra loro tranne per il quinto campionamento (area di controllo). Il diverso contributo percentuale in questo caso è dato dalla presenza di una concentrazione anomala di MO-PCB 123 in un singolo campione. Il MO-PCB

23478 PeCDF: χ²=19.66, p=0.001 (1°camp. n=4, 2°camp. n=6, 3°camp. n=7, 4°camp. n=7, 5°camp. n=1, 6° camp. n=2) 123478 HxCDF: χ²=19.11, p=0.002 (1°camp. n=1, 2°camp. n=4, 3°camp. n=6, 4°camp. n=2, 5°camp. n=0, 6° camp. n=0) 234678 HxCDF: χ²=13.89, p=0.016 (1°camp. n=0, 2°camp. n=4, 3°camp. n=2, 4°camp. n=1, 5°camp. n=0, 6° camp. n=0)

¹⁴ 1234678 HpCDD: χ^2 =19.01, p=0.002 (1°campionamento n=4, 2°camp. n=6, 3°camp. n=4, 4°camp. n=5, 5°camp. n=0, 6° camp. n=0)

 $^{12346789 \}text{ OCDD: } \chi^2 = 24.97, p < 0.001 \text{ (1}^\circ \text{camp. n=2, 2}^\circ \text{camp. n=7, 3}^\circ \text{camp. n=3, 4}^\circ \text{camp. n=2, 5}^\circ \text{camp. n=0, 6}^\circ \text{ camp. n=0)}$

¹²³⁴⁶⁷⁸ HpCDF: x²=20.00, p=0.001 (1°camp. n=3, 2°camp. n=6, 3°camp. n=5, 4°camp. n=1, 5°camp. n=0, 6° camp. n=1)

¹²³⁴⁶⁷⁸⁹ OCDF: χ²=13.56, p=0.019 (1°camp. n=0, 2°camp. n=4, 3°camp. n=1, 4°camp. n=0, 5°camp. n=1, 6° camp. n=0)



123 è caratterizzato da un basso fattore di tossicità equivalente (0.00003) pertanto non ha comportato sostanziali innalzamenti della tossicità complessiva del campione.

Figura 8. Profilo chimico medio nei campioni raccolti in area di maggior impatto e in area di controllo nelle sei campagne di campionamento. Distribuzione percentuale delle diverse molecole

FIENO

Pur trattandosi di matrice vegetale, il fieno utilizzato nell'alimentazione dei bovini da latte delle aziende sorvegliate, viene considerato all'interno della filiera zootecnica.

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 maggiore impatto
- b) Fieno proveniente dalle 4 aziende ubicate in area di controllo

In entrambe le sessioni, il prelievo è stato effettuato all'inizio della stagione (primo taglio di fieno) e ripetuto alla fine della stessa stagione per un totale di 16 campioni di fieno all'anno (anni 2012, 2013, 2014), raggiungendo un totale complessivo di 48 unità campionate. Poiché, a differenza delle altre matrici vegetali, i campi per la coltivazione del fieno non sono stati interessati dalla rotazione annuale, i campioni prelevati in fasi successive sono stati considerati, ai fini statistici, delle "ripetute", pertanto per le analisi sono stati utilizzati dei test per campioni dipendenti.

Purtroppo uno dei campi scelti per il campionamento 2014 è stato riseminato ad agosto. Pertanto lo sfalcio prelevato, seppur tardivo, non è un quarto taglio, bensì un primo. Abbiamo quindi una situazione intermedia in cui le condizioni climatiche di prelievo sono quelle degli sfalci tardivi ma la condizione fisiologica e l'attesa per la crescita della pianta sono quelle caratteristiche di un primo sfalcio. Ciò potrebbe attenuare le già esigue differenze riscontrate nelle analisi precedenti.

Confronto temporale (dati non stratificati per area di provenienza)

Si rammenta che la variazione nelle soglie di rilevabilità degli organo clorurati introdotta alla fine del 2013, ha determinato una perdita di informazione rilevante riguardo le concentrazioni dei PCBs. Non essendo più quantificabili i PCBs, la differenza fra il limite superiore e il limite inferiore dei totali TEQ dei tre raggruppamenti di organo-clorurati (PCDD/Fs+DL-PCBs) è molto alta (con uno scarto di oltre il 90% per tutti i campioni).

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 TEQlimite superiore si collochino fra 0.2 e 0.4 pg TEQ_{WHO98}/g . Di conseguenza le informazioni ottenute dall'analisi di campioni di fieno come questi dovranno essere considerate con la cautela richiesta dal caso.

	Primo camp. (anng	(ante operam) o 2012)	Secondo camp (anno	. (post operam) 2013)	Terzo camp. (anno	(post operam) 2014)
	primo taglio	taglio successivo	primo taglio	taglio successivo	primo taglio	taglio successivo
PCDD/Fs lim. sup. ¹⁵	0.181 ± 0.003	0.198 ± 0.011	0.174 ± 0.002	0.172 ± 0.001	0.199 ± 0.017	0.173 ± 0.001
DL-PCBs lim. sup.	<loq< td=""><td><loq< td=""><td><loq< td=""><td><loq< td=""><td>0.152 ± 0.008</td><td>0.159 ± 0.012</td></loq<></td></loq<></td></loq<></td></loq<>	<loq< td=""><td><loq< td=""><td><loq< td=""><td>0.152 ± 0.008</td><td>0.159 ± 0.012</td></loq<></td></loq<></td></loq<>	<loq< td=""><td><loq< td=""><td>0.152 ± 0.008</td><td>0.159 ± 0.012</td></loq<></td></loq<>	<loq< td=""><td>0.152 ± 0.008</td><td>0.159 ± 0.012</td></loq<>	0.152 ± 0.008	0.159 ± 0.012
PCDD/Fs+DL-PCBs lim. sup.	0.326 ± 0.003	0.342 ± 0.011	0.318 ± 0.002	0.317 ± 0.001	0.351 ± 0.023	0.331 ± 0.012
PCDD/Fs lim. int.	0.099 ± 0.004	0.117 ± 0.012	0.092 ± 0.003	0.089 ± 0.002	0.121 ± 0.021	0.088 ± 0.001
DL-PCBs lim. int.	<loq< td=""><td><loq< td=""><td><loq< td=""><td><loq< td=""><td>0.093 ± 0.015</td><td>0.100 ± 0.019</td></loq<></td></loq<></td></loq<></td></loq<>	<loq< td=""><td><loq< td=""><td><loq< td=""><td>0.093 ± 0.015</td><td>0.100 ± 0.019</td></loq<></td></loq<></td></loq<>	<loq< td=""><td><loq< td=""><td>0.093 ± 0.015</td><td>0.100 ± 0.019</td></loq<></td></loq<>	<loq< td=""><td>0.093 ± 0.015</td><td>0.100 ± 0.019</td></loq<>	0.093 ± 0.015	0.100 ± 0.019
PCDD/Fs+DL-PCBs lim. int.	0.172 ± 0.004	0.189 ± 0.012	0.165 ±0.003	0.161 ± 0.002	0.214 ± 0.031	0.188 ± 0.019
PCDD/Fs lim. inf.	0.018 ± 0.005	0.036 ± 0.014	0.012 ± 0.004	0.006 ± 0.003	0.043 ± 0.024	0.004 ± 0.002
DL-PCBs lim. inf.	<loq< td=""><td><loq< td=""><td><loq< td=""><td><loq< td=""><td>0.033 ± 0.023</td><td>0.040 ± 0.027</td></loq<></td></loq<></td></loq<></td></loq<>	<loq< td=""><td><loq< td=""><td><loq< td=""><td>0.033 ± 0.023</td><td>0.040 ± 0.027</td></loq<></td></loq<></td></loq<>	<loq< td=""><td><loq< td=""><td>0.033 ± 0.023</td><td>0.040 ± 0.027</td></loq<></td></loq<>	<loq< td=""><td>0.033 ± 0.023</td><td>0.040 ± 0.027</td></loq<>	0.033 ± 0.023	0.040 ± 0.027
PCDD/Fs+DL-PCBs lim. inf.	0.018 ± 0.005	0.036 ± 0.014	0.012 ± 0.004	0.006 ± 0.003	0.077 ± 0.040	0.044 ± 0.027
NDL-PCBs lim. sup.	<loq< td=""><td><loq< td=""><td><loq< td=""><td><loq< td=""><td><loq< td=""><td><loq< td=""></loq<></td></loq<></td></loq<></td></loq<></td></loq<></td></loq<>	<loq< td=""><td><loq< td=""><td><loq< td=""><td><loq< td=""><td><loq< td=""></loq<></td></loq<></td></loq<></td></loq<></td></loq<>	<loq< td=""><td><loq< td=""><td><loq< td=""><td><loq< td=""></loq<></td></loq<></td></loq<></td></loq<>	<loq< td=""><td><loq< td=""><td><loq< td=""></loq<></td></loq<></td></loq<>	<loq< td=""><td><loq< td=""></loq<></td></loq<>	<loq< td=""></loq<>
NDL-PCBs lim. int.	<loq< td=""><td><loq< td=""><td><loq< td=""><td><loq< td=""><td><loq< td=""><td><loq< td=""></loq<></td></loq<></td></loq<></td></loq<></td></loq<></td></loq<>	<loq< td=""><td><loq< td=""><td><loq< td=""><td><loq< td=""><td><loq< td=""></loq<></td></loq<></td></loq<></td></loq<></td></loq<>	<loq< td=""><td><loq< td=""><td><loq< td=""><td><loq< td=""></loq<></td></loq<></td></loq<></td></loq<>	<loq< td=""><td><loq< td=""><td><loq< td=""></loq<></td></loq<></td></loq<>	<loq< td=""><td><loq< td=""></loq<></td></loq<>	<loq< td=""></loq<>
NDL-PCBs lim. inf.	<loq< td=""><td><loq< td=""><td><loq< td=""><td><loq< td=""><td><loq< td=""><td><loq< td=""></loq<></td></loq<></td></loq<></td></loq<></td></loq<></td></loq<>	<loq< td=""><td><loq< td=""><td><loq< td=""><td><loq< td=""><td><loq< td=""></loq<></td></loq<></td></loq<></td></loq<></td></loq<>	<loq< td=""><td><loq< td=""><td><loq< td=""><td><loq< td=""></loq<></td></loq<></td></loq<></td></loq<>	<loq< td=""><td><loq< td=""><td><loq< td=""></loq<></td></loq<></td></loq<>	<loq< td=""><td><loq< td=""></loq<></td></loq<>	<loq< td=""></loq<>
Al	34.752 ± 12.306	51.640 ± 18.520	156.250 ± 79.826	64.439 ± 21.417	151.515 ± 104.235	69.425 ± 20.817
V	1.651 ± 0.403	1.449 ± 0.456	2.134 ± 0.337	2.108 ± 0.344	0.360 ± 0.240	0.176 ± 0.052
Fe	98.808 ± 28.015	112.995 ± 34.014	210.62 ± 94.309	128.94 ± 29.892	178.500 ± 104.353	126.775 ± 27.822
Со	0.080 ± 0.016	0.083 ± 0.017	0.160 ± 0.067	0.114 ± 0.020	0.104 ± 0.052	0.077 ± 0.012
Cu	6.503 ± 0.910	6.197 ± 1.098	5.150 ± 0.806	7.019 ± 0.289	3.559 ± 0.334	7.393 ± 0.487
Se	0.113 ± 0.026	0.164 ± 0.026	0.025 ± 0.017	0.116 ± 0.060	0.040 ± 0.014	0.103 ± 0.022
Мо	0.886 ± 0.187	0.687 ± 0.158	1.493 ± 0.301	0.282 ± 0.081	0.737 ± 0.120	0.465 ± 0.078
Sb	0.749 ± 0.731	0.006 ± 0.001	0.010 ± 0.004	0.008 ± 0.002	0.018 ± 0.007	0.011 ± 0.002
TI	0.007 ± 0.002	0.006 ± 0.001	<loq< td=""><td>0.005 ± <0.001</td><td>0.007 ± 0.002</td><td>0.008 ± 0.001</td></loq<>	0.005 ± <0.001	0.007 ± 0.002	0.008 ± 0.001
U	0.006 ± 0.001	0.006 ± 0.001	0.007 ± 0.002	0.005 ± <0.001	0.018 ± 0.003	0.015 ± 0.001
Pb	0.225 ± 0.041	0.319 ± 0.141	0.270 ± 0.093	0.177 ± 0.036	0.256 ± 0.108	0.157 ± 0.026
Cd	0.026 ± 0.003	0.055 ± 0.036	0.036 ± 0.006	0.027 ± 0.003	0.026 ± 0.006	0.029 ± 0.006
Cr	1.447 ± 0.405	1.436 ± 0.410	1.332 ± 0.281	1.442 ± 0.329	0.683 ± 0.316	0.412 ± 0.092
Hg	<loq< td=""><td>1.329 ± 1.324</td><td>0.005 ± <0.001</td><td><loq< td=""><td>0.006 ± 0.001</td><td>0.005 ± 0.000</td></loq<></td></loq<>	1.329 ± 1.324	0.005 ± <0.001	<loq< td=""><td>0.006 ± 0.001</td><td>0.005 ± 0.000</td></loq<>	0.006 ± 0.001	0.005 ± 0.000
As	0.031 ± 0.009	0.097 ± 0.072	0.046 ± 0.027	0.044 ± 0.031	0.047 ± 0.025	0.027 ± 0.007
Ni	1.415 ± 0.236	1.485 ± 0.296	1.149 ± 0.256	1.575 ± 0.226	0.785 ± 0.231	0.948 ± 0.096
Mn	18.269 ± 2.935	22.344 ± 4.629	32.874 ± 6.976	14.905 ± 1.760	22.238 ± 2.017	18.264 ± 1.823
Zn	18.838 ± 2.712	18.171 ± 3.054	18.250 ± 1.373	20.563 ± 1.080	13.199 ± 0.938	21.838 ± 2.261

Tabella 16. 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) e nei due post operam. Dati in forma aggregata.

¹⁵ Per diossine, furani e PCBs i dati sono espressi ng/Kg, mentre i metalli sono espressi in mg/Kg.

	Primo camp.	(ante operam)	Secondo camp	. (post operam)	Terzo camp.	(post operam)
	primo taglio	taglio successivo	primo taglio	taglio successivo	primo taglio	taglio successivo
PCDD/Fs lim. sup.	0.180	0.196	0.173	0.172	0.172	0.170
DL-PCBs lim. sup.	<loq< td=""><td><loq< td=""><td><loq< td=""><td><loq< td=""><td>0.145</td><td>0.145</td></loq<></td></loq<></td></loq<></td></loq<>	<loq< td=""><td><loq< td=""><td><loq< td=""><td>0.145</td><td>0.145</td></loq<></td></loq<></td></loq<>	<loq< td=""><td><loq< td=""><td>0.145</td><td>0.145</td></loq<></td></loq<>	<loq< td=""><td>0.145</td><td>0.145</td></loq<>	0.145	0.145
PCDD/Fs+DL-PCBs lim. sup.	0.324	0.341	0.317	0.316	0.318	0.320
PCDD/Fs lim. int.	0.099	0.115	0.090	0.088	0.094	0.085
DL-PCBs lim. int.	<loq< td=""><td><loq< td=""><td><loq< td=""><td><loq< td=""><td>0.072</td><td>0.072</td></loq<></td></loq<></td></loq<></td></loq<>	<loq< td=""><td><loq< td=""><td><loq< td=""><td>0.072</td><td>0.072</td></loq<></td></loq<></td></loq<>	<loq< td=""><td><loq< td=""><td>0.072</td><td>0.072</td></loq<></td></loq<>	<loq< td=""><td>0.072</td><td>0.072</td></loq<>	0.072	0.072
PCDD/Fs+DL-PCBs lim. int.	0.171	0.187	0.163	0.160	0.168	0.165
PCDD/Fs lim. inf.	0.015	0.034	0.008	0.004	0.013	0.000
DL-PCBs lim. inf.	<loq< td=""><td><loq< td=""><td><loq< td=""><td><loq< td=""><td>0.000</td><td>0.000</td></loq<></td></loq<></td></loq<></td></loq<>	<loq< td=""><td><loq< td=""><td><loq< td=""><td>0.000</td><td>0.000</td></loq<></td></loq<></td></loq<>	<loq< td=""><td><loq< td=""><td>0.000</td><td>0.000</td></loq<></td></loq<>	<loq< td=""><td>0.000</td><td>0.000</td></loq<>	0.000	0.000
PCDD/Fs+DL-PCBs lim. inf.	0.015	0.034	0.008	0.004	0.016	0.010
NDL-PCBs lim. sup.	<loq< td=""><td><loq< td=""><td><loq< td=""><td><loq< td=""><td><loq< td=""><td><loq< td=""></loq<></td></loq<></td></loq<></td></loq<></td></loq<></td></loq<>	<loq< td=""><td><loq< td=""><td><loq< td=""><td><loq< td=""><td><loq< td=""></loq<></td></loq<></td></loq<></td></loq<></td></loq<>	<loq< td=""><td><loq< td=""><td><loq< td=""><td><loq< td=""></loq<></td></loq<></td></loq<></td></loq<>	<loq< td=""><td><loq< td=""><td><loq< td=""></loq<></td></loq<></td></loq<>	<loq< td=""><td><loq< td=""></loq<></td></loq<>	<loq< td=""></loq<>
NDL-PCBs lim. int.	<loq< td=""><td><loq< td=""><td><loq< td=""><td><loq< td=""><td><loq< td=""><td><loq< td=""></loq<></td></loq<></td></loq<></td></loq<></td></loq<></td></loq<>	<loq< td=""><td><loq< td=""><td><loq< td=""><td><loq< td=""><td><loq< td=""></loq<></td></loq<></td></loq<></td></loq<></td></loq<>	<loq< td=""><td><loq< td=""><td><loq< td=""><td><loq< td=""></loq<></td></loq<></td></loq<></td></loq<>	<loq< td=""><td><loq< td=""><td><loq< td=""></loq<></td></loq<></td></loq<>	<loq< td=""><td><loq< td=""></loq<></td></loq<>	<loq< td=""></loq<>
NDL-PCBs lim. inf.	<loq< td=""><td><loq< td=""><td><loq< td=""><td><loq< td=""><td><loq< td=""><td><loq< td=""></loq<></td></loq<></td></loq<></td></loq<></td></loq<></td></loq<>	<loq< td=""><td><loq< td=""><td><loq< td=""><td><loq< td=""><td><loq< td=""></loq<></td></loq<></td></loq<></td></loq<></td></loq<>	<loq< td=""><td><loq< td=""><td><loq< td=""><td><loq< td=""></loq<></td></loq<></td></loq<></td></loq<>	<loq< td=""><td><loq< td=""><td><loq< td=""></loq<></td></loq<></td></loq<>	<loq< td=""><td><loq< td=""></loq<></td></loq<>	<loq< td=""></loq<>
Al	20.579	28.815	75.600	51.350	50.150	67.850
V	1.850	1.122	1.695	1.875	0.125	0.164
Fe	64.470	90.315	110.100	116.300	70.700	113.150
Со	0.066	0.075	0.083	0.105	0.050	0.082
Cu	6.252	7.450	4.655	6.685	3.460	7.285
Se	0.097	0.157	0.005	0.082	0.031	0.083
Мо	0.753	0.445	1.240	0.252	0.676	0.414
Sb	0.015	0.005	0.005	0.006	0.013	0.011
ті	0.005	0.005	<loq< td=""><td>0.005</td><td>0.005</td><td>0.006</td></loq<>	0.005	0.005	0.006
U	0.005	0.005	0.005	0.005	0.015	0.015
Pb	0.208	0.106	0.185	0.155	0.152	0.160
Cd	0.028	0.020	0.034	0.027	0.030	0.029
Cr	1.345	1.289	1.038	1.270	0.400	0.391
Hg	<loq< td=""><td>0.005</td><td>0.005</td><td><loq< td=""><td>0.005</td><td>0.005</td></loq<></td></loq<>	0.005	0.005	<loq< td=""><td>0.005</td><td>0.005</td></loq<>	0.005	0.005
As	0.024	0.022	0.018	0.011	0.024	0.023
Ni	1.350	1.415	0.961	1.575	0.546	0.950
Mn	17.800	26.000	26.545	14.900	21.100	18.600
Zn	18.950	22.100	17.300	20.650	12.850	21.600

Tabella 17. Mediane dei campionamenti. Dati in forma aggregata.

I dati raccolti finora confermano una sostanziale omogeneità fra primo sfalcio e sfalcio tardivo, ad eccezione di poche variazioni nella concentrazione dei metalli, compatibili con il quadro generale osservato sul territorio. Una volta confrontati fra loro gli sfalci prelevati nella stessa campagna di campionamento (Tabella 18), si è proceduto a ricercare eventuali differenze entro i tre primi sfalci ed entro gli sfalci tardivi cioè mantenendo separati i prelievi "primaverili" da quelli di fine stagione (Tabella 19). Il test di Friedman evidenzia differenze di concentrazione in vari analiti, sia per i primi sfalci che per gli sfalci tardivi (si veda la tabella) tuttavia gli unici trend in crescita sono relativi all'uranio e all'antimonio.

	Primo camp. 1°taglio vs. ta	(ante operam) glio successivo	Secondo camp. 1°taglio vs. tag	(post operam) lio successivo	Terzo camp. (1°taglio vs. tag	post operam) glio successivo
	Z	р	Z	р	Z	р
PCDD/Fs lim. sup.	-1.12	0.263	-1.68	0.093	-1.36	0.173
DL-PCBs lim. sup.	_	_	_	_	0.00	1.000
PCDD/Fs+DL-PCBs lim. sup.	-1.12	0.263	-1.68	0.093	-0.68	0.499
PCDD/Fs lim. int.	-0.98	0.327	-1.68	0.093	-1.57	0.116
DL-PCBs lim. int.	_	_	_	_	0.00	1.000
PCDD/Fs+DL-PCBs lim. int.	-0.98	0.327	-1.68	0.093	-0.85	0.398
PCDD/Fs lim. inf.	-0.98	0.327	-1.54	0.123	-1.78	0.075
DL-PCBs lim. inf.	_	_	_	_	0.00	1.000
PCDD/Fs+DL-PCBs lim. inf.	-0.98	0.327	-1.54	0.123	-1.01	0.310
NDL-PCBs lim. sup	_	_	_	_	_	_
NDL-PCBs lim. int	_	_	_	_	_	_
NDL-PCBs lim. inf	_	_	_	_	_	_
Al	-0.98	0.327	-0.70	0.484	-0.98	0.327
V	-0.56	0.575	-0.28	0.779	-1.12	0.263
Fe	-1.12	0.263	0.00	1.000	-1.40	0.161
Со	-0.28	0.779	-0.28	0.779	-1.40	0.161
Cu	-0.28	0.779	-1.82	0.069	-2.52	0.012
Se	-0.84	0.401	-1.57	0.116	-2.52	0.012
Мо	-0.84	0.401	-2.52	0.012	-1.40	0.161
Sb	-1.78	0.075	-0.14	0.893	-1.27	0.204
TI	0.00	1.000	_	_	-0.67	0.500
U	-0.18	0.854	-0.45	0.655	-0.11	0.916
Pb	0.00	1.000	-0.42	0.674	-0.676	0.499
Cd	-0.70	0.484	-1.18	0.237	-0.28	0.779
Cr	0.00	1.000	-0.84	0.401	-0.14	0.889
Hg	_	_	_	_	-0.74	0.461
As	0.00	1.000	-0.11	0.917	-0.56	0.575
Ni	-0.42	0.674	-1.54	0.123	-1.12	0.263
Mn	-0.98	0.327	-2.521	0.012	-1.68	0.093
Zn	0.00	1.000	-1.36	0.173	-2.52	0.012

Tabella 18. Differenze fra primo taglio e taglio successivo per l'anno 2012 (ante operam), 2013 e 2014 (post operam). Dati in forma aggregata.

	Conf	ronto fra i primi	i sfalci della sta	gione	Confronto fra sfalci tardivi				
		(tre campi	onamenti)			(tre camp	ionamenti)		
	Test di F	riedman	Test	di Page	Test di F	riedman	Test d	i Page	
	χ²	р	L	p ¹⁶	χ²	р	L	р	
PCDD/Fs lim. sup. (ng/Kg)	3.94	0.140	89	ns	0.06	0.968	92	ns	
DL-PCBs lim. sup. (ng/Kg)	_	_	_		_	_			
PCDD/Fs+DL-PCBs lim. sup. (ng/Kg)	4.75	0.093	89	ns	0.25	0.882	94.5	ns	
PCDD/Fs lim. int. (ng/Kg)	1.75	0.417	91	ns	3.68	0.159	92	ns	
DL-PCBs lim. int. (ng/Kg)	_	_	_		_	_			
PCDD/Fs+DL-PCBs lim. int. (ng/Kg)	1.00	0.607	94	ns	0.75	0.687	96.5	ns	
PCDD/Fs lim. inf. (ng/Kg)	0.25	0.882	94	ns	1.23	0.540	92	ns	
DL-PCBs lim. inf. (ng/Kg)	_	_	_		_	_			
PCDD/Fs+DL-PCBs lim. inf. (ng/Kg)	0.25	0.882	97	ns	0.48	0.786	96.5	ns	
NDL-PCBs lim. sup (ng/Kg)	_	_	_	_	_	_	_	_	
NDL-PCBs lim. int (ng/Kg)	_	_	_	_	_	_	_	_	
NDL-PCBs lim. inf (ng/Kg)	_	_	_	_	_	_	_	_	
Al (mg/Kg)	2.25	0.325	99	ns	0.25	0.882	95	ns	
V (mg/Kg)	5.25	0.072	90	ns	9.00	0.011	90	ns	
Fe (mg/Kg)	1.75	0.417	95	ns	1.75	0.417	95	ns	
Co (mg/Kg)	2.25	0.325	93	ns	3.00	0.223	96	ns	
Cu (mg/Kg)	3.25	0.197	89	ns	0.00	1.000	96	ns	
Se (mg/Kg)	7.75	0.021	89	ns	5.25	0.072	90	ns	
Mo (mg/Kg)	9.25	0.010	95	ns	7.00	0.030	94	ns	
Sb (mg/Kg)	1.85	0.396	93.5	ns	8.88	0.012	106.5	<0.01	
Tl (mg/Kg)	_	_	_	_	2.94	0.230	98.5	ns	
U (mg/Kg)	10.89	0.004	106.5	<0.01	14.89	0.001	106.5	<0.01	
Pb (mg/Kg)	0.25	0.882	95	ns	0.194	0.908	<99	ns	
Cd (mg/Kg)	3.68	0.159	99	ns	2.00	0.368	101.5	ns	
Cr (mg/Kg)	2.25	0.325	93	ns	7.75	0.021	89	ns	
Hg (mg/Kg)	_	_	_	_	_	_	_	ns	
As (mg/Kg)	1.75	0.417	95	ns	0.58	0.748	94.5	ns	
Ni (mg/Kg)	7.75	0.021	85	ns	4.75	0.093	88	ns	
Mn (mg/Kg)	4.75	0.093	95	ns	1.75	0.417	91	ns	
Zn (mg/Kg)	4.75	0.093	89	ns	1.75	0.417	97	ns	

Tabella 19. Differenze entro i primi sfalci ed entro sfalci successivi (2012, 2013, 2014). Risultati del test di Friedman (confronto di n campioni dipendenti- χ² e p) e del test di Page (per il trend- L e p). Dati aggregati.

Ad ulteriore approfondimento della situazione descritta sono state calcolate le medie dei valori ottenuti dai 2 prelievi eseguiti in periodo ante operam e dei 4 prelievi post operam. Il confronto fra dati appaiati ante operam vs. post operam ha mostrato una maggior concentrazione di selenio nell'ante operam (Z=-2.240 p=0.025) e una maggior concentrazione di uranio nel post operam (Z=-2.524 p=0.012), senza nessuna ulteriore conferma per l'antimonio. (dati non presentati in forma tabellare, ma mediante diagrammi Box and Whiskers, Figure 9 e 10).

 $^{^{16}}$ Per 8 casi e 3 ripetute (trattamenti) il test è significativo per L>=104 (p<0.05) L>=106 (p<0.01) L>=109 (p<0.001)



Figura 9. Distribuzione dei valori per l'analita maggiormente concentrato in fase ante operam (selenio)



Figura 10. Distribuzione dei valori per l'analita maggiormente concentrato in fase post operam (uranio)

Confronto temporale (dati stratificati per area di provenienza)

Nelle tabelle successive si riportano i valori di media±es (Tabella 20, 24) e mediana (Tabella 21, 25). Come per l'elaborazione precedente, si è provveduto ad eseguire, il confronto fra primo sfalcio e sfalcio successivo (entro la stessa campagna di campionamento) stratificando in funzione dell'area di provenienza (area a maggior impatto-Tabella 22 e area di controllo-Tabella 26). Successivamente sono state investigate le differenze entro i tre campionamenti di primo sfalcio ed entro i tre di sfalcio tardivo separatamente (Tabella 23, 27).

I confronti fra dati espressi in forma stratificata perdono gran parte delle significatività osservate precedentemente, sia per quanto riguarda le oscillazioni a livello generale, che per quanto riguarda i trend.

	Primo campionamo	ento (ante operam)	Secondo campionan	nento (post operam)	Terzo campioname	nto (post operam)
	primo taglio	taglio successivo	primo taglio	taglio successivo	primo taglio	taglio successivo
PCDD/Fs lim. sup.	0.188 ± 0.004	0.183 ± 0.013	0.173 ± 0.001	0.171 ± 0.001	0.173 ± 0.002	0.174 ± 0.002
DL-PCBs lim. sup.	<loq< td=""><td><loq< td=""><td><loq< td=""><td><loq< td=""><td>0.145 ± 0.001</td><td>0.169 ± 0.025</td></loq<></td></loq<></td></loq<></td></loq<>	<loq< td=""><td><loq< td=""><td><loq< td=""><td>0.145 ± 0.001</td><td>0.169 ± 0.025</td></loq<></td></loq<></td></loq<>	<loq< td=""><td><loq< td=""><td>0.145 ± 0.001</td><td>0.169 ± 0.025</td></loq<></td></loq<>	<loq< td=""><td>0.145 ± 0.001</td><td>0.169 ± 0.025</td></loq<>	0.145 ± 0.001	0.169 ± 0.025
PCDD/Fs+DL-PCBs lim. sup.	0.333 ± 0.004	0.328 ± 0.013	0.318 ± 0.001	0.316 ± 0.001	0.318 ± 0.002	0.343 ± 0.024
PCDD/Fs lim. int.	0.108 ± 0.005	0.100 ± 0.015	0.092 ± 0.003	0.087 ± 0.001	0.090 ± 0.003	0.089 ± 0.002
DL-PCBs lim. int.	<loq< td=""><td><loq< td=""><td><loq< td=""><td><loq< td=""><td>0.086 ± 0.013</td><td>0.110 ± 0.038</td></loq<></td></loq<></td></loq<></td></loq<>	<loq< td=""><td><loq< td=""><td><loq< td=""><td>0.086 ± 0.013</td><td>0.110 ± 0.038</td></loq<></td></loq<></td></loq<>	<loq< td=""><td><loq< td=""><td>0.086 ± 0.013</td><td>0.110 ± 0.038</td></loq<></td></loq<>	<loq< td=""><td>0.086 ± 0.013</td><td>0.110 ± 0.038</td></loq<>	0.086 ± 0.013	0.110 ± 0.038
PCDD/Fs+DL-PCBs lim. int.	0.181 ± 0.005	0.173 ± 0.015	0.164 ± 0.003	0.159 ± 0.001	0.175 ± 0.012	0.199 ± 0.036
PCDD/Fs lim. Inf.	0.029 ± 0.006	0.017 ± 0.017	0.011 ± 0.005	0.002 ± 0.002	0.007 ± 0.004	0.005 ± 0.003
DL-PCBs lim. inf.	<loq< td=""><td><loq< td=""><td><loq< td=""><td><loq< td=""><td>0.026 ± 0.026</td><td>0.051 ± 0.051</td></loq<></td></loq<></td></loq<></td></loq<>	<loq< td=""><td><loq< td=""><td><loq< td=""><td>0.026 ± 0.026</td><td>0.051 ± 0.051</td></loq<></td></loq<></td></loq<>	<loq< td=""><td><loq< td=""><td>0.026 ± 0.026</td><td>0.051 ± 0.051</td></loq<></td></loq<>	<loq< td=""><td>0.026 ± 0.026</td><td>0.051 ± 0.051</td></loq<>	0.026 ± 0.026	0.051 ± 0.051
PCDD/Fs+DL-PCBs lim. inf.	0.029 ± 0.006	0.017 ± 0.017	0.011 ± 0.005	0.002 ± 0.002	0.032 ± 0.024	0.056 ± 0.049
NDL-PCBs lim. sup	<loq< td=""><td><loq< td=""><td><loq< td=""><td><loq< td=""><td><loq< td=""><td><loq< td=""></loq<></td></loq<></td></loq<></td></loq<></td></loq<></td></loq<>	<loq< td=""><td><loq< td=""><td><loq< td=""><td><loq< td=""><td><loq< td=""></loq<></td></loq<></td></loq<></td></loq<></td></loq<>	<loq< td=""><td><loq< td=""><td><loq< td=""><td><loq< td=""></loq<></td></loq<></td></loq<></td></loq<>	<loq< td=""><td><loq< td=""><td><loq< td=""></loq<></td></loq<></td></loq<>	<loq< td=""><td><loq< td=""></loq<></td></loq<>	<loq< td=""></loq<>
NDL-PCBs lim. int	<loq< td=""><td><loq< td=""><td><loq< td=""><td><loq< td=""><td><lod< td=""><td><loq< td=""></loq<></td></lod<></td></loq<></td></loq<></td></loq<></td></loq<>	<loq< td=""><td><loq< td=""><td><loq< td=""><td><lod< td=""><td><loq< td=""></loq<></td></lod<></td></loq<></td></loq<></td></loq<>	<loq< td=""><td><loq< td=""><td><lod< td=""><td><loq< td=""></loq<></td></lod<></td></loq<></td></loq<>	<loq< td=""><td><lod< td=""><td><loq< td=""></loq<></td></lod<></td></loq<>	<lod< td=""><td><loq< td=""></loq<></td></lod<>	<loq< td=""></loq<>
NDL-PCBs lim. inf	<loq< td=""><td><loq< td=""><td><loq< td=""><td><loq< td=""><td><loq< td=""><td><loq< td=""></loq<></td></loq<></td></loq<></td></loq<></td></loq<></td></loq<>	<loq< td=""><td><loq< td=""><td><loq< td=""><td><loq< td=""><td><loq< td=""></loq<></td></loq<></td></loq<></td></loq<></td></loq<>	<loq< td=""><td><loq< td=""><td><loq< td=""><td><loq< td=""></loq<></td></loq<></td></loq<></td></loq<>	<loq< td=""><td><loq< td=""><td><loq< td=""></loq<></td></loq<></td></loq<>	<loq< td=""><td><loq< td=""></loq<></td></loq<>	<loq< td=""></loq<>
Al	33.060 ± 19.668	55.948 ± 34.501	218.000 ± 161.063	67.950 ± 41.702	70.500 ± 17.741	96.250 ± 36.377
V	0.828 ± 0.435	1.138 ± 0.625	2.330 ± 0.634	1.806 ± 0.512	0.172 ± 0.042	0.247 ± 0.090
Fe	90.900 ± 47.407	130.140 ± 58.959	284.850 ± 190.357	129.050 ± 64.137	97.950 ± 19.656	173.875 ± 41.671
Со	0.076 ± 0.027	0.080 ± 0.033	0.224 ± 0.131	0.107 ± 0.041	0.069 ± 0.018	0.101 ± 0.012
Cu	6.259 ± 1.293	5.264 ± 1.804	5.035 ± 1.298	6.980 ± 0.431	3.500 ± 0.144	8.590 ± 0.316
Se	0.113 ± 0.037	0.162 ± 0.028	<loq< td=""><td>0.153 ± 0.123</td><td>0.029 ± 0.007</td><td>0.093 ± 0.022</td></loq<>	0.153 ± 0.123	0.029 ± 0.007	0.093 ± 0.022
Мо	0.969 ± 0.295	1.019 ± 0.203	1.955 ± 0.515	0.307 ± 0.137	0.693 ± 0.156	0.417 ± 0.065
Sb	1.482 ± 1.461	0.007 ± 0.002	0.013 ± 0.008	0.010 ± 0.003	0.025 ± 0.012	0.016 ± 0.002
TI	<loq< td=""><td>0.007 ± 0.001</td><td><loq< td=""><td>0.005 ± 0.0003</td><td><loq< td=""><td>0.010 ± 0.002</td></loq<></td></loq<></td></loq<>	0.007 ± 0.001	<loq< td=""><td>0.005 ± 0.0003</td><td><loq< td=""><td>0.010 ± 0.002</td></loq<></td></loq<>	0.005 ± 0.0003	<loq< td=""><td>0.010 ± 0.002</td></loq<>	0.010 ± 0.002
U	0.006 ± 0.001	0.006 ± 0.001	0.010 ± 0.005	0.006 ± 0.001	0.015 ± 0.001	0.017 ± 0.001
Pb	0.232 ± 0.059	0.308 ±0.194	0.349 ± 0.184	0.183 ± 0.076	0.179 ± 0.022	0.157 ± 0.056
Cd	0.029 ± 0.002	0.091 ± 0.071	0.034 ± 0.008	0.029 ± 0.006	0.028 ± 0.008	0.037 ± 0.009
Cr	0.660 ± 0.348	1.320 ± 0.536	1.514 ± 0.0533	1.069 ± 0.327	0.524 ± 0.074	0.498 ± 0.173
Hg	<loq< td=""><td>2.654 ± 2.649</td><td>0.006 ± 0.001</td><td><loq< td=""><td>0.005 ± 0.000</td><td>0.006 ± 0.001</td></loq<></td></loq<>	2.654 ± 2.649	0.006 ± 0.001	<loq< td=""><td>0.005 ± 0.000</td><td>0.006 ± 0.001</td></loq<>	0.005 ± 0.000	0.006 ± 0.001
As	0.031 ± 0.014	0.171 ± 0.143	0.065 ± 0.056	0.069 ± 0.064	0.029 ± 0.005	0.038 ± 0.011
Ni	0.941 ± 0.221	1.230 ± 0.459	1.320 ± 0.514	1.273 ± 0.291	0.511 ± 0.070	1.146 ± 0.103
Mn	19.387 ± 3.221	24.239 ± 8.663	40.275 ± 13.487	13.888 ± 3.613	23.900 ± 1.971	19.975 ± 0.947
7n	17 575 + 3 414	16 649 + 5 561	18 925 + 2 498	21 800 + 1 952	12.850 + 0.247	23 825 + 1 556

Area di maggior impatto

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 nella prima campagna di campionamento di fieno (fase ante-operam) e nelle due campagne post operam. Campioni prelevati in area di maggior impatto.

	Primo camp. (ante operam)		Secondo camp. (post operam)		Terzo camp. (post operam)	
	primo taglio	taglio successivo	primo taglio	taglio successivo	primo taglio	taglio successivo
PCDD/Fs lim. sup.	0.186	0.170	0.173	0.170	0.170	0.173
DL-PCBs lim. sup.	<loq< td=""><td><loq< td=""><td><loq< td=""><td><loq< td=""><td>0.145</td><td>0.145</td></loq<></td></loq<></td></loq<></td></loq<>	<loq< td=""><td><loq< td=""><td><loq< td=""><td>0.145</td><td>0.145</td></loq<></td></loq<></td></loq<>	<loq< td=""><td><loq< td=""><td>0.145</td><td>0.145</td></loq<></td></loq<>	<loq< td=""><td>0.145</td><td>0.145</td></loq<>	0.145	0.145
PCDD/Fs+DL-PCBs lim. sup.	0.331	0.315	0.317	0.315	0.316	0.321
PCDD/Fs lim. int.	0.105	0.085	0.090	0.085	0.088	0.089
DL-PCBs lim. int.	<loq< td=""><td><loq< td=""><td><loq< td=""><td><loq< td=""><td>0.072</td><td>0.072</td></loq<></td></loq<></td></loq<></td></loq<>	<loq< td=""><td><loq< td=""><td><loq< td=""><td>0.072</td><td>0.072</td></loq<></td></loq<></td></loq<>	<loq< td=""><td><loq< td=""><td>0.072</td><td>0.072</td></loq<></td></loq<>	<loq< td=""><td>0.072</td><td>0.072</td></loq<>	0.072	0.072
PCDD/Fs+DL-PCBs lim. int.	0.177	0.157	0.163	0.158	0.166	0.166
PCDD/Fs lim. inf.	0.026	0.000	0.008	0.000	0.007	0.005
DL-PCBs lim. inf.	<loq< td=""><td><loq< td=""><td><loq< td=""><td><loq< td=""><td>0.000</td><td>0.000</td></loq<></td></loq<></td></loq<></td></loq<>	<loq< td=""><td><loq< td=""><td><loq< td=""><td>0.000</td><td>0.000</td></loq<></td></loq<></td></loq<>	<loq< td=""><td><loq< td=""><td>0.000</td><td>0.000</td></loq<></td></loq<>	<loq< td=""><td>0.000</td><td>0.000</td></loq<>	0.000	0.000
PCDD/Fs+DL-PCBs lim. inf.	0.026	0.000	0.008	0.000	0.013	0.011
NDL-PCBs lim. sup.	<loq< td=""><td><loq< td=""><td><loq< td=""><td><loq< td=""><td><loq< td=""><td><loq< td=""></loq<></td></loq<></td></loq<></td></loq<></td></loq<></td></loq<>	<loq< td=""><td><loq< td=""><td><loq< td=""><td><loq< td=""><td><loq< td=""></loq<></td></loq<></td></loq<></td></loq<></td></loq<>	<loq< td=""><td><loq< td=""><td><loq< td=""><td><loq< td=""></loq<></td></loq<></td></loq<></td></loq<>	<loq< td=""><td><loq< td=""><td><loq< td=""></loq<></td></loq<></td></loq<>	<loq< td=""><td><loq< td=""></loq<></td></loq<>	<loq< td=""></loq<>
NDL-PCBs lim. int.	<loq< td=""><td><loq< td=""><td><loq< td=""><td><loq< td=""><td><loq< td=""><td><loq< td=""></loq<></td></loq<></td></loq<></td></loq<></td></loq<></td></loq<>	<loq< td=""><td><loq< td=""><td><loq< td=""><td><loq< td=""><td><loq< td=""></loq<></td></loq<></td></loq<></td></loq<></td></loq<>	<loq< td=""><td><loq< td=""><td><loq< td=""><td><loq< td=""></loq<></td></loq<></td></loq<></td></loq<>	<loq< td=""><td><loq< td=""><td><loq< td=""></loq<></td></loq<></td></loq<>	<loq< td=""><td><loq< td=""></loq<></td></loq<>	<loq< td=""></loq<>
NDL-PCBs lim. inf.	<loq< td=""><td><loq< td=""><td><loq< td=""><td><loq< td=""><td><loq< td=""><td><loq< td=""></loq<></td></loq<></td></loq<></td></loq<></td></loq<></td></loq<>	<loq< td=""><td><loq< td=""><td><loq< td=""><td><loq< td=""><td><loq< td=""></loq<></td></loq<></td></loq<></td></loq<></td></loq<>	<loq< td=""><td><loq< td=""><td><loq< td=""><td><loq< td=""></loq<></td></loq<></td></loq<></td></loq<>	<loq< td=""><td><loq< td=""><td><loq< td=""></loq<></td></loq<></td></loq<>	<loq< td=""><td><loq< td=""></loq<></td></loq<>	<loq< td=""></loq<>
AI	17.265	32.500	77.750	33.250	58.500	89.800
V	0.502	0.873	1.960	1.555	0.143	0.231
Fe	52.790	96.080	117.550	77.600	87.450	180.300
Со	0.057	0.069	0.106	0.071	0.052	0.100
Cu	5.868	6.250	4.455	6.985	3.460	8.590
Se	0.101	0.157	<loq< td=""><td>0.045</td><td>0.031</td><td>0.083</td></loq<>	0.045	0.031	0.083
Мо	0.953	1.190	1.630	0.252	0.674	0.414
Sb	0.029	0.005	0.005	0.008	0.015	0.015
ТІ	<loq< td=""><td>0.006</td><td><loq< td=""><td>0.005</td><td><loq< td=""><td>0.011</td></loq<></td></loq<></td></loq<>	0.006	<loq< td=""><td>0.005</td><td><loq< td=""><td>0.011</td></loq<></td></loq<>	0.005	<loq< td=""><td>0.011</td></loq<>	0.011
U	0.005	0.005	0.005	0.005	0.015	0.017
Pb	0.208	0.142	0.191	0.134	0.171	0.206
Cd	0.029	0.024	0.034	0.030	0.032	0.037
Cr	0.381	1.289	1.151	0.948	0.548	0.432
Hg	<loq< td=""><td>0.005</td><td>0.005</td><td><loq< td=""><td>0.005</td><td>0.005</td></loq<></td></loq<>	0.005	0.005	<loq< td=""><td>0.005</td><td>0.005</td></loq<>	0.005	0.005
As	0.021	0.041	0.012	0.005	0.026	0.039
Ni	0.865	1.390	0.961	1.189	0.460	1.130
Mn	18.824	28.225	28.950	11.850	24.200	19.450
Zn	16.850	21.415	18.950	21.850	12.850	22.800

Tabella 21. Mediane dei campionamenti. Area di maggior impatto
	Primo camp.	(ante operam)	Secondo cam	p. (post operam)	Terzo camp.	(post operam)
	Z		Z		Z	p
PCDD/Fs lim. sup.	-0.37	0.715	-1.60	0.109	0.00	1.000
DL-PCBs lim. sup.					-0.45	0.655
PCDD/Fs+DL-PCBs lim. sup.	-0.37	0.715	-1.83	0.068	-0.73	0.465
PCDD/Fs lim. int.	-0.73	0.465	-1.83	0.068	0.00	1.000
DL-PCBs lim. int.	_	_	_	_	-0.45	0.655
PCDD/Fs+DL-PCBs lim. int.	-0.73	0.465	-1.83	0.068	-0.37	0.715
PCDD/Fs lim. inf.	-0.73	0.465	-1.83	0.068	-0.54	0.593
DL-PCBs lim. Inf.	_	_	_	_	0.45	0.655
PCDD/Fs+DL-PCBs lim. inf.	-0.73	0.465	-1.83	0.068	-0.37	0.715
NDL-PCBs lim. sup	_	_	_	_	_	_
NDL-PCBs lim. int	_	_	_			_
NDL-PCBs lim. inf	_	_	_	_	_	_
Al	-0.73	0.465	0.00	1.000	-1.10	0.273
V	-1.10	0.273	-0.73	0.465	-1.46	0.144
Fe	-1.10	0.273	0.00	1.000	-1.83	0.068
Со	0	1	-0.73	0.465	-1.83	0.068
Cu	-0.73	0.465	-1.46	0.144	-1.83	0.068
Se	-0.73	0.465	_	_	-1.83	0.068
Мо	-0.37	0.715	-1.83	0.068	-1.46	0.144
Sb	-1.07	0.285	-0.45	0.655	-0.37	0.715
TI	_	_	_	_	_	_
U	-1.00	0.317	-0.45	0.655	-1.07	0.285
Pb	0.00	1.000	-0.37	0.715	-0.37	0.715
Cd	0	1	-0.73	0.465	-0.73	0.465
Cr	-1.46	0.144	-0.73	0.465	-0.37	0.715
Hg	_	_	_	_	-0.45	0.655
As	-0.74	0.461	-0.45	0.655	-1.10	0.273
Ni	-0.73	0.465	-0.37	0.715	-1.83	0.068
Mn	-0.73	0.465	-1.83	0.068	-1.46	0.144
Zn	0	1	-1.07	0.285	-1.83	0.068

Tabella 22. Differenze fra primo taglio e taglio successivo per l'anno 2012 (ante operam), 2013 e 2014 (post operam). Area di maggior impatto.

	Confronto fra i primi sfalci della stagione					Confronto fra sfalci tardivi				
		(tre campi	onamenti)			(tre camp	ionamenti)			
	lest di l	riedman	lest	di Page	lest di	Friedman	lest d	i Page		
	<u>X</u> ²	р	L	p	χ ²	р	L	р		
PCDD/Fs lim. sup. (ng/Kg)	6.00	0.050	41	n.s.	1.73	0.420	49	n.s.		
DL-PCBs lim. sup. (ng/Kg)	_	_	_	-	_	_	_	_		
PCDD/Fs+DL-PCBs lim. sup. (ng/Kg)	6.50	0.039	41	n.s.	2.00	0.368	50.5	n.s.		
PCDD/Fs lim. int. (ng/Kg)	3.50	0.174	43	n.s.	0.40	0.819	49	n.s.		
DL-PCBs lim. int. (ng/Kg)	_	_	_	_	_	_	_	_		
PCDD/Fs+DL-PCBs lim. int. (ng/Kg)	2.00	0.368	46	n.s.	2.00	0.368	50.5	n.s.		
PCDD/Fs lim. inf. (ng/Kg)	3.50	0.174	43	n.s.	0.18	0.913	49	n.s.		
DL-PCBs lim. inf. (ng/Kg)	_	_	_		_	_				
PCDD/Fs+DL-PCBs lim. inf. (ng/Kg)	2.00	0.368	46	n.s.	1.00	0.607	50.5	n.s.		
NDL-PCBs lim. sup (ng/Kg)	_	_	_	_	_	_	_	_		
NDL-PCBs lim. int (ng/Kg)	_	_	_	_	_	_	_	_		
NDL-PCBs lim. inf (ng/Kg)	_	_	_	_	_	_	_	_		
Al (mg/Kg)	1.50	0.472	51	n.s.	0.50	0.779	50	n.s.		
V (mg/Kg)	6.50	0.039	46	n.s.	3.50	0.174	47	n.s.		
Fe (mg/Kg)	0.50	0.779	49	n.s.	0.50	0.779	50	n.s.		
Co (mg/Kg)	3.50	0.174	47	n.s.	0.50	0.779	50	n.s.		
Cu (mg/Kg)	0.50	0.779	46	n.s.	1.50	0.472	51	n.s.		
Se (mg/Kg)	_	_	_	_	3.50	0.174	44	n.s.		
Mo (mg/Kg)	6.50	0.039	46	n.s.	6.50	0.039	43	n.s.		
Sb (mg/Kg)	0.93	0.627	48.5	n.s.	4.13	0.127	53.5	n.s.		
TI (mg/Kg)	_	_	_	_	1.86	0.395	49	n.s.		
U (mg/Kg)	4.00	0.135	53	n.s.	7.54	0.023	53.5	n.s.		
Pb (mg/Kg)	0.00	1.000	48	n.s.	0.50	0.779	<52	n.s.		
Cd (mg/Kg)	0.50	0.779	49	n.s.	1.50	0.472	51	n.s.		
Cr (mg/Kg)	3.50	0.174	49	n.s.	3.50	0.174	44	n.s.		
Hg (mg/Kg)	_	_	_	_	_	_	_	_		
As (mg/Kg)	1.50	0.472	48	n.s.	0.93	0.627	48.5	n.s.		
Ni (mg/Kg)	6.00	0.050	42	n.s.	1.50	0.472	45	n.s.		
Mn (mg/Kg)	3.50	0.174	47	n.s.	2.00	0.368	46	n.s.		
Zn (mg/Kg)	4.50	0.105	45	n.s.	2.00	0.368	50	n.s.		

Tabella 23. Differenze entro i primi sfalci ed entro sfalci successivi (2012, 2013, 2014). Risultati del test di Friedman (confronto di n campioni dipendenti- χ² e p) e del test di Page (per il trend- L e p). Area di <u>maggior impatto</u>.

Il confronto fra le medie dei campionamenti ante operam e quelle dei campionamenti post operam non ha rilevato alcuna differenza - in area di maggior impatto- fra il periodo antecedente e quello successivo alla messa in esercizio dell'impianto di incenerimento dei rifiuti (grafici Box and Whiskers non riportati).

 $^{^{17}}$ per 4 casi e 3 ripetute (trattamenti) il test è significativo per L>=54 (p<0.05) L>=55(p<0.01) L>=56 (p<0.001)

Area di controllo (impatto trascurabile)

	Primo camp.	ante operam)	Secondo camp	. (post operam)	Terzo campioname	Terzo campionamento (post operam)		
	primo taglio	taglio successivo	primo taglio	taglio successivo	primo taglio	taglio successivo		
PCDD/Fs lim. sup.	0.174 ± 0.002	0.213 ± 0.014	0.175 ± 0.003	0.173 ± 0.001	0.225 ± 0.031	0.172 ± 0.001		
DL-PCBs lim. sup.	<loq< td=""><td><loq< td=""><td><loq< td=""><td><loq< td=""><td>0.160 ± 0.015</td><td>0.148 ± 0.004</td></loq<></td></loq<></td></loq<></td></loq<>	<loq< td=""><td><loq< td=""><td><loq< td=""><td>0.160 ± 0.015</td><td>0.148 ± 0.004</td></loq<></td></loq<></td></loq<>	<loq< td=""><td><loq< td=""><td>0.160 ± 0.015</td><td>0.148 ± 0.004</td></loq<></td></loq<>	<loq< td=""><td>0.160 ± 0.015</td><td>0.148 ± 0.004</td></loq<>	0.160 ± 0.015	0.148 ± 0.004		
PCDD/Fs+DL-PCBs lim. sup.	0.319 ± 0.002	0.357 ± 0.014	0.319 ± 0.003	0.317 ± 0.001	0.384 ± 0.042	0.320 ± 0.003		
PCDD/Fs lim. int.	0.090 ± 0.003	0.134 ± 0.016	0.094 ± 0.005	0.092 ± 0.003	0.153 ± 0.036	0.087 ± 0.002		
DL-PCBs lim. int.	<loq< td=""><td><loq< td=""><td><loq< td=""><td><loq< td=""><td>0.100 ± 0.028</td><td>0.089 ± 0.016</td></loq<></td></loq<></td></loq<></td></loq<>	<loq< td=""><td><loq< td=""><td><loq< td=""><td>0.100 ± 0.028</td><td>0.089 ± 0.016</td></loq<></td></loq<></td></loq<>	<loq< td=""><td><loq< td=""><td>0.100 ± 0.028</td><td>0.089 ± 0.016</td></loq<></td></loq<>	<loq< td=""><td>0.100 ± 0.028</td><td>0.089 ± 0.016</td></loq<>	0.100 ± 0.028	0.089 ± 0.016		
PCDD/Fs+DL-PCBs lim. int.	0.163 ± 0.003	0.206 ± 0.016	0.166 ± 0.005	0.164 ± 0.006	0.253 ± 0.058	0.176 ± 0.016		
PCDD/Fs lim. inf.	0.007 ± 0.003	0.055 ± 0.018	0.012 ± 0.007	0.011 ± 0.004	0.080 ± 0.042	0.002 ± 0.002		
DL-PCBs lim. inf.	<loq< td=""><td><loq< td=""><td><loq< td=""><td><loq< td=""><td>0.041 ± 0.041</td><td>0.030 ± 0.028</td></loq<></td></loq<></td></loq<></td></loq<>	<loq< td=""><td><loq< td=""><td><loq< td=""><td>0.041 ± 0.041</td><td>0.030 ± 0.028</td></loq<></td></loq<></td></loq<>	<loq< td=""><td><loq< td=""><td>0.041 ± 0.041</td><td>0.030 ± 0.028</td></loq<></td></loq<>	<loq< td=""><td>0.041 ± 0.041</td><td>0.030 ± 0.028</td></loq<>	0.041 ± 0.041	0.030 ± 0.028		
PCDD/Fs+DL-PCBs lim. inf.	0.007 ± 0.003	0.055 ± 0.018	0.012 ± 0.007	0.011 ± 0.004	0.121 ± 0.075	0.032 ± 0.028		
NDL-PCBs lim. sup	<loq< td=""><td><loq< td=""><td><loq< td=""><td><loq< td=""><td><loq< td=""><td><loq< td=""></loq<></td></loq<></td></loq<></td></loq<></td></loq<></td></loq<>	<loq< td=""><td><loq< td=""><td><loq< td=""><td><loq< td=""><td><loq< td=""></loq<></td></loq<></td></loq<></td></loq<></td></loq<>	<loq< td=""><td><loq< td=""><td><loq< td=""><td><loq< td=""></loq<></td></loq<></td></loq<></td></loq<>	<loq< td=""><td><loq< td=""><td><loq< td=""></loq<></td></loq<></td></loq<>	<loq< td=""><td><loq< td=""></loq<></td></loq<>	<loq< td=""></loq<>		
NDL-PCBs lim. int	<loq< td=""><td><loq< td=""><td><loq< td=""><td><loq< td=""><td><loq< td=""><td><loq< td=""></loq<></td></loq<></td></loq<></td></loq<></td></loq<></td></loq<>	<loq< td=""><td><loq< td=""><td><loq< td=""><td><loq< td=""><td><loq< td=""></loq<></td></loq<></td></loq<></td></loq<></td></loq<>	<loq< td=""><td><loq< td=""><td><loq< td=""><td><loq< td=""></loq<></td></loq<></td></loq<></td></loq<>	<loq< td=""><td><loq< td=""><td><loq< td=""></loq<></td></loq<></td></loq<>	<loq< td=""><td><loq< td=""></loq<></td></loq<>	<loq< td=""></loq<>		
NDL-PCBs lim. inf	<loq< td=""><td><loq< td=""><td><loq< td=""><td><loq< td=""><td><loq< td=""><td><loq< td=""></loq<></td></loq<></td></loq<></td></loq<></td></loq<></td></loq<>	<loq< td=""><td><loq< td=""><td><loq< td=""><td><loq< td=""><td><loq< td=""></loq<></td></loq<></td></loq<></td></loq<></td></loq<>	<loq< td=""><td><loq< td=""><td><loq< td=""><td><loq< td=""></loq<></td></loq<></td></loq<></td></loq<>	<loq< td=""><td><loq< td=""><td><loq< td=""></loq<></td></loq<></td></loq<>	<loq< td=""><td><loq< td=""></loq<></td></loq<>	<loq< td=""></loq<>		
Al	36.444 ± 17.831	47.333 ± 19.948	94.500 ± 35.407	60.928 ± 19.831	232.530 ± 214.506	42.600 ± 14.810		
V	2.474 ± 0.340	1.761 ± 0.718	1.938 ± 0.318	2.410 ± 0.779	0.549 ± 0.494	0.106 ± 0.033		
Fe	106.715 ± 37.061	95.849 ± 41.556	136.385 ± 39.966	128.825 ± 7.497	259.050 ± 214.724	79.675 ± 19.921		
Со	0.085 ± 0.023	0.086 ± 0.019	0.096 ± 0.033	0.122 ± 0.011	0.139 ± 0.106	0.054 ± 0.013		
Cu	6.748 ± 1.468	7.131 ± 1.340	5.265 ± 1.155	7.058 ± 0.450	3.618 ± 0.706	6.195 ± 0.231		
Se	0.113 ± 0.043	0.167 ± 0.050	0.044 ± 0.032	0.080 ± 0.027	0.050 ± 0.028	0.112 ± 0.040		
Мо	0.802 ± 0.267	0.354 ± 0.043	1.031 ± 0.125	0.257 ± 0.109	0.782 ± 0.203	0.513 ± 0.151		
Sb	0.016 ± 0.006	<loq< td=""><td>0.006 ± 0.001</td><td>0.006 ± 0.001</td><td>0.012 ± 0.004</td><td>0.007 ± 0.001</td></loq<>	0.006 ± 0.001	0.006 ± 0.001	0.012 ± 0.004	0.007 ± 0.001		
TI	0.008 ± 0.003	<loq< td=""><td><loq< td=""><td><loq< td=""><td>0.008 ± 0.003</td><td>0.006 ± 0.001</td></loq<></td></loq<></td></loq<>	<loq< td=""><td><loq< td=""><td>0.008 ± 0.003</td><td>0.006 ± 0.001</td></loq<></td></loq<>	<loq< td=""><td>0.008 ± 0.003</td><td>0.006 ± 0.001</td></loq<>	0.008 ± 0.003	0.006 ± 0.001		
U	0.006 ± 0.001	0.007 ± 0.001	<loq< td=""><td><loq< td=""><td>0.021 ± 0.006</td><td>0.014 ± 0.001</td></loq<></td></loq<>	<loq< td=""><td>0.021 ± 0.006</td><td>0.014 ± 0.001</td></loq<>	0.021 ± 0.006	0.014 ± 0.001		
Pb	0.218 ± 0.066	0.331 ± 0.236	0.191 ± 0.046	0.171 ± 0.021	0.334 ± 0.223	0.117 ± 0.026		
Cd	0.023 ± 0.006	0.018 ± 0.005	0.037 ± 0.010	0.025 ± 0.003	0.025 ± 0.009	0.022 ± 0.005		
Cr	2.235 ± 0.480	1.553 ± 0.699	1.129 ± 0.244	1.815 ± 0.553	0.843 ± 0.666	0.326 ± 0.067		
Hg	<loq< td=""><td><loq< td=""><td><loq< td=""><td><loq< td=""><td>0.007 ± 0.001</td><td>0.005 ± 0.000</td></loq<></td></loq<></td></loq<></td></loq<>	<loq< td=""><td><loq< td=""><td><loq< td=""><td>0.007 ± 0.001</td><td>0.005 ± 0.000</td></loq<></td></loq<></td></loq<>	<loq< td=""><td><loq< td=""><td>0.007 ± 0.001</td><td>0.005 ± 0.000</td></loq<></td></loq<>	<loq< td=""><td>0.007 ± 0.001</td><td>0.005 ± 0.000</td></loq<>	0.007 ± 0.001	0.005 ± 0.000		
As	0.032 ± 0.014	0.022 ± 0.007	0.028 ± 0.011	0.0188 ± 0.008	0.065 ± 0.051	0.015 ± 0.005		
Ni	1.889 ± 0.249	1.740 ± 0.394	0.978 ± 0.147	1.878 ± 0.306	1.059 ± 0.441	0.750 ± 0.079		
Mn	17.150 ± 5.384	20.450 ± 4.750	25.473 ± 2.940	15.925 ± 0.843	20.575 ± 3.641	16.553 ± 3.558		
Zn	20.100 ± 4.648	19.693 ± 3.326	17.575 ± 1.500	19.325 ± 0.782	13.548 ± 1.991	19.850 ± 4.336		

Tabella 24. 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) e nel secondo (fase post operam). Area di controllo.

	Primo camp.	(ante operam)	Secondo camp	. (post operam)	Terzo camp. (post operam)		
	primo taglio	taglio successivo	primo taglio	taglio successivo	primo taglio	taglio successivo	
PCDD/Fs lim. sup.	0.174	0.224	0.173	0.173	0.222	0.170	
DL-PCBs lim. sup.	<loq< td=""><td><loq< td=""><td><loq< td=""><td><loq< td=""><td>0.145</td><td>0.145</td></loq<></td></loq<></td></loq<></td></loq<>	<loq< td=""><td><loq< td=""><td><loq< td=""><td>0.145</td><td>0.145</td></loq<></td></loq<></td></loq<>	<loq< td=""><td><loq< td=""><td>0.145</td><td>0.145</td></loq<></td></loq<>	<loq< td=""><td>0.145</td><td>0.145</td></loq<>	0.145	0.145	
PCDD/Fs+DL-PCBs lim. sup.	0.318	0.368	0.317	0.318	0.367	0.318	
PCDD/Fs lim. int.	0.090	0.147	0.091	0.092	0.151	0.085	
DL-PCBs lim. int.	<loq< td=""><td><loq< td=""><td><loq< td=""><td><loq< td=""><td>0.072</td><td>0.073</td></loq<></td></loq<></td></loq<></td></loq<>	<loq< td=""><td><loq< td=""><td><loq< td=""><td>0.072</td><td>0.073</td></loq<></td></loq<></td></loq<>	<loq< td=""><td><loq< td=""><td>0.072</td><td>0.073</td></loq<></td></loq<>	<loq< td=""><td>0.072</td><td>0.073</td></loq<>	0.072	0.073	
PCDD/Fs+DL-PCBs lim. int.	0.162	0.219	0.164	0.164	0.223	0.162	
PCDD/Fs lim. inf.	0.006	0.070	0.010	0.011	0.080	0.000	
DL-PCBs lim. inf.	<loq< td=""><td><loq< td=""><td><loq< td=""><td><loq< td=""><td>0.000</td><td>0.002</td></loq<></td></loq<></td></loq<></td></loq<>	<loq< td=""><td><loq< td=""><td><loq< td=""><td>0.000</td><td>0.002</td></loq<></td></loq<></td></loq<>	<loq< td=""><td><loq< td=""><td>0.000</td><td>0.002</td></loq<></td></loq<>	<loq< td=""><td>0.000</td><td>0.002</td></loq<>	0.000	0.002	
PCDD/Fs+DL-PCBs lim. inf.	0.006	0.070	0.010	0.011	0.080	0.006	
NDL-PCBs lim. sup.	<loq< td=""><td><loq< td=""><td><loq< td=""><td><loq< td=""><td><loq< td=""><td><loq< td=""></loq<></td></loq<></td></loq<></td></loq<></td></loq<></td></loq<>	<loq< td=""><td><loq< td=""><td><loq< td=""><td><loq< td=""><td><loq< td=""></loq<></td></loq<></td></loq<></td></loq<></td></loq<>	<loq< td=""><td><loq< td=""><td><loq< td=""><td><loq< td=""></loq<></td></loq<></td></loq<></td></loq<>	<loq< td=""><td><loq< td=""><td><loq< td=""></loq<></td></loq<></td></loq<>	<loq< td=""><td><loq< td=""></loq<></td></loq<>	<loq< td=""></loq<>	
NDL-PCBs lim. int.	<loq< td=""><td><loq< td=""><td><loq< td=""><td><loq< td=""><td><loq< td=""><td><loq< td=""></loq<></td></loq<></td></loq<></td></loq<></td></loq<></td></loq<>	<loq< td=""><td><loq< td=""><td><loq< td=""><td><loq< td=""><td><loq< td=""></loq<></td></loq<></td></loq<></td></loq<></td></loq<>	<loq< td=""><td><loq< td=""><td><loq< td=""><td><loq< td=""></loq<></td></loq<></td></loq<></td></loq<>	<loq< td=""><td><loq< td=""><td><loq< td=""></loq<></td></loq<></td></loq<>	<loq< td=""><td><loq< td=""></loq<></td></loq<>	<loq< td=""></loq<>	
NDL-PCBs lim. inf.	<loq< td=""><td><loq< td=""><td><loq< td=""><td><loq< td=""><td><loq< td=""><td><loq< td=""></loq<></td></loq<></td></loq<></td></loq<></td></loq<></td></loq<>	<loq< td=""><td><loq< td=""><td><loq< td=""><td><loq< td=""><td><loq< td=""></loq<></td></loq<></td></loq<></td></loq<></td></loq<>	<loq< td=""><td><loq< td=""><td><loq< td=""><td><loq< td=""></loq<></td></loq<></td></loq<></td></loq<>	<loq< td=""><td><loq< td=""><td><loq< td=""></loq<></td></loq<></td></loq<>	<loq< td=""><td><loq< td=""></loq<></td></loq<>	<loq< td=""></loq<>	
Al	20.579	28.815	75.600	69.600	23.000	45.050	
V	2.571	1.855	1.695	2.410	0.070	0.108	
Fe	73.070	90.315	110.100	128.800	57.800	81.650	
Со	0.071	0.077	0.076	0.123	0.041	0.047	
Cu	6.889	7.550	4.655	6.670	3.600	6.260	
Se	0.097	0.164	0.017	0.093	0.030	0.125	
Мо	0.625	0.332	1.002	0.230	0.701	0.428	
Sb	0.015	<loq< td=""><td>0.005</td><td>0.006</td><td>0.009</td><td>0.007</td></loq<>	0.005	0.006	0.009	0.007	
ті	0.005	<loq< td=""><td><loq< td=""><td><loq< td=""><td>0.005</td><td>0.005</td></loq<></td></loq<></td></loq<>	<loq< td=""><td><loq< td=""><td>0.005</td><td>0.005</td></loq<></td></loq<>	<loq< td=""><td>0.005</td><td>0.005</td></loq<>	0.005	0.005	
U	0.005	0.006	<loq< td=""><td><loq< td=""><td>0.016</td><td>0.014</td></loq<></td></loq<>	<loq< td=""><td>0.016</td><td>0.014</td></loq<>	0.016	0.014	
Pb	0.220	0.106	0.185	0.155	0.129	0.101	
Cd	0.027	0.018	0.035	0.026	0.025	0.023	
Cr	2.370	1.570	1.038	1.545	0.213	0.319	
Hg	<loq< td=""><td><loq< td=""><td><loq< td=""><td><loq< td=""><td>0.006</td><td>0.005</td></loq<></td></loq<></td></loq<></td></loq<>	<loq< td=""><td><loq< td=""><td><loq< td=""><td>0.006</td><td>0.005</td></loq<></td></loq<></td></loq<>	<loq< td=""><td><loq< td=""><td>0.006</td><td>0.005</td></loq<></td></loq<>	<loq< td=""><td>0.006</td><td>0.005</td></loq<>	0.006	0.005	
As	0.024	0.022	0.023	0.013	0.017	0.015	
Ni	2.043	1.695	0.969	1.700	0.697	0.691	
Mn	16.550	19.950	25.695	16.400	19.100	15.300	
Zn	21.500	22.600	16.650	19.500	13.000	19.100	

Tabella 25. Mediane dei campionamenti. Area di <u>controllo</u>

	Primo camp. 1°taglio vs. ta	(ante operam) glio successivo	Secondo camp 1°taglio vs. ta	o. (post operam) aglio successivo	Terzo camp. 1°taglio vs. ta	(post operam) glio successivo
	Z	р	Z	р	Z	р
PCDD/Fs lim. sup.	-1.46	0.144	-0.73	0.465	-1.60	0.109
DL-PCBs lim. sup.	_	_	_	_	-0.45	0.655
PCDD/Fs+DL-PCBs lim. sup.	-1.46	0.144	-0.73	0.465	-1.60	0.109
PCDD/Fs lim. int.	-1.46	0.144	-0.73	0.465	-1.60	0.109
DL-PCBs lim. int.	_	_	_	_	-0.45	0.655
PCDD/Fs+DL-PCBs lim. int.	-1.46	0.144	-0.73	0.465	-1.60	0.109
PCDD/Fs lim. inf.	-1.46	0.144	-0.37	0.715	-1.60	0.109
DL-PCBs lim. inf.	_	_	_	_	-0.45	0.655
PCDD/Fs+DL-PCBs lim. inf.	-1.46	0.144	-0.37	0.715	-1.60	0.109
NDL-PCBs lim. sup	_	_	_	_	_	_
NDL-PCBs lim. int	_	_	_	_	_	_
NDL-PCBs lim. inf	_	_	_	_	_	_
Al	-0.73	0.465	-0.73	0.465	-0.37	0.715
V	-1.46	0.144	-1.46	0.144	-0.37	0.715
Fe	-0.37	0.715	0.00	1.000	-0.37	0.715
Со	-0.37	0.715	-0.73	0.465	-0.37	0.715
Cu	-0.73	0.465	-1.10	0.273	-1.83	0.068
Se	-0.73	0.465	-0.73	0.465	-1.84	0.066
Мо	-1.83	0.068	-1.83	0.068	-0.73	0.465
Sb	_	_	0.00	1.000	-1.60	0.109
TI	_	_	_	_	-0.45	0.655
U	-0.54	0.593	_	_	-1.07	0.285
Pb	0	1	-0.37	0.715	-0.54	0.593
Cd	-1.10	0.273	-1.60	0.109	-0.37	0.715
Cr	-1.46	0.144	-1.83	0.068	-0.37	0.715
Hg	_	_	_	_	-1.34	0.180
As	-0.73	0.465	-0.37	0.715	0.00	1.000
Ni	0	1	-1.83	0.068	-0.37	0.715
Mn	-0.37	0.715	-1.83	0.068	-0.73	0.465
Zn	-0.37	0.715	-1.07	0.285	-1.83	0.068

Tabella 26. Differenze fra primo taglio e taglio successivo per l'anno 2012 (ante operam) e 2013 (post operam). Area di controllo.

	Confronto fra i primi sfalci della stagione					Confronto fra	a sfalci tardivi	
	Tost di F	(tre campi	onamenti)	di Daga	Tost di l	(tre camp)	ionamenti)	li Dago
	1251 ULF	neuman	i lest	n ¹⁸	rest un	neuman	i lest t	n rage
PCDD/Eclim cup (pg/Kg)	<u> </u>	P 0.026	L 19	P	X	P 0.269	L 10	P DC
PCDD/FS IIII. sup. (IIg/Kg)	0.15	0.950	40	11.5.	2.00	0.508	40	11.5.
DCDD/Ec. DL DCBc lim cup (ng/Kg)	0.50	- 0 770		-	1 50			-
$PCDD/Fs \lim_{x \to a} int (ng/Kg)$	0.30	1.000	48	n.s.	1.50	0.472	48	n.s.
PCDD/FS IIII. IIIL. (IIg/Kg)	0.00	1.000	48	11.5.	4.50	0.105	48	11.5.
DL-PCBs IIM. Int. (ng/kg)		_						
PCDD/Fs+DL-PCBs lim. int. (ng/Kg)	0.00	1.000	48	n.s.	0.50	0.779	48	n.s.
PCDD/Fs lim. inf. (ng/Kg)	1.50	0.472	51	n.s.	3.33	0.189	51	n.s.
DL-PCBs lim. inf. (ng/Kg)	_	_			_			_
PCDD/Fs+DL-PCBs lim. inf. (ng/Kg)	1.50	0.472	51	n.s.	0.93	0.627	51	n.s.
NDL-PCBs lim. sup (ng/Kg)	-	_		_	_	_	_	
NDL-PCBs lim. int (ng/Kg)	-	_		_	_	_	-	
NDL-PCBs lim. inf (ng/Kg)	_				_			
Al (mg/Kg)	1.50	0.472	48	n.s.	1.50	0.472	48	n.s.
V (mg/Kg)	2.00	0.368	44	n.s.	6.50	0.039	44	n.s.
Fe (mg/Kg)	2.00	0.368	46	n.s.	4.50	0.105	46	n.s.
Co (mg/Kg)	0.50	0.779	46	n.s.	6.50	0.039	46	n.s.
Cu (mg/Kg)	3.50	0.174	43	n.s.	1.50	0.472	43	n.s.
Se (mg/Kg)	3.50	0.174	43	n.s.	2.00	0.368	43	n.s.
Mo (mg/Kg)	3.50	0.174	49	n.s.	4.50	0.105	49	n.s.
Sb (mg/Kg)	2.00	0.368	45	n.s.	_	_	_	_
TI (mg/Kg)	_	_	_	_	_		_	
U (mg/Kg)		_			_	-	_	_
Pb (mg/Kg)	0.50	0.779	47	n.s.	1.73	0.420	47	n.s.
Cd (mg/Kg)	4.13	0.127	50	n.s.	1.73	0.420	50	n.s.
Cr (mg/Kg)	2.00	0.368	44	n.s.	4.50	0.105	44	n.s.
Hg (mg/Kg)	_	_	-	_	_	_	_	_
As (mg/Kg)	0.50	0.779	47	n.s.	0.50	0.779	47	n.s.
Ni (mg/Kg)	3.50	0.174	43	n.s.	6.50	0.039	43	n.s.
Mn (mg/Kg)	1.50	0.472	48	n.s.	1.50	0.472	48	n.s.
Zn (mg/Kg)	2.00	0.368	44	n.s.	0.50	0.779	44	n.s.

Tabella 27. Differenze entro i primi sfalci ed entro sfalci successivi (2012, 2013, 2014). Risultati del test di Friedman (confronto di n campioni dipendenti- χ² e p) e del test di Page (per il trend- L e p). <u>Area di controllo</u>.

Come già osservato per l'area di maggior impatto, anche nell'area di controllo non sono state rilevate ulteriori differenze fra la media dei campionamenti ante operam e quella dei campionamenti post operam (grafici Box and Whiskers non riportati).

 $^{^{18}}$ Per 4 casi e 3 ripetute (trattamenti) il test è significativo per L>=54 (p<0.05) L>=55(p<0.01) L>=56 (p<0.001)

Confronto spaziale (dati stratificati per campionamento)

Per le medie, gli errori standard e le mediane corrispondenti ai confronti fra area a maggior impatto e controllo, si fa riferimento alle tabelle precedenti. Già in passato, nel periodo ante operam, è stata evidenziata una maggior concentrazione di PCDD/Fs (e di conseguenza di PCDD/Fs+PCBs) in area di maggior impatto. Sempre nell'ante operam si osserva una maggior concentrazione in area di controllo per quanto riguarda vanadio, cromo e nichel. L'unico metallo a risultare più concentrato in area di maggior impatto è il molibdeno e questo vale sia per l'ultimo taglio ante operam che per il primo taglio post operam. Nel terzo campionamento si osservano differenze solo relativamente ai metalli e soltanto nello sfalcio tardivo: l'area di maggior impatto è infatti caratterizzata da maggiori concentrazioni di rame, antimonio e nichel rispetto all'area di controllo.

		Ante operam			Post operam (primo campionamento)			amento)	Post operam (secondo campionamento)			
	<u>1°taglio</u> : vs. cor	impatto ntrollo	<u>taglio su</u> impat cont	<u>ccessivo</u> : to vs. rollo	<u>1°taglio</u> : vs. co	impatto ntrollo	<u>taglio su</u> impat cont	<u>ccessivo</u> : to vs. rollo	<u>1°taglio</u> : vs. coi	impatto ntrollo	<u>taglio su</u> impat cont	<u>ccessivo</u> : to vs. rollo
	U	р	U	р	U	р	U	р	U	р	U	р
PCDD/Fs lim. sup.	0.00	0.021	3.50	0.166	7.00	0.772	5.50	0.457	4.00	0.237	6.00	0.538
DL-PCBs lim. sup.				_	_	_		_	7.50	0.850	7.00	0.741
PCDD/Fs+DL-PCBs lim. sup.	0.00	0.021	3.50	0.166	7.00	0.773	5.50	0.468	4.50	0.309	5.50	0.468
PCDD/Fs lim. int.	0.00	0.021	3.50	0.166	7.00	0.773	4.00	0.248	4.00	0.237	6.00	0.538
DL-PCBs lim. int.	_	_	_	_	_	_	_	_	7.50	0.850	7.00	0.741
PCDD/Fs+DL-PCBs lim. int.	0.00	0.021	3.50	0.166	7.00	0.773	4.00	0.248	5.50	0.468	5.50	0.468
PCDD/Fs lim. inf.	0.00	0.021	3.50	0.166	7.00	0.773	4.00	0.248	3.00	0.139	6.00	0.538
DL-PCBs lim. inf.	_	_	_	_	_	_	_	_	7.50	0.850	7.00	0.741
PCDD/Fs+DL-PCBs lim. inf.	0.00	0.021	3.50	0.166	7.00	0.773	4.00	0.248	4.50	0.309	5.50	0.468
NDL-PCBs lim. sup	_	_	_	_	-	_	_	_	-	_	_	_
NDL-PCBs lim. int	_	_	-	_	-	-	_	_	-	_	_	_
NDL-PCBs lim. inf	I	I	_	_	I	_	I	_	I	_	I	_
Al (mg/Kg)	7.00	0.773	7.00	0.773	8.00	1.000	7.00	0.773	4.00	0.248	3.00	0.149
V (mg/Kg)	1.00	0.043	5.00	0.386	8.00	1.000	4.00	0.248	4.00	0.248	3.00	0.149
Fe (mg/Kg)	6.00	0.564	7.00	0.773	7.00	0.773	4.00	0.248	4.00	0.248	2.00	0.083
Co (mg/Kg)	6.50	0.663	6.00	0.564	5.00	0.386	4.00	0.248	4.00	0.245	2.00	0.083
Cu (mg/Kg)	6.00	0.564	5.00	0.386	8.00	1.000	8.00	1.000	8.00	1.000	0.00	0.021
Se (mg/Kg)	7.50	0.885	8.00	1.00	-	_	7.00	0.767	7.50	0.885	7.00	0.772
Mo (mg/Kg)	6.00	0.564	1.00	0.043	1.00	0.043	8.00	1.000	6.00	0.564	7.00	0.773
Sb (mg/Kg)			6.00	0.317	7.50	0.850	6.00	0.538	4.00	0.248	0.00	0.021
Tl (mg/Kg)	_	_	4.00	0.131	_	_	_	_	_	_	2.50	0.091
U (mg/Kg)	7.50	0.850	6.00	0.508	I	_	I	_	6.50	0.663	2.50	0.108
Pb (mg/Kg)	7.00	0.773	7.00	0.773	7.00	0.773	7.00	0.772	6.00	0.564	5.00	0.386
Cd (mg/Kg)	5.50	0.465	5.00	0.386	7.00	0.773	5.50	0.468	7.00	0.773	4.00	0.245
Cr (mg/Kg)	1.00	0.043	7.00	0.773	7.00	0.773	4.00	0.248	4.00	0.248	6.00	0.564
Hg (mg/Kg)				_		_	_		5.50	0.405	6.00	0.317
As (mg/Kg)	7.50	0.885	6.50	0.663	6.00	0.561	4.00	0.234	4.00	0.245	2.00	0.083
Ni (mg/Kg)	1.00	0.043	5.00	0.386	8.00	1.000	4.00	0.245	3.00	0.149	1.00	0.043
Mn (mg/Kg)	6.00	0.564	6.00	0.564	5.00	0.386	4.00	0.248	5.00	0.386	4.00	0.248
Zn (mg/Kg)	6.00	0.564	5.50	0.468	7.00	0.773	4.00	0.248	8.00	1.000	4.00	0.248

Tabella 28. Differenze fra area a maggior impatto e area di controllo per primi sfalci e sfalci tardivi.

Organoclorurati: profilo chimico

Si ricorda che nel profilo chimico le concentrazioni non sono più "corrette" in funzione del fattore di tossicità equivalente; i valori rappresentano dunque le concentrazioni "reali" presenti nei campioni. Per il profilo chimico del fieno si riportano di seguito Tabelle 29, 30) i contributi percentuali degli inquinanti organici rispetto alla totalità delle molecole dosate. Vengono elencati i congeneri risultati superiori alla soglia di rilevabilità strumentale in almeno un caso. La 1,2,3,4,6,7,8,9-(OCDD) è generalmente la più rappresentata tra le molecole organo-clorurate. Dato l'esiguo numero di dati a disposizione si è deciso di non delineare un profilo tossicologico, in quanto risulterebbe di scarsa validità informativa.

Area di maggior impatta	Prima campagn	a (ante operam)	Seconda campag	na (post operam)	Terza campagna (post operam)		
Area di maggior impatto	I taglio	Taglio successivo	I taglio	Taglio successivo	I taglio	Taglio successivo	
1,2,3,7,8-PeCDD	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	
1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	25.7	0.0	8.3	0.0	0.0	0.0	
1,2,3,4,6,7,8,9-OCDD	30.5	0.0	65.4	84.5	20.6	0.0	
2,3,7,8-TCDF	5.0	31.9	2.4	9.5	12.7	66.7	
1,2,3,7,8-PeCDF	0.9	0.0	0.5	0.0	0.0	0.0	
2,3,4,7,8-PeCDF	10.8	68.1	0.5	0.0	8.9	0.0	
1,2,3,4,7,8- HxCDF	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	
1,2,3,6,7,8- HxCDF	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	
2,3,4,6,7,8-HxCDF	2.6	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	
1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	11.5	0.0	6.8	0.0	24.4	0.0	
1,2,3,4,6,7,8,9-OCDF	13.1	0.0	16.1	6.0	0.0	0.0	
77 N.O. PCB	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	3.1	
126 N.O. PCB	0.0	0.0	0.0	0.0	33.3	0.3	
118 M.O. PCB	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	30.0	

Tabella 29. Profilo chimico. Contributo <u>percentuale</u> del congenere alla concentrazione totale rilevata nel campione (media dei contributi). Area di <u>maggior impatto</u>

Area di controlla	Prima campag	na ante operam	Seconda campa	gna post operam	Terza campagna post operam		
Area di controllo	I taglio	Taglio successivo	I taglio	Taglio successivo	l taglio	Taglio successivo	
1,2,3,7,8-PeCDD	0.00	0.00	0.00	0.00	25.93	0.00	
1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	2.47	0.00	5.22	0.00	16.89	0.00	
1,2,3,4,6,7,8,9-OCDD	45.55	12.13	73.02	45.73	0.82	0.08	
2,3,7,8-TCDF	25.53	22.30	3.38	16.77	0.07	33.33	
1,2,3,7,8-PeCDF	0.00	0.00	0.00	0.00	16.50	0.00	
2,3,4,7,8-PeCDF	0.00	50.55	6.10	37.50	7.64	0.00	
1,2,3,4,7,8- HxCDF	0.00	0.00	0.00	0.00	0.06	0.00	
1,2,3,6,7,8- HxCDF	0.00	0.00	0.00	0.00	0.04	0.00	
2,3,4,6,7,8-HxCDF	0.00	0.00	0.00	0.00	0.04	0.00	
1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	25.00	15.01	1.93	0.00	0.20	0.00	
1,2,3,4,6,7,8,9-OCDF	1.45	0.00	10.36	0.00	0.96	0.00	
77 N.O. PCB	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	
126 N.O. PCB	0.00	0.00	0.00	0.00	0.44	33.33	
118 M.O. PCB	0.00	0.00	0.00	0.00	30.42	33.26	

Tabella 30. Profilo chimico. Contributo <u>percentuale</u> del congenere alla concentrazione totale rilevata nel campione (media dei contributi). Area di controllo

Per molti analiti non si è mai verificato il superamento della soglia di rilevabilità strumentale (oppure si è verificato sporadicamente); per questi non è stato possibile eseguire ulteriori analisi statistiche. Sono stati analizzati soltanto:

1,2,3,4,6,7,8-HpCDD

1,2,3,4,6,7,8,9-OCDF

2,3,7,8-TCDF

2,3,4,7,8-PeCDF

1234678-HpCDF

1,2,3,4,6,7,8,9-OCDF

Per le molecole sopra riportate sono state indagate le differenze temporali:

- confronto fra primo sfalcio e sfalcio tardivo
- confronto entro primi sfalci (ante operam, primo post operam, secondo post operam)

- confronto entro sfalci tardivi (ante operam, primo post operam, secondo post operam)

e le differenze spaziali:

- area di maggior impatto vs. area di controllo entro ciascuna sessione di campionamento

Variazioni temporali

Contrariamente ai campionamenti precedenti, nel secondo post operam si rilevano talvolta dei superamenti della soglia di rilevabilità anche per i PCB; tali molecole sono state rilevate sia nel primo sfalcio che in quello tardivo¹⁹.

Confronto fra primo sfalcio e sfalcio tardivo. L'analisi dei campioni in forma aggregata (tutte le aziende) mostra una maggior concentrazione di 1,2,3,4,6,7,8-HpCDD e di 1,2,3,4,6,7,8,9-OCCD nel primo taglio di fieno, sia per quanto riguarda il periodo ante operam che per ciò che riguarda il primo post operam. Disaggregando i dati e distinguendoli per area di campionamento le significatività vanno a perdersi. Per il secondo campionamento post operam (terza campagna complessiva) il confronto fra primo sfalcio e sfalcio tardivo non ha evidenziato differenze di concentrazione per nessuno degli analiti.

Confronto entro primi sfalci e confronto entro sfalci tardivi. Il confronto fra i primi sfalci delle tre campagne di campionamento non ha rilevato alcuna differenza temporale mentre confrontando fra loro le sessioni di campionamento di fieno tardivo (dati aggregati) si osserva una differenza per 1,2,3,4,6,7,8,9-OCDD (X²=6.421, p=0.04). A riguardo, è interessante osservare che per l'OCDD nello sfalcio tardivo del primo post operam ben 5 campioni su 8 sono risultati al di sopra della soglia di rilevabilità, mentre sia nell'ante operam che nel secondo post operam i superamenti della soglia di rilevabilità si sono verificati una sola volta. Data l'esiguità dei dati non si è proceduto con l'analisi stratificata per area di campionamento.

Differenze spaziali

L'unica differenza spaziale fin'ora registrata riguarda la maggior concentrazione di 1,2,3,4,6,7,8-HpCDD in area di maggior impatto (p=0.038) relativamente al primo sfalcio del campionamento ante operam. Le analisi relative agli sfalci dei campionamenti post operam non mostrano alcuna differenza relativamente all'esposizione stimata rispetto alle emissioni dell'inceneritore.

¹⁹ NO-PCB 77: un superamento; NO-PCB 126: 4 superamenti; MO-PCB 118: 3 superamenti

UOVA

Sono disponibili un campionamento ante operam (2012) e uno post operam (2013), per un totale complessivo di 20 campioni così distribuiti²⁰:

- a. Uova provenienti da 5 diverse aziende ubicate in area di maggiore impatto
- b. Uova provenienti da 5 diverse aziende ubicate in area di controllo

Nota Bene: passando dalla campagna di campionamento ante operam a quella post operam, alcuni allevamenti non sono stati in grado di fornire il numero minimo di uova necessarie per le analisi, di conseguenza è stato necessario rimpiazzare due aziende con altri due produttori collocati in un area immediatamente limitrofa ai primi.

Organoclorurati (calcolo dei totali TEQ) e metalli: concentrazioni rilevate

I dati descritti qui di seguito mostrano che la concentrazione dei vari organo-clorurati nelle uova è risultata quasi sempre sopra la soglia di rilevabilità. A questo proposito è importante ricordare che le uova risultano particolarmente sensibili a fenomeni di micro-inquinamento locale. In una nota del verbale della riunione del 24 maggio 2012²¹ presso il ministro della salute avente per oggetto "Piano nazionale di monitoraggio dei contaminanti ambientali in alimenti di origine animale prodotti nei SIN (Siti di bonifica di Interesse Nazionale)" viene ribadito che "la scelta delle uova prodotte da galline allevate a terra risulta inattuabile in considerazione dello scarso numero di tali allevamenti e delle contaminazioni puntuali da cattive pratiche agricole che si verificano in essi". Effettivamente anche durante il campionamento ante-operam nell'ambito del PSS-PAIP è stata fatta esperienza di fenomeni di cattiva pratica che hanno comportato l'esclusione di alcuni campioni dal progetto. Alla luce delle considerazioni sopra riportate e dei dati raccolti è stato deciso di escludere le uova dal piano di sorveglianza sanitaria del PAIP, pur mantenendo l'attenzione sul programma di controllo dei residui di importanza tossicologica negli alimenti da parte del Servizio Veterinario, allo scopo di mantenere sotto controllo e possibilmente ridurre la concentrazione degli inquinanti presenti in queste matrici (vedasi il punto 6 della sezione del piano operativo "Controllo della filiera agro-alimentare" dal titolo "Gestione delle informazioni relative a dati anomali").

Fatto salvo quanto detto sopra, per completezza i dati relativi ai campionamenti eseguiti fin ora vengono comunque esposti e commentati.

²⁰Errata corige: A causa di una imprecisione nel protocollo di campionamento ante operam, in questa relazione vengono riportati sia i risultati corretti relativi all'ante operam stesso, che i risultati relativi al post operam.

²¹ Regione Emilia Romagna: Giunta PG. 2012. 0144267 del 12.06.2012. Mitt.: Ministero della Salute – Ufficio III

Confronto temporale (dati non stratificati per area di provenienza)

La tabella sottostante mostra i dati in forma aggregata, senza distinzione fra area a maggiore e minore impatto, relativamente al primo e al secondo campionamento (rispettivamente ante e post operam). I prelievi sono stati eseguiti fra novembre e dicembre nel 2012 e nel 2013.

Vista la sostituzione di due allevamenti, i campioni sono stati considerati "indipendenti" ed è stato quindi scelto il test U di Mann Withney²². Questo test non ha rilevato particolari differenze fra i due periodi fatta eccezione per una maggior concentrazione di vanadio e selenio nel post operam.

	l campio (ante o (anno	namento peram) 2012)	II campio (post o (anno	II campionamento (post operam) (anno 2013)		р
	media ± e.s.	mediana	media ± e.s.	mediana		
PCDD/Fs lim. sup. ²³	1.079 ± 0.278	0.924	1.299 ± 0.167	1.321	37.00	0.326
DL-PCBs lim. sup.	2.912 ± 0.633	2.936	3.266 ± 0.653	2.835	46.00	0.762
PCDD/Fs+DL-PCBs lim. sup.	3.991 ± 0.818	3.958	4.564 ± 0.654	4.409	43.00	0.597
PCDD/Fs lim. Int.	1.041 ± 0.282	0.884	1.278 ± 0.170	1.313	38.00	0.326
DL-PCBs lim. int.	2.893 ± 0.636	2.919	3.260 ± 0.652	2.833	45.00	0.762
PCDD/Fs+DL-PCBs lim. int.	3.934 ± 0.826	3.909	4.538 ± 0.655	4.389	43.00	0.597
PCDD/Fs lim. inf.	1.002 ± 0.286	0.843	1.258 ± 0.173	1.305	37.00	0.326
DL-PCBs lim. inf.	2.875 ± 0.639	2.903	3.254 ± 0.652	2.832	45.00	0.762
PCDD/Fs+DL-PCBs lim. inf.	3.877 ± 0.833	3.861	4.512 ± 0.656	4.370	43.00	0.597
NDL-PCBs lim. sup	23.634 ± 4.284	27.401	20.350 ± 4.151	16.600	44.00	0.650
NDL-PCBs lim. int	22.134 ± 4.47	26.783	18.950 ± 4.128	15.100	44.00	0.650
NDL-PCBs lim. inf	20.634 ± 4.671	26.033	17.550 ± 4.106	13.600	44.00	0.650
Al	0.177 ± 0.110	0.005	0.012 ± 0.007	0.005	33.00	0.170
V	0.138 ± 0.047	0.089	0.247 ± 0.011	0.251	20.00	0.041
Fe	20.580 ± 0.983	20.900	18.600 ± 1.277	19.100	30.00	0.220
Cu	0.609 ± 0.037	0.575	0.575 ± 0.018	0.559	39.00	0.624
Se	0.262 ± 0.014	0.253	0.352 ± 0.045	0.327	18.00	0.027
Мо	0.049 ± 0.007	0.052	0.072 ± 0.016	0.054	36.00	0.487
Sb	0.184 ± 0.078	0.005	0.007 ± 0.002	0.005	27.50	0.065
Pb	0.009 ± 0.001	0.008	0.007 ± 0.002	0.005	28.00	0.051
Cr	0.150 ± 0.040	0.097	0.070 ± 0.009	0.068	35.00	0.257
Ni	0.078 ± 0.023	0.047	0.057 ± 0.006	0.057	47.00	0.820
Mn	0.236 ± 0.031	0.262	0.298 ± 0.019	0.290	29.50	0.205
Zn	11.708 ± 0.638	12.100	11.481 ± 0.414	11.550	41.00	0.743

Tabella 31. Medie, errori standard e mediane di diossine (PCDD)/ furani (PCDF), poli cloro bi-fenili diossina-simili (DL-PCBs), poli cloro bi-fenili non diossina-simili (NDL-PCBs) e metalli rispettivamente in fase ante operam e post operam. Differenze fra i campioni prelevati nel 2012 e nel 2013. Significatività per test ad una coda (10 campioni vs. 10): U<27

 ²² Il Test U di Mann Whitney è usato per saggiare statisticamente due campioni indipendenti, restituendo il valore U del test associato ad un valore di probabilità
²³ Per diossine, furani e PCBs diossina-simili i dati sono espressi in pgTEQ/glw (glw=grammo di grasso), per i PCBs non diossina-simili l'unità di misura è ng/glw, mentre i metalli sono espressi in mg/Kg.

Confronto temporale (dati stratificati per area di provenienza)

Separando i campioni prelevati in area di maggior impatto da quelli prelevati in area di minor impatto, le differenze osservate per il vanadio e il selenio non sono confermate mentre si osserva una maggior concentrazione di antimonio nella fase ante operam in area di maggior impatto.

	l campio (ante o	namento peram)	II campionamento (post operam) U		U	n
	media ± e.s.	mediana	media ± e.s.	mediana	, C	P
PCDD/Fs lim. sup.	1.158 ± 0.281	0.985	1.245 ± 0.154	1.386	11.00	0.754
DL-PCBs lim. sup.	3.059 ± 0.746	3.270	3.737 ± 1.104	2.764	12.00	0.917
PCDD/Fs+DL-PCBs lim. sup.	4.218 ± 0.859	4.330	4.983 ± 1.077	4.150	11.00	0.754
PCDD/Fs lim. int.	1.125 ± 0.288	0.954	1.226 ± 0.158	1.376	11.00	0.754
DL-PCBs lim. int.	3.039 ± 0.757	3.254	3.730 ± 1.102	2.763	12.00	0.917
PCDD/Fs+DL-PCBs lim. int.	4.164 ± 0.875	4.280	4.956 ± 1.073	4.138	11.00	0.754
PCDD/Fs lim. inf.	1.092 ± 0.296	0.924	1.207 ± 0.162	1.365	12.00	0.917
DL-PCBs lim. inf.	3.019 ± 0.769	3.237	3.723 ± 1.099	2.761	12.00	0.917
PCDD/Fs+DL-PCBs lim. inf.	4.111 ± 0.891	4.230	4.929 ± 1.069	4.126	11.00	0.754
NDL-PCBs lim. sup	28.561 ± 4.185	32.436	23.780 ± 7.487	16.800	8.00	0.347
NDL-PCBs lim. int	27.561 ± 4.188	31.700	22.380 ± 7.453	15.300	8.00	0.347
NDL-PCBs lim. inf	26.561 ± 4.203	30.700	20.980 ± 7.421	13.800	8.00	0.347
AI	0.250 ± 0.245	0.005	<loq< td=""><td>0.005</td><td>7.50</td><td>0.264</td></loq<>	0.005	7.50	0.264
V	0.153 ± 0.056	0.163	0.256 ± 0.014	0.269	4.00	0.142
Fe	21.495 ± 0.694	21.720	18.020 ± 1.684	17.600	4.00	0.142
Cu	0.620 ± 0.077	0.564	0.553 ± 0.012	0.552	8.00	0.624
Se	0.242 ± 0.022	0.244	0.310 ± 0.032	0.336	4.00	0.142
Мо	0.033 ± 0.009	0.026	0.070 ± 0.022	0.053	4.00	0.142
Sb	0.282 ± 0.115	0.279	<loq< td=""><td>0.005</td><td>2.50</td><td>0.029</td></loq<>	0.005	2.50	0.029
Pb	0.009 ± 0.002	0.009	0.009 ± 0.004	0.005	9.00	0.410
Cr	0.180 ± 0.051	0.215	0.084 ± 0.008	0.090	5.00	0.117
Ni	0.065 ± 0.026	0.041	0.063 ± 0.006	0.057	10.00	0.602
Mn	0.218 ± 0.071	0.286	0.342 ± 0.019	0.350	3.00	0.086
Zn	12.070 + 1.299	11,450	11.640 ± 0.287	12.000	9.00	0.805

Tabella 32. Media, errore standard e mediana delle concentrazioni nella zona di <u>maggior impatto</u>. Differenze fra le due campagne di campionamento. Significatività per test ad una coda (5 campioni vs. 5): U<4

	l campionamento		II campio	namento		
	(ante o	peram)	(post o	peram)	U	р
	media ± e.s.	mediana	media ± e.s.	mediana		
PCDD/Fs lim. sup.	0.999 ± 0.514	0.493	1.352 ± 0.316	1.352	6.00	0.175
DL-PCBs lim. sup.	2.764 ± 1.111	1.450	2.796 ± 0.767	2.795	12.00	0.917
PCDD/Fs+DL-PCBs lim. sup.	3.763 ± 1.499	1.943	4.146 ± 0.824	4.146	12.00	0.917
PCDD/Fs lim. int.	0.986 ± 0.521	0.461	1.330 ± 0.322	1.330	6.00	0.175
DL-PCBs lim. int.	2.748 ± 1.112	1.433	2.790 ± 0.769	2.790	12.00	0.917
PCDD/Fs+DL-PCBs lim. int.	3.703 ± 1.508	1.895	4.120 ± 0.832	4.120	12.00	0.917
PCDD/Fs lim. inf.	0.912 ± 0.527	0.429	1.309 ± .327	1.309	7.00	0.251
DL-PCBs lim. inf.	2.731 ± 1.112	1.417	2.785 ± 0.771	2.785	12.00	0.917
PCDD/Fs+DL-PCBs lim. inf.	3.644 ± 1.517	1.846	4.094 ± 0.840	4.094	12.00	0.917
NDL-PCBs lim. sup	18.706 ± 7.274	8.572	16.920 ± 3.948	16.920	11.00	0.753
NDL-PCBs lim. int	16.706 ± 7.600	7.072	15.520 ± 3.904	15.520	11.00	0.753
NDL-PCBs lim. inf	14.706 ± 7.934	5.572	14.120 ± 3.862	14.120	11.00	0.753
Al	0.118 ± 0.072	0.005	0.019 ± 0.014	0.019	9.00	0.368
V	0.127 ± 0.077	0.072	0.239 ± 0.018	0.239	5.00	0.117
Fe	19.848 ± 1.700	20.600	19.180 ± 2.084	19.180	11.00	0.754
Cu	0.600 ± 0.038	0.580	0.597 ± 0.034	0.597	11.00	0.754
Se	0.278 ± 0.015	0.278	0.393 ± 0.086	0.393	5.00	0.116
Мо	0.062 ± 0.005	0.064	0.073 ± 0.024	0.073	10.50	0.675
Sb	0.107 ± 0.102	0.005	0.009 ± 0.004	0.009	12.00	0.881
Pb	0.009 ± 0.002	0.007	<loq< td=""><td>0.005</td><td>5.00</td><td>0.054</td></loq<>	0.005	5.00	0.054
Cr	0.119 ± 0.065	0.071	0.056 ± 0.013	0.056	10.00	0.602
Ni	0.091 ± 0.040	0.053	0.051 ± 0.011	0.051	12.00	0.917
Mn	0.251 ± 0.015	0.244	0.253 ± 0.016	0.253	12.00	0.917
Zn	11.420 ± 0.637	12.240	11.322 ± 0.822	11.322	12.00	0.916

Tabella 33. Media, errore standard e mediana delle concentrazioni nella zona di controllo. Differenze fra le due campagne di campionamento. Significatività per test ad una coda (5 campioni vs. 5): U<4 Nelle uova la **differenza percentuale**²⁴ fra le medie del limite superiore e inferiore dei totali TEQ è estremamente bassa. Per questo motivo i campioni sono considerabili conformi agli standard di analisi statistica secondo lo Scientific Report di EFSA (2012), che ammette uno scarto fra limite superiore e inferiore non superiore al 30%.

Nella raccomandazione della commissione del 23 agosto 2011²⁵, 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_{lw}. Sia i campioni di uova raccolti in fase ante operam che quelli prelevati nel post operam risultano al di sopra del livello di azione consigliato in diversi casi. Queste situazioni in genere riflettono una problematica di micro-inquinamento a livello di azienda agricola causato spesso da una cattiva gestione dello stoccaggio e smaltimento rifiuti.

Confronto spaziale (differenze fra area a maggior impatto e area di controllo)

Di seguito vengono elencati i risultati del test U di Mann-Whitney; per le medie e le mediane si fa riferimento alle tabelle precedenti. Effettuando un confronto tra le aziende in area di maggiore e minore impatto, per ciascuna delle campagne di campionamento, non sono state rilevate differenze, fatto salvo per una maggior presenza di manganese in area di maggior impatto durante il periodo post operam.

	l camp (ante	ionamento operam)	ll camp (post	ionamento operam)
	U	Р	U	р
PCDD/Fs lim. sup. (pgTEQ/g _{lw})	8.00	0.347	12.00	0.917
DL-PCBs lim. sup. (pgTEQ/g _{lw})	12.00	0.917	12.00	0.917
PCDD/Fs+DL-PCBs lim. sup. (pgTEQ/g _{lw})	12.00	0.917	12.00	0.917
PCDD/Fs lim. int. (pgTEQ/g _{lw})	8.00	0.347	12.00	0.917
DL-PCBs lim. int. (pgTEQ/g _{lw})	12.00	0.917	12.00	0.917
PCDD/Fs+DL-PCBs lim. int. (pgTEQ/g _{lw})	12.00	0.917	12.00	0.917
PCDD/Fs lim. inf. (pgTEQ/g _{lw})	8.00	0.347	12.00	0.917
DL-PCBs lim. inf. (pgTEQ/g _{lw})	12.00	0.917	12.00	0.917
PCDD/Fs+DL-PCBs lim. inf. (pgTEQ/g _{lw})	12.00	0.917	12.00	0.917
NDL-PCBs lim. sup (ng/g _{iw})	8.00	0.346	8.00	0.347
NDL-PCBs lim. int (ng/glw)	8.00	0.346	8.50	0.402
NDL-PCBs lim. inf (ng/g _{iw})	8.00	0.346	9.00	0.465
Al (mg/Kg)	9.50	0.884	10.00	0.317
V (mg/Kg)	7.00	0.462	9.00	0.465
Fe (mg/Kg)	6.00	0.327	10.00	0.602
Co (mg/Kg)	8.00	0.371	12.5	1.000
Cu (mg/Kg)	9.00	0.806	8.00	0.347
Se (mg/Kg)	5.00	0.221	11.00	0.753
Mo (mg/Kg)	2.00	0.050	11.00	0.754
Sb (mg/Kg)	5.00	0.180	10.00	0.317
Pb (mg/Kg)	12.00	0.914	10.00	0.317
Cr (mg/Kg)	9.00	0.465	4.500	0.094
Ni (mg/Kg)	10.00	0.602	10.50	0.671
Mn (mg/Kg)	8.00	0.624	2.00	0.028
Zn (mg/Kg)	9.00	0.806	11.50	0.834

Tabella 34. Confronto fra area a maggior impatto e area di controllo rispettivamente in fase ante operam e post operam. Per le medie dei campioni si fa riferimento alle Tabelle 12 e 13.

È importante ricordare che molti metalli ricercati non sono tossici per l'uomo a meno che non siano assunti in altissime quantità: ferro, zinco, rame, cobalto (tossico allo stato ionico, assunto solo tramite vitamina B12), iodio, fluoro, manganese, molibdeno e selenio sono oligoelementi essenziali all'organismo seppur in minime quantità. Le quantità registrate nelle analisi eseguite fino ad oggi sono appropriate alla dieta umana: per esempio, il fabbisogno giornaliero di manganese, secondo le indicazioni fornite dall'Istituto Superiore di Sanità, varia tra gli 1 e i 10 mg²⁶.

²⁴ Differenza percentuale tra i due limiti = $\left(1 - \frac{limite inferiore}{limite superiore}\right) * 100$

²⁵ 2011/516/UE. I valori sono riferiti ai totali TEQ-limite superiore distintamente per PCDD/Fs e PCBs

²⁶ http://www.epicentro.iss.it/problemi/sali/oligoelementi.asp

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

In tabella sono elencati i congeneri che hanno contribuito con una quota maggiore del 2% alla somma dei totali TEQlimite superiore nelle uova.

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).

I congeneri più rappresentati nel post operam sono essenzialmente gli stessi già descritti nell'ante operam.

	I campionamento (ante operam)		II campio (post c	onamento operam)
	Maggior impatto	Controllo	Maggior impatto	Controllo
2,3,7,8 TCDD	1.66	4.77	3.06	3.23
1,2,3,7,8 PeCDD	2.57	2.53	4.60	7.20
1,2,3,6,7,8 HxCDD	1.36	2.09	2.03	2.43
2,3,7,8 TCDF	3.93	4.35	3.35	4.21
2,3,4,7,8 PeCDF	11.53	3.52	6.88	8.53
1,2,3,4,7,8 HxCDF	2.77	2.48	2.30	2.49
1,2,3,6,7,8 HxCDF	2.29	1.76	1.58	2.02
DL-PCB 126 N.O.	55.82	64.78	64.37	56.84
DL-PCB 169 N.O.	1.75	1.90	1.35	2.27
DL-PCB 118 M.O.	5.40	2.88	3.01	2.39

Tabella 35. Contributo percentuale dei singoli congeneri al totale TEQ-limite superiore (media dei 5 contributi per l'area di maggior impatto e dei 5 contributi per l'area di controllo)

Valutazione del profilo tossicologico rispetto ai dati EFSA

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. La distribuzione percentuale dei raggruppamenti di microinquinanti organoclorurati nei nostri campioni è rappresentata nelle tabelle seguenti.

Contributo % Lim. Superiore	l campionamento (ante operam)		II campionamento (post operam)		Valutazioni di EFSA (2012) - %
	impatto	controllo	impatto controllo		
PCDDs	8.68	13.08	12.16	16.29	27
PCDFs	23.58	15.01	16.60	17.15	21
MONO-OPCBs	9.80	4.83	5.23	3.94	4
N.OPCBs	57.94	67.08	66.01	59.36	48

Tabella 36. Contributo percentuale delle famiglie dei congeneri al totale TEQ-limite superiore nel primo e nel secondo campionamento

Contributo % Lim.Inferiore	l campionamento (ante operam)		II campic (post o	pnamento peram)	Valutazioni di EFSA (2012) - %
	impatto	controllo	impatto controllo		
PCDDs	7.15	8.27	11.61	14.83	22
PCDFs	25.34	14.04	16.56	20.90	19
MONO-OPCBs	10.85	5.12	5.27	3.99	2
N.OPCBs	56.67	72.58	66.55	60.28	57

Tabella 37. Contributo percentuale delle famiglie dei congeneri al totale TEQ-limite inferiore nel primo e nel secondo campionamento

Le tabelle mostrano che i campioni di uova prelevati sul nostro territorio sono stati fino ad oggi caratterizzati da un contributo percentuale di NO-PCB lievemente superiore rispetto a quello stimato da EFSA, mentre le diossine sembrano apportare un contributo al profilo tossicologico che è lievemente minore rispetto agli standard europei.

Organoclorurati: profilo chimico dei campioni

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 monoorto-clorurati, che risultano essere ubiquitari nell'ambiente. Le 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.

Avendo a disposizione un campionamento post operam è possibile valutare se dal 2012 al 2013 si è verificato qualche cambiamento nel profilo chimico dei campioni. Il test U di Mann Withney è stato utilizzato per investigare eventuali differenze fra le concentrazioni dei congeneri distinti fra loro.

I congeneri che hanno subito variazioni di concentrazione nel tempo sono risultati essere²⁷:

12378 PeCDD

169-NO-PCB

Come si evince dalla tabella 38 la concentrazione dei due congeneri è maggiore nel campionamento post operam: infatti nell'ante operam la soglia di rilevabilità è stata superata soltanto una volta per ciascun congenere (il superamento è a carico di due campioni differenti).

		Numerosità	Rango medio	Somma dei ranghi
	ante operam	10	8.25	82.50
12378PeCDD	post operam	10	12.75	127.50
	Totale	20		
	ante operam	10	7.85	78.50
169-NO-PCB	post operam	10	13.15	131.50
	Totale	20		

Tabella 38. Rango medio degli analiti distinti per campagna di campionamento (ma non per area di origine)

Separando i campioni prelevati in area di maggior e minore impatto, si osserva una sola differenza fra ante e post operam a carico del NO-PCB 169 solo nei campioni prelevati in area di controllo (U=2.5, p=0.019). Poiché i dati a disposizione sono esigui e l'aumento della concentrazione sembra essere maggiormente a carico dell'area a minor impatto, non è attualmente possibile attribuire le variazioni osservate né all'attività del PAIP né a quella di un altro qualsiasi fattore di confondimento identificabile.

Il grafico (Figura 11) mostra come il contributo percentuale al profilo chimico dei singoli congeneri sia piuttosto omogeneo nei vari gruppi di campionamento. L'unica eccezione è rappresentata dal PCB 114 che risulta piuttosto alto nell'area di maggior impatto nel campionamento ante operam. Sebbene il contributo sia ben distinguibile da un punto di vista grafico, la differenza rispetto al post operam non è significativa. Questo perché l'alto contributo percentuale osservato nell'impatto-ante operam è essenzialmente dovuto ad un campione anomalo caratterizzato da una concentrazione di 9719.86 pg/g_{iw}. Come osservato in precedenza, i test statistici non parametrici applicati a

²⁷ Sostanze, valore del test statistico e della probabilità associata, tra parentesi il numero di campioni che hanno superato la soglia di rilevabilità:

⁻¹²³⁷⁸ PeCDD: U=23.5 p=0.024 (numero di campioni che hanno superato la soglia di rilevabilità: 1°campionamento n=1, 2°camp. n=5)

⁻¹⁶⁹⁻NO-PCB: U=27.5 p=0.036 (numero ci campioni che hanno superato la soglia di rilevabilità: 1°campionamento n=1, 2°camp. n=7)

piccoli campioni risultano più robusti in caso di dati anomali, fornendo risultati più attendibili. Nel campionamento successivo la concentrazione di PCB 114 nello stesso allevamento è scesa a 79.34 pg/g_{iw}.

Il confronto fra area a maggior impatto e area di controllo non ha evidenziato differenze fra le due zone di campionamento né per quanto riguarda la campagna ante operam, né per quanto riguarda la campagna post operam.



Figura 11. Profilo chimico medio nei campioni raccolti in area di maggior impatto e in area di controllo nelle uova

MATRICI DI NATURA AGRONOMICA

Le campagne di campionamento attualmente disponibili per le analisi sono: 4 per pomodoro e cucurbitacee, 3 per il frumento. Poiché, a causa della rotazione delle colture, il prelievo viene eseguito in particelle catastali diverse da un anno all'altro, le analisi statistiche sono state condotte assumendo i campioni come indipendenti. Il numero dei campioni viene specificato di seguito.

- Pomodoro: dai campionamenti del 2011 e 2012 è stato possibile ottenere un totale complessivo di 12 campioni (6 campioni nel 2011 e 6 nel 2012), distinti in base alla provenienza (3 in area di controllo, 3 in area di maggior impatto, per ciascun anno di campionamento). Sia nell'anno 2013 che nel 2014 è stato possibile ampliare il numero di campioni reclutando 4 aziende in area di maggior impatto e 4 in area di controllo, per un totale di otto campioni all'anno.
- Cucurbitaceae con buccia non commestibile (zucca, melone, anguria): poiché queste matrici sono particolarmente sensibili alle condizioni climatiche e alla piovosità, non è sempre possibile prevedere quale sarà il numero di campioni a disposizione, così come la tipologia di matrice coltivata. Anche per le cucurbitacee nel 2011 e nel 2012 sono disponibili soltanto 12 campioni (6 per anno), mentre nel 2013 i campioni sono stati 8 (4 in area di maggior impatto e 4 in area di controllo). Nel 2014 è stato possibile collezionare 10 campioni (5 vs. 5). Nell'estate 2013 non è stato possibile campionare le zucche, la cui produzione è stata scarsa e ritardata. Di conseguenza contrariamente agli anni 2011 e 2012, in cui erano stati prelevati per ciascun anno tre diversi tipi di campioni (1 zucca, 1 anguria e 1 melone per ciascuna delle due aree in studio) nell'anno 2013 sono stati prelevati 2 campioni di anguria e 2 di melone sia dall'area di maggior impatto che dall'area di controllo. Nel 2014 ai campioni di melone e anguria è stato possibile aggiungere di nuovo le zucche.
- Frumento: sono disponibili, per la fase ante-operam soltanto i dati relativi alla seconda campagna di campionamento delle matrici agronomiche; questo perché la prima campagna (2011) è stata avviata ad agosto, quando i campi di grano erano stati già mietuti. Ai 6 campioni prelevati nel 2012 (3 controlli vs. 3 provenienti dall'area a maggior impatto) è adesso possibile aggiungere 8 campioni prelevati nel 2013 e 8 campioni 2014 (4 controlli vs. 4 in impatto).

Considerazioni generali

- Nei campionamenti 2011-12 diossine e furani sono presenti solo in tracce; nel 2013 è possibile rilevare tracce di OCDD e di 2,3,7,8-TCDF solo in 2 campioni di frumento mentre nelle altre matrici diossine e furani sono sempre al di sotto delle soglie di rilevabilità strumentale. Nel 2014 diossine e furani non sono mai stati rilevati in nessuna matrice.
- Nei campionamenti 2011-12 i non-orto PCBs (molecole di PCB a tossicità più alta) sono rappresentati quasi esclusivamente dal PCB 77 (che ha tuttavia un fattore di tossicità equivalente molto bassa: 0.0001) e soltanto nella seconda campagna di campionamento. Nel 2013 si osserva la completa non rilevabilità di nonorto PCBs per quanto riguarda pomodoro e cucurbitacee, mentre il PCB 77 risulta sempre quantificabile nei campioni di frumento. Nel 2014 i non-orto PCB non sono mai stati rilevati in nessuna delle matrici.
- I mono-orto PCBs (molecole di PCB a tossicità molto bassa) sono rilevabili, ma in concentrazioni sempre piuttosto basse: dal 2012 al 2013 si può notare un calo evidente nella rilevabilità del PCB 167, mentre con il procedere dei campionamenti si osserva una presenza sempre più evidente dei PCB 105 e 118. Nel 2014 sono stati rilevati vari congeneri di mono-orto PCBs fra cui i più diffusi rimangono il 105, il 118 e il 167, inoltre si evidenziano tracce di PCB 157.
- Fra i metalli analizzati nel 2011-2012, mercurio, uranio, tallio ed argento sono risultati sempre al di sotto della soglia di rilevabilità; tale situazione si osserva anche nel 2013 fatta eccezione per un unico campione di pomodoro in cui è stata rilevata una concentrazione di mercurio pari a 0.008 mg/Kg. Nel 2014 la soglia di rilevabilità dell'uranio è stata raggiunta in due campioni di frumento, uno in area di deposizione (0.007 mg/Kg) e uno in area di controllo (0.005 mg/Kg).

Come per i campioni di fieno e latte, nel confronto fra le campagne di campionamento, in principio non è stata operata distinzione fra area a maggior impatto e area di controllo. Dopo la prima analisi che confronta 6 campioni (prima campagna, ove presente) vs. 6 (seconda campagna) vs. 8 (terza campagna) vs. 8 oppure 10 (quarta campagna) si è provveduto a stratificare in funzione dell'area di provenienza delle matrici.

Organoclorurati (calcolo dei totali TEQ) e metalli

Confronto temporale (dati non stratificati per area di provenienza)

Come già accennato nelle considerazioni generali, la terza e la quarta campagna di campionamento sono state caratterizzate da livelli di diossine e furani sempre al di sotto della soglia di rilevabilità strumentale, sia in area di maggior impatto che in area di controllo. In generale nelle matrici di origine vegetale, il confronto fra concentrazioni di organoclorurati, pur avendo significato statistico, non risulta particolarmente rilevante dal punto di vista biologico, dati i livelli bassissimi degli inquinanti in esame. Inoltre, per valori inferiori al quarto decimale si sono talvolta incontrati problemi di approssimazione, a causa dei quali spesso non è possibile trarre informazioni dal confronto delle medie e delle mediane riportate nelle tabelle (che con l'approssimazione, risultano uguali fra loro). Nonostante questo, di seguito vengono riportati comunque tutti i confronti operati sui campionamenti i cui analiti sono risultati sopra la soglia di rilevabilità in almeno tre sessioni.

Come si nota dalle tabelle, nelle matrici vegetali la concentrazione dei metalli (sia inquinanti che oligoelementi utili) assume una rilevanza maggiore per la valutazione della qualità delle matrici, rispetto a quanto non sia per la concentrazione degli organo clorurati. Tuttavia è bene discutere i risultati nella loro completezza, a maggior ragione se si considera che il quadro di sintesi mostra un andamento coerente in quasi tutte le sue parti.

Nel pomodoro, il test di Kurskall Wallis rileva differenze nella concentrazione degli organo clorurati e di vari metalli quali alluminio, vanadio, ferro, cromo, nichel e zinco. Tuttavia nessuno degli analiti mostra un trend in crescita²⁸.

	I campionamento	Il campionamento	III campionamento	IV campionamento
	(anno 2011)	(anno 2012)	(anno 2013)	(anno 2014)
PCDD/Fs lim. sup. (ng/Kg)	0.095 ± 0.016	0.079 ± <0.001	<loq< td=""><td><loq< td=""></loq<></td></loq<>	<loq< td=""></loq<>
DL-PCBs lim. sup. (ng/Kg)	0.013 ± <0.001	0.013 ± <0.001	0.013 ± <0.001	0.013 ± <0.001
PCDD/Fs+DL-PCBs lim. sup. (ng/Kg)	0.108 ± 0.016	0.092 ± <0.001	0.092 ± <0.001	0.092 ± <0.001
PCDD/Fs lim. int. (ng/Kg)	0.058 ± 0.019	0.040 ± 0.001	<loq< td=""><td><loq< td=""></loq<></td></loq<>	<loq< td=""></loq<>
DL-PCBs lim. int. (ng/Kg)	0.007 ± <0.001	0.007 ± <0.001	0.007 ± <0.001	0.007 ± <0.001
PCDD/Fs+DL-PCBs lim. int. (ng/Kg)	0.065 ± 0.019	0.047 ± 0.001	0.046 ± <0.001	0.046 ± <0.001
PCDD/Fs lim. inf. (ng/Kg)	0.022 ± 0.022	0.002 ± 0.002	<loq< td=""><td><loq< td=""></loq<></td></loq<>	<loq< td=""></loq<>
DL-PCBs lim. inf. (ng/Kg)	<0.001 ± <0.001	<0.001 ±<0.001	<0.001 ± <0.001	<0.001 ± <0.001
PCDD/Fs+DL-PCBs lim. inf. (ng/Kg)	0.022 ± 0.022	0.002 ± 0.001	<0.001 ± <0.001	<0.001 ± <0.001
NDL-PCBs lim. sup (ng/Kg)	<loq< td=""><td><loq< td=""><td><loq< td=""><td><loq< td=""></loq<></td></loq<></td></loq<></td></loq<>	<loq< td=""><td><loq< td=""><td><loq< td=""></loq<></td></loq<></td></loq<>	<loq< td=""><td><loq< td=""></loq<></td></loq<>	<loq< td=""></loq<>
NDL-PCBs lim. int (ng/Kg)	<loq< td=""><td><loq< td=""><td><loq< td=""><td><loq< td=""></loq<></td></loq<></td></loq<></td></loq<>	<loq< td=""><td><loq< td=""><td><loq< td=""></loq<></td></loq<></td></loq<>	<loq< td=""><td><loq< td=""></loq<></td></loq<>	<loq< td=""></loq<>
NDL-PCBs lim. inf (ng/Kg)	<loq< td=""><td><loq< td=""><td><loq< td=""><td><loq< td=""></loq<></td></loq<></td></loq<></td></loq<>	<loq< td=""><td><loq< td=""><td><loq< td=""></loq<></td></loq<></td></loq<>	<loq< td=""><td><loq< td=""></loq<></td></loq<>	<loq< td=""></loq<>
Al (mg/Kg)	0.334 ± 0.061	0.549 ± 0.108	0.273 ± 0.051	0.205 ± 0.016
V (mg/Kg)	0.033 ± 0.014	0.112 ± 0.019	0.128 ± 0.003	<loq< td=""></loq<>
Fe (mg/Kg)	5.071 ± 1.307	3.359 ± 0.151	3.735 ± 0.200	2.384 ± 0.100
Co (mg/Kg)	<loq< td=""><td><loq< td=""><td><loq< td=""><td>0.005 ± <0.001</td></loq<></td></loq<></td></loq<>	<loq< td=""><td><loq< td=""><td>0.005 ± <0.001</td></loq<></td></loq<>	<loq< td=""><td>0.005 ± <0.001</td></loq<>	0.005 ± <0.001
Cu (mg/Kg)	1.033 ± 0.050	1.293 ± 0.108	1.261 ± 0.216	1.024 ± 0.058
Se (mg/Kg)	0.009 ± 0.002	0.006 ± 0.001	<loq< td=""><td>0.006 ± 0.001</td></loq<>	0.006 ± 0.001
Mo (mg/Kg)	0.032 ± 0.005	0.047 ± 0.009	0.045 ± 0.008	0.033 ± 0.010
Sb (mg/Kg)	<loq< td=""><td>0.016 ± 0.005</td><td><loq< td=""><td><loq< td=""></loq<></td></loq<></td></loq<>	0.016 ± 0.005	<loq< td=""><td><loq< td=""></loq<></td></loq<>	<loq< td=""></loq<>
Pb (mg/Kg)	0.029 ± 0.024	0.008 ± 0.002	0.010 ± 0.0003	0.009 ± 0.002
Cd (mg/Kg)	0.012 ± 0.002	0.010 ± 0.002	0.019 ± 0.010	0.008 ± 0.001
Cr (mg/Kg)	0.010 ± 0.002	0.103 ± 0.023	0.070 ± 0.002	0.063 ± 0.005
As (mg/Kg)	<loq< td=""><td>0.005 ± <0.001</td><td><loq< td=""><td><loq< td=""></loq<></td></loq<></td></loq<>	0.005 ± <0.001	<loq< td=""><td><loq< td=""></loq<></td></loq<>	<loq< td=""></loq<>
Ni (mg/Kg)	0.059 ± 0.011	0.097 ± 0.008	0.081 ± 0.006	0.071 ± 0.003
Mn (mg/Kg)	1.069 ± 0.157	0.798 ± 0.030	0.903 ± 0.056	0.716 ± 0.037
Zn (mg/Kg)	2.604 ± 0.282	1.880 ± 0.162	2.319 ± 0.115	1.383 ± 0.077

Tabella 39. 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 nelle quattro campagne di campionamento. (6 vs. 6 vs. 8 vs.8)

²⁸ Si rammenta che i test per il trend (test di Page e test di Jonckeere-Terpstra) sono entrambi ad una coda e, in questo caso, testano l'ipotesi H_1 che esista un andamento in crescita, in opposizione all'ipotesi nulla H_0 : trend assente oppure in calo. Le significatività riscontrate dal test di Jonckeere-Terpstra elencate di seguito, sono associate ad un valore della statistica test negativo, il che significa che il test sarebbe significativo solo nel caso in cui l'ipotesi alternativa assumesse l'esistenza di un trend in calo.

	I	II	III	IV	test KW	test KW	test JT	test JT
	campionamento	campionamento	campionamento	campionamento	χ²	р	standard	р
PCDDF_max	0.078	0.078	<loq< td=""><td><loq< td=""><td>_</td><td>_</td><td>_</td><td>_</td></loq<></td></loq<>	<loq< td=""><td>_</td><td>_</td><td>_</td><td>_</td></loq<>	_	_	_	_
PCB_max	0.013	0.013	0.013	0.013	7.73	0.052	-1.19	0.234
PCDDF_PCB_max	0.092	0.092	0.092	0.092	7.51	0.057	-1.23	0.218
PCDDF_int	0.039	0.039	<loq< td=""><td><loq< td=""><td>_</td><td>-</td><td>_</td><td>_</td></loq<></td></loq<>	<loq< td=""><td>_</td><td>-</td><td>_</td><td>_</td></loq<>	_	-	_	_
PCB_int	0.007	0.007	0.007	0.007	8.45	0.038	-1.07	0.286
PCB_PCDD_int	0.046	0.046	0.046	0.046	8.20	0.042	-1.11	0.268
PCDDF_min	0.000	0.000	<loq< td=""><td><loq< td=""><td>_</td><td>_</td><td>_</td><td>_</td></loq<></td></loq<>	<loq< td=""><td>_</td><td>_</td><td>_</td><td>_</td></loq<>	_	_	_	_
PCB_min	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	10.16	0.017	-1.31	0.189
PCB_PCDDF_min	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	9.88	0.020	-1.36	0.176
NDL_PCB_max	<loq< td=""><td><loq< td=""><td><loq< td=""><td><loq< td=""><td>_</td><td>_</td><td>_</td><td>_</td></loq<></td></loq<></td></loq<></td></loq<>	<loq< td=""><td><loq< td=""><td><loq< td=""><td>_</td><td>_</td><td>_</td><td>_</td></loq<></td></loq<></td></loq<>	<loq< td=""><td><loq< td=""><td>_</td><td>_</td><td>_</td><td>_</td></loq<></td></loq<>	<loq< td=""><td>_</td><td>_</td><td>_</td><td>_</td></loq<>	_	_	_	_
NDL_PCB_int	<loq< td=""><td><loq< td=""><td><loq< td=""><td><loq< td=""><td>_</td><td>_</td><td>_</td><td>_</td></loq<></td></loq<></td></loq<></td></loq<>	<loq< td=""><td><loq< td=""><td><loq< td=""><td>_</td><td>_</td><td>_</td><td>_</td></loq<></td></loq<></td></loq<>	<loq< td=""><td><loq< td=""><td>_</td><td>_</td><td>_</td><td>_</td></loq<></td></loq<>	<loq< td=""><td>_</td><td>_</td><td>_</td><td>_</td></loq<>	_	_	_	_
NDL_PCB_min	<loq< td=""><td><loq< td=""><td><loq< td=""><td><loq< td=""><td>_</td><td>_</td><td>_</td><td>_</td></loq<></td></loq<></td></loq<></td></loq<>	<loq< td=""><td><loq< td=""><td><loq< td=""><td>_</td><td>_</td><td>_</td><td>_</td></loq<></td></loq<></td></loq<>	<loq< td=""><td><loq< td=""><td>_</td><td>_</td><td>_</td><td>_</td></loq<></td></loq<>	<loq< td=""><td>_</td><td>_</td><td>_</td><td>_</td></loq<>	_	_	_	_
Alluminio	0.309	0.471	0.220	0.216	12.27	0.007	-2.36	0.018
Vanadio	0.021	0.104	0.128	0.005	22.08	0.000	-1.01	0.313
Ferro	5.568	3.441	3.695	2.385	11.14	0.011	-2.75	0.006
Cobalto	<loq< td=""><td><loq< td=""><td><loq< td=""><td>0.005</td><td>_</td><td>_</td><td>_</td><td>_</td></loq<></td></loq<></td></loq<>	<loq< td=""><td><loq< td=""><td>0.005</td><td>_</td><td>_</td><td>_</td><td>_</td></loq<></td></loq<>	<loq< td=""><td>0.005</td><td>_</td><td>_</td><td>_</td><td>_</td></loq<>	0.005	_	_	_	_
Rame	1.008	1.289	1.021	1.060	3.67	0.300	-0.51	0.608
Selenio	0.007	0.005	0.005	0.005	6.16	0.104	-1.76	0.079
Molibdeno	0.033	0.040	0.048	0.024	4.47	0.215	-0.51	0.608
Antimonio	<loq< td=""><td>0.016</td><td><loq< td=""><td><loq< td=""><td>_</td><td>_</td><td>_</td><td>_</td></loq<></td></loq<></td></loq<>	0.016	<loq< td=""><td><loq< td=""><td>_</td><td>_</td><td>_</td><td>_</td></loq<></td></loq<>	<loq< td=""><td>_</td><td>_</td><td>_</td><td>_</td></loq<>	_	_	_	_
Piombo	0.005	0.007	0.010	0.008	7.69	0.053	1.91	0.056
Cadmio	0.012	0.011	0.009	0.008	3.92	0.270	-1.86	0.063
Cromo	0.009	0.102	0.070	0.061	15.00	0.002	1.66	0.096
Arsenico	<loq< td=""><td>0.005</td><td><loq< td=""><td><loq< td=""><td>_</td><td>_</td><td>_</td><td>_</td></loq<></td></loq<></td></loq<>	0.005	<loq< td=""><td><loq< td=""><td>_</td><td>_</td><td>_</td><td>_</td></loq<></td></loq<>	<loq< td=""><td>_</td><td>_</td><td>_</td><td>_</td></loq<>	_	_	_	_
Nichel	0.055	0.095	0.078	0.071	8.02	0.046	-0.16	0.869
Manganese	0.969	0.797	0.840	0.710	6.40	0.094	-1.83	0.068
Zinco	2.515	1.865	2.275	1.295	16.97	0.001	-3.16	0.002

Tabella 40. Mediane dei quattro campionamenti (dati aggregati). Risultati del test di Kruskall Wallis (confronto di n campioni indipendenti- χ^2 e p) e del test di Jonckheere Terpstra (test per il trend- statistiche JT standard e p)

Confrontando il set completo dei dati ante operam con quello post operam si osserva una maggior concentrazione di organo clorurati in periodo precedente all'accensione del PAIP (DL-PCBs e PCDD/Fs+DL-PCBs limite superiore e intermedio: U=52 p=0.041; DL-PCBs e PCDD/Fs+DL-PCBs limite inferiore: U=46 p=0.020). Anche l'alluminio risulta maggiormente concentrato nel periodo ante operam (U=30.00 p=0.002, Figura 12) mentre il piombo (Figura 13) risulta più rappresentato nel post operam (U=43.50 p=0.014) sebbene nell'ante operam sia stato rinvenuto un campione caratterizzato da una concentrazione sufficientemente alta da innalzare la media generale (visibile nel grafico come outlier²⁹).



Figura 12. Distribuzione dei valori per gli analiti maggiormente concentrati in fase ante operam. NB. Nel grafico PCDDF_PCB_max non è visibile un outlier registrato nell'ante operam con concentrazione maggiore di 0.096 ng/Kg.

²⁹ Outlier: dato estremo da considerarsi anomalo



Figura 13. Distribuzione dei valori per l'analita maggiormente concentrato in periodo post operam, piombo.

Confronto temporale (dati stratificati per area di provenienza)

	I campionamento	II campionamento	III campionamento	IV campionamento
PCDD/Fs lim. sup. (ng/Kg)	0.111 ± 0.033	0.079 ± 0.001	<loq< td=""><td><loq< td=""></loq<></td></loq<>	<loq< td=""></loq<>
DL-PCBs lim. sup. (ng/Kg)	0.013 ± <0.001	0.013 ± <0.001	0.013 ± <0.001	0.013 ± <0.001
PCDD/Fs+DL-PCBs lim. sup. (ng/Kg)	0.124 ± 0.033	0.093 ± 0.001	0.092 ± <0.001	0.092 ± <0.001
PCDD/Fs lim. int. (ng/Kg)	0.077 ± 0.038	0.041 ± 0.002	<loq< td=""><td><loq< td=""></loq<></td></loq<>	<loq< td=""></loq<>
DL-PCBs lim. int. (ng/Kg)	0.007 ± <0.001	0.007 ± <0.001	0.007 ± <0.001	0.007 ± <0.001
PCDD/Fs+DL-PCBs lim. int. (ng/Kg)	0.084 ± 0.038	0.048 ± 0.002	0.046 ± <0.001	0.046 ± <0.001
PCDD/Fs lim. inf. (ng/Kg)	0.044 ± 0.044	0.003 ± 0.003	<loq< td=""><td><loq< td=""></loq<></td></loq<>	<loq< td=""></loq<>
DL-PCBs lim. inf. (ng/Kg)	<0.001 ± <0.001	<0.001 ± <0.001	<0.001 ± <0.001	<0.001 ± <0.001
PCDD/Fs+DL-PCBs lim. inf. (ng/Kg)	0.044 ± 0.044	0.003 ± 0.003	<0.001 ± <0.001	<0.001 ± <0.001
NDL-PCBs lim. sup (ng/Kg)	<loq< td=""><td><loq< td=""><td><loq< td=""><td><loq< td=""></loq<></td></loq<></td></loq<></td></loq<>	<loq< td=""><td><loq< td=""><td><loq< td=""></loq<></td></loq<></td></loq<>	<loq< td=""><td><loq< td=""></loq<></td></loq<>	<loq< td=""></loq<>
NDL-PCBs lim. int (ng/Kg)	<loq< td=""><td><loq< td=""><td><loq< td=""><td><loq< td=""></loq<></td></loq<></td></loq<></td></loq<>	<loq< td=""><td><loq< td=""><td><loq< td=""></loq<></td></loq<></td></loq<>	<loq< td=""><td><loq< td=""></loq<></td></loq<>	<loq< td=""></loq<>
NDL-PCBs lim. inf (ng/Kg)	<loq< td=""><td><loq< td=""><td><loq< td=""><td><loq< td=""></loq<></td></loq<></td></loq<></td></loq<>	<loq< td=""><td><loq< td=""><td><loq< td=""></loq<></td></loq<></td></loq<>	<loq< td=""><td><loq< td=""></loq<></td></loq<>	<loq< td=""></loq<>
Al (mg/Kg)	0.392 ± 0.120	0.404 ± 0.035	0.196 ± 0.022	0.213 ± 0.010
V (mg/Kg)	0.053 ± 0.022	0.126 ± 0.024	0.134 ± 0.005	<loq< td=""></loq<>
Fe (mg/Kg)	6.961 ± 1.450	3.093 ± 0.172	3.468 ± 0.322	2.298 ± 0.101
Co (mg/Kg)	<loq< td=""><td><loq< td=""><td><loq< td=""><td>0.005 ± <0.001</td></loq<></td></loq<></td></loq<>	<loq< td=""><td><loq< td=""><td>0.005 ± <0.001</td></loq<></td></loq<>	<loq< td=""><td>0.005 ± <0.001</td></loq<>	0.005 ± <0.001
Cu (mg/Kg)	1.106 ± 0.068	1.333 ± 0.162	1.193 ± 0.310	1.063 ± 0.077
Se (mg/Kg)	0.010 ± 0.003	0.005 ± 0.000	<loq< td=""><td>0.007 ± 0.002</td></loq<>	0.007 ± 0.002
Mo (mg/Kg)	0.033 ± 0.011	0.034 ± 0.005	0.042 ± 0.013	0.041 ± 0.019
Sb (mg/Kg)	<loq< td=""><td>0.010 ± 0.005</td><td><loq< td=""><td><loq< td=""></loq<></td></loq<></td></loq<>	0.010 ± 0.005	<loq< td=""><td><loq< td=""></loq<></td></loq<>	<loq< td=""></loq<>
Pb (mg/Kg)	0.053 ± 0.048	0.006 ± 0.001	0.010 ± 0.0003	0.012 ± 0.003
Cd (mg/Kg)	0.014 ± 0.003	0.012 ± 0.001	0.030 ± 0.020	0.008 ± 0.001
Cr (mg/Kg)	0.015 ± 0.002	0.126 ± 0.025	0.070 ± 0.001	0.070 ± 0.006
As (mg/Kg)	<loq< td=""><td>0.005 ± 0.000</td><td><loq< td=""><td><loq< td=""></loq<></td></loq<></td></loq<>	0.005 ± 0.000	<loq< td=""><td><loq< td=""></loq<></td></loq<>	<loq< td=""></loq<>
Ni (mg/Kg)	0.060 ± 0.012	0.105 ± 0.015	0.069 ± 0.004	0.075 ± 0.003
Mn (mg/Kg)	1.120 ± 0.178	0.790 ± 0.012	0.903 ± 0.109	0.668 ± 0.027
Zn (mg/Kg)	2.916 ± 0.432	1.723 ± 0.222	2.330 ± 0.196	1.438 ± 0.143

Tabella 41. Media ed errore standard delle concentrazioni di analiti estratti da campioni provenienti dalla zona di maggior impatto (6 vs. 4 vs. <u>4</u>).

	l campionamento	II	111	IV	test KW,	test KW,	test JT,	test IT n
	reampionamento	campionamento	campionamento	campionamento	χ²	р	standard	(C3()1, p
PCDDF_max	0.078	0.078	<loq< td=""><td><loq< td=""><td>_</td><td>_</td><td>_</td><td>_</td></loq<></td></loq<>	<loq< td=""><td>_</td><td>_</td><td>_</td><td>_</td></loq<>	_	_	_	_
PCB_max	0.013	0.013	0.013	0.013	4.76	0.190	-1.76	0.078
PCDDF_PCB_max	0.092	0.092	0.092	0.092	4.76	0.190	-1.76	0.078
PCDDF_int	0.039	0.039	<loq< td=""><td><loq< td=""><td>-</td><td>-</td><td>_</td><td>_</td></loq<></td></loq<>	<loq< td=""><td>-</td><td>-</td><td>_</td><td>_</td></loq<>	-	-	_	_
PCB_int	0.007	0.007	0.007	0.007	4.76	0.190	-1.76	0.078
PCB_PCDD_int	0.046	0.046	0.046	0.046	4.76	0.190	-1.76	0.078
PCDDF_min	0.000	0.000	<loq< td=""><td><loq< td=""><td>_</td><td>_</td><td>_</td><td>_</td></loq<></td></loq<>	<loq< td=""><td>_</td><td>_</td><td>_</td><td>_</td></loq<>	_	_	_	_
PCB_min	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	4.76	0.190	-1.76	0.078
PCB_PCDDF_min	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	4.76	0.190	-1.76	0.078
NDL_PCB_max	<loq< td=""><td><loq< td=""><td><loq< td=""><td><loq< td=""><td>_</td><td>_</td><td>_</td><td>-</td></loq<></td></loq<></td></loq<></td></loq<>	<loq< td=""><td><loq< td=""><td><loq< td=""><td>_</td><td>_</td><td>_</td><td>-</td></loq<></td></loq<></td></loq<>	<loq< td=""><td><loq< td=""><td>_</td><td>_</td><td>_</td><td>-</td></loq<></td></loq<>	<loq< td=""><td>_</td><td>_</td><td>_</td><td>-</td></loq<>	_	_	_	-
NDL_PCB_int	<loq< td=""><td><loq< td=""><td><loq< td=""><td><loq< td=""><td>_</td><td>_</td><td>_</td><td>_</td></loq<></td></loq<></td></loq<></td></loq<>	<loq< td=""><td><loq< td=""><td><loq< td=""><td>_</td><td>_</td><td>_</td><td>_</td></loq<></td></loq<></td></loq<>	<loq< td=""><td><loq< td=""><td>_</td><td>_</td><td>_</td><td>_</td></loq<></td></loq<>	<loq< td=""><td>_</td><td>_</td><td>_</td><td>_</td></loq<>	_	_	_	_
NDL_PCB_min	<loq< td=""><td><loq< td=""><td><loq< td=""><td><loq< td=""><td>_</td><td>_</td><td>_</td><td>_</td></loq<></td></loq<></td></loq<></td></loq<>	<loq< td=""><td><loq< td=""><td><loq< td=""><td>_</td><td>_</td><td>_</td><td>_</td></loq<></td></loq<></td></loq<>	<loq< td=""><td><loq< td=""><td>_</td><td>_</td><td>_</td><td>_</td></loq<></td></loq<>	<loq< td=""><td>_</td><td>_</td><td>_</td><td>_</td></loq<>	_	_	_	_
Alluminio	0.337	0.382	0.215	0.219	8.04	0.045	-1.88	0.060
Vanadio	0.051	0.104	0.136	0.005	11.38	0.010	-0.86	0.388
Ferro	6.268	3.039	3.330	2.280	11.13	0.011	-3.24	0.001
Cobalto	<loq< td=""><td><loq< td=""><td><loq< td=""><td>0.005</td><td>_</td><td>_</td><td>_</td><td>_</td></loq<></td></loq<></td></loq<>	<loq< td=""><td><loq< td=""><td>0.005</td><td>_</td><td>_</td><td>_</td><td>_</td></loq<></td></loq<>	<loq< td=""><td>0.005</td><td>_</td><td>_</td><td>_</td><td>_</td></loq<>	0.005	_	_	_	_
Rame	1.160	1.336	0.986	1.085	2.02	0.567	-0.51	0.609
Selenio	0.009	0.005	0.005	0.005	5.10	0.165	-0.95	0.340
Molibdeno	0.039	0.034	0.049	0.024	0.73	0.866	0.17	0.864
Antimonio	<loq< td=""><td>0.005</td><td><loq< td=""><td><loq< td=""><td>_</td><td>-</td><td>-</td><td>_</td></loq<></td></loq<></td></loq<>	0.005	<loq< td=""><td><loq< td=""><td>_</td><td>-</td><td>-</td><td>_</td></loq<></td></loq<>	<loq< td=""><td>_</td><td>-</td><td>-</td><td>_</td></loq<>	_	-	-	_
Piombo	0.006	0.005	0.010	0.010	5.50	0.138	1.66	0.096
Cadmio	0.013	0.011	0.011	0.009	5.93	0.115	-2.24	0.025
Cromo	0.015	0.104	0.070	0.071	10.42	0.015	0.63	0.531
Arsenico	<loq< td=""><td><loq< td=""><td><loq< td=""><td><loq< td=""><td>_</td><td>_</td><td>_</td><td>_</td></loq<></td></loq<></td></loq<></td></loq<>	<loq< td=""><td><loq< td=""><td><loq< td=""><td>_</td><td>_</td><td>_</td><td>_</td></loq<></td></loq<></td></loq<>	<loq< td=""><td><loq< td=""><td>_</td><td>_</td><td>_</td><td>_</td></loq<></td></loq<>	<loq< td=""><td>_</td><td>_</td><td>_</td><td>_</td></loq<>	_	_	_	_
Nichel	0.064	0.095	0.067	0.076	8.37	0.039	0.29	0.776
Manganese	1.133	0.792	0.795	0.665	9.70	0.021	-2.90	0.004
Zinco	3.177	1.570	2.280	1.385	8.90	0.031	-2.33	0.020

Tabella 42. Mediane dei quattro campionamenti <u>zona di maggior impatto</u>. Risultati del test di Kruskall Wallis (confronto di n campioni indipendenti- χ^2 e p) e del test di Jonckheere Terpstra (test per il trend- statistiche JT standard e p)

	l campionamento	II campionamento	III campionamento	IV campionamento
PCDD/Fs lim. sup. (ng/Kg)	<loq< td=""><td>0.078 ± <0.001</td><td><loq< td=""><td><loq< td=""></loq<></td></loq<></td></loq<>	0.078 ± <0.001	<loq< td=""><td><loq< td=""></loq<></td></loq<>	<loq< td=""></loq<>
DL-PCBs lim. sup. (ng/Kg)	0.013 ± <0.001	0.013 ± <0.001	0.013 ± <0.001	0.013 ± <0.001
PCDD/Fs+DL-PCBs lim. sup. (ng/Kg)	0.092 ± <0.001	0.092 ± <0.001	0.092 ± <0.001	0.092 ± <0.001
PCDD/Fs lim. int. (ng/Kg)	<loq< td=""><td>0.039 ± <0.001</td><td><loq< td=""><td><loq< td=""></loq<></td></loq<></td></loq<>	0.039 ± <0.001	<loq< td=""><td><loq< td=""></loq<></td></loq<>	<loq< td=""></loq<>
DL-PCBs lim. int. (ng/Kg)	0.007 ± <0.001	0.007 ± <0.001	0.007 ± <0.001	0.007 ± <0.001
PCDD/Fs+DL-PCBs lim. int. (ng/Kg)	0.046 ± <0.001	0.046 ± <0.001	0.046 ± <0.001	0.046 ± <0.001
PCDD/Fs lim. inf. (ng/Kg)	<loq< td=""><td><0.001 ± <0.001</td><td><loq< td=""><td><loq< td=""></loq<></td></loq<></td></loq<>	<0.001 ± <0.001	<loq< td=""><td><loq< td=""></loq<></td></loq<>	<loq< td=""></loq<>
DL-PCBs lim. inf. (ng/Kg)	<0.001 ± <0.001	<0.001 ± <0.001	<0.001 ± <0.001	<0.001 ± <0.001
PCDD/Fs+DL-PCBs lim. inf. (ng/Kg)	<0.001 ± <0.001	<0.001 ± <0.001	<0.001 ± <0.001	<0.001 ± <0.001
NDL-PCBs lim. sup (ng/Kg)	<loq< td=""><td><loq< td=""><td><loq< td=""><td><loq< td=""></loq<></td></loq<></td></loq<></td></loq<>	<loq< td=""><td><loq< td=""><td><loq< td=""></loq<></td></loq<></td></loq<>	<loq< td=""><td><loq< td=""></loq<></td></loq<>	<loq< td=""></loq<>
NDL-PCBs lim. int (ng/Kg)	<loq< td=""><td><loq< td=""><td><loq< td=""><td><loq< td=""></loq<></td></loq<></td></loq<></td></loq<>	<loq< td=""><td><loq< td=""><td><loq< td=""></loq<></td></loq<></td></loq<>	<loq< td=""><td><loq< td=""></loq<></td></loq<>	<loq< td=""></loq<>
NDL-PCBs lim. inf (ng/Kg)	<loq< td=""><td><loq< td=""><td><loq< td=""><td><loq< td=""></loq<></td></loq<></td></loq<></td></loq<>	<loq< td=""><td><loq< td=""><td><loq< td=""></loq<></td></loq<></td></loq<>	<loq< td=""><td><loq< td=""></loq<></td></loq<>	<loq< td=""></loq<>
Al (mg/Kg)	0.275 ± 0.033	0.694 ± 0.189	0.351 ± 0.089	0.197 ± 0.032
V (mg/Kg)	0.012 ± 0.007	0.098 ± 0.034	0.123 ± 0.003	<loq< td=""></loq<>
Fe (mg/Kg)	3.180 ± 1.692	3.625 ± 0.115	4.003 ± 0.190	2.470 ± 0.176
Co (mg/Kg)	<loq< td=""><td><loq< td=""><td><loq< td=""><td><loq< td=""></loq<></td></loq<></td></loq<></td></loq<>	<loq< td=""><td><loq< td=""><td><loq< td=""></loq<></td></loq<></td></loq<>	<loq< td=""><td><loq< td=""></loq<></td></loq<>	<loq< td=""></loq<>
Cu (mg/Kg)	0.959 ± 0.050	1.253 ± 0.174	1.329 ± 0.344	0.984 ± 0.094
Se (mg/Kg)	0.009 ± 0.004	0.007 ± 0.002	<loq< td=""><td>0.005 ± 0.000</td></loq<>	0.005 ± 0.000
Mo (mg/Kg)	0.031 ± 0.002	0.059 ± 0.014	0.048 ± 0.012	0.026 ± 0.004
Sb (mg/Kg)	<loq< td=""><td>0.023 ± 0.007</td><td><loq< td=""><td><loq< td=""></loq<></td></loq<></td></loq<>	0.023 ± 0.007	<loq< td=""><td><loq< td=""></loq<></td></loq<>	<loq< td=""></loq<>
Pb (mg/Kg)	<loq< td=""><td>0.011 ± 0.003</td><td>0.010 ± 0.0004</td><td>0.007 ± 0.001</td></loq<>	0.011 ± 0.003	0.010 ± 0.0004	0.007 ± 0.001
Cd (mg/Kg)	0.010 ± 0.004	0.008 ± 0.003	0.009 ± 0.002	0.007 ± 0.001
Cr (mg/Kg)	<loq< td=""><td>0.080 ± 0.039</td><td>0.071 ± 0.003</td><td>0.057 ± 0.007</td></loq<>	0.080 ± 0.039	0.071 ± 0.003	0.057 ± 0.007
As (mg/Kg)	<loq< td=""><td>0.006 ± 0.001</td><td><loq< td=""><td><loq< td=""></loq<></td></loq<></td></loq<>	0.006 ± 0.001	<loq< td=""><td><loq< td=""></loq<></td></loq<>	<loq< td=""></loq<>
Ni (mg/Kg)	0.058 ± 0.021	0.088 ± 0.008	0.093 ± 0.006	0.068 ± 0.005
Mn (mg/Kg)	1.019 ± 0.298	0.807 ± 0.065	0.903 ± 0.052	0.764 ± 0.065
Zn (mg/Kg)	2.293 ± 0.335	2.037 ± 0.242	2.308 ± 0.153	1.328 ± 0.073

Tabella 43. Media ed errore standard delle concentrazioni di analiti estratti da campioni provenienti dalla zona di controllo (6 vs. 4 vs.4).

	l campionamento		III	IV	test KW,	test KW,	test JT,	test JT. p
		campionamento	campionamento	campionamento	χ²	р	standard	····· , ,
PCDDF_max	<loq< td=""><td>0.078</td><td><lod< td=""><td><loq< td=""><td>_</td><td>_</td><td>_</td><td>-</td></loq<></td></lod<></td></loq<>	0.078	<lod< td=""><td><loq< td=""><td>_</td><td>_</td><td>_</td><td>-</td></loq<></td></lod<>	<loq< td=""><td>_</td><td>_</td><td>_</td><td>-</td></loq<>	_	_	_	-
PCB_max	0.013	0.013	0.013	0.013	4.53	0.209	0.513	0.608
PCDDF_PCB_max	0.092	0.092	0.092	0.092	4.53	0.209	0.513	0.608
PCDDF_int	<loq< td=""><td>0.039</td><td><loq< td=""><td><loq< td=""><td>_</td><td>_</td><td>_</td><td>_</td></loq<></td></loq<></td></loq<>	0.039	<loq< td=""><td><loq< td=""><td>_</td><td>_</td><td>_</td><td>_</td></loq<></td></loq<>	<loq< td=""><td>_</td><td>_</td><td>_</td><td>_</td></loq<>	_	_	_	_
PCB_int	0.007	0.007	0.007	0.007	5.83	0.120	0.740	0.460
PCB_PCDD_int	0.046	0.046	0.046	0.046	5.83	0.120	0.741	0.459
PCDDF_min	<loq< td=""><td>0.000</td><td><loq< td=""><td><loq< td=""><td>_</td><td>_</td><td>_</td><td>_</td></loq<></td></loq<></td></loq<>	0.000	<loq< td=""><td><loq< td=""><td>_</td><td>_</td><td>_</td><td>_</td></loq<></td></loq<>	<loq< td=""><td>_</td><td>_</td><td>_</td><td>_</td></loq<>	_	_	_	_
PCB_min	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	7.05	0.070	0.285	0.776
PCB_PCDDF_min	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	7.05	0.070	0.285	0.776
NDL_PCB_max	<loq< td=""><td><loq< td=""><td><loq< td=""><td><loq< td=""><td>_</td><td>_</td><td>_</td><td>_</td></loq<></td></loq<></td></loq<></td></loq<>	<loq< td=""><td><loq< td=""><td><loq< td=""><td>_</td><td>_</td><td>_</td><td>_</td></loq<></td></loq<></td></loq<>	<loq< td=""><td><loq< td=""><td>_</td><td>_</td><td>_</td><td>_</td></loq<></td></loq<>	<loq< td=""><td>_</td><td>_</td><td>_</td><td>_</td></loq<>	_	_	_	_
NDL_PCB_int	<loq< td=""><td><loq< td=""><td><loq< td=""><td><loq< td=""><td>_</td><td>_</td><td>_</td><td>_</td></loq<></td></loq<></td></loq<></td></loq<>	<loq< td=""><td><loq< td=""><td><loq< td=""><td>_</td><td>_</td><td>_</td><td>_</td></loq<></td></loq<></td></loq<>	<loq< td=""><td><loq< td=""><td>_</td><td>_</td><td>_</td><td>_</td></loq<></td></loq<>	<loq< td=""><td>_</td><td>_</td><td>_</td><td>_</td></loq<>	_	_	_	_
NDL_PCB_min	<loq< td=""><td><loq< td=""><td><loq< td=""><td><loq< td=""><td>_</td><td>_</td><td>_</td><td>_</td></loq<></td></loq<></td></loq<></td></loq<>	<loq< td=""><td><loq< td=""><td><loq< td=""><td>_</td><td>_</td><td>_</td><td>_</td></loq<></td></loq<></td></loq<>	<loq< td=""><td><loq< td=""><td>_</td><td>_</td><td>_</td><td>_</td></loq<></td></loq<>	<loq< td=""><td>_</td><td>_</td><td>_</td><td>_</td></loq<>	_	_	_	_
Alluminio	0.304	0.545	0.344	0.183	7.85	0.049	-1.650	0.099
Vanadio	0.005	0.103	0.122	0.005	10.91	0.012	-0.415	0.678
Ferro	1.676	3.559	3.940	2.560	5.67	0.129	-0.512	0.609
Cobalto	<loq< td=""><td><loq< td=""><td><loq< td=""><td>0.005</td><td>_</td><td>_</td><td>_</td><td>_</td></loq<></td></loq<></td></loq<>	<loq< td=""><td><loq< td=""><td>0.005</td><td>_</td><td>_</td><td>_</td><td>_</td></loq<></td></loq<>	<loq< td=""><td>0.005</td><td>_</td><td>_</td><td>_</td><td>_</td></loq<>	0.005	_	_	_	_
Rame	0.994	1.242	1.036	0.999	2.37	0.500	-0.284	0.776
Selenio	0.005	0.005	0.005	0.005	2.90	0.408	-1.596	0.110
Molibdeno	0.033	0.058	0.048	0.024	5.85	0.119	-0.854	0.393
Antimonio	<loq< td=""><td>0.017</td><td><loq< td=""><td><loq< td=""><td>_</td><td>_</td><td>_</td><td>_</td></loq<></td></loq<></td></loq<>	0.017	<loq< td=""><td><loq< td=""><td>_</td><td>_</td><td>_</td><td>_</td></loq<></td></loq<>	<loq< td=""><td>_</td><td>_</td><td>_</td><td>_</td></loq<>	_	_	_	_
Piombo	<loq< td=""><td>0.009</td><td>0.011</td><td>0.007</td><td>9.20</td><td>0.027</td><td>0.921</td><td>0.357</td></loq<>	0.009	0.011	0.007	9.20	0.027	0.921	0.357
Cadmio	0.009	0.006	0.008	0.007	0.94	0.815	-0.519	0.604
Cromo	<loq< td=""><td>0.051</td><td>0.070</td><td>0.053</td><td>7.79</td><td>0.050</td><td>1.603</td><td>0.109</td></loq<>	0.051	0.070	0.053	7.79	0.050	1.603	0.109
Arsenico	<loq< td=""><td>0.005</td><td><loq< td=""><td><loq< td=""><td>_</td><td>_</td><td>_</td><td>_</td></loq<></td></loq<></td></loq<>	0.005	<loq< td=""><td><loq< td=""><td>_</td><td>_</td><td>_</td><td>_</td></loq<></td></loq<>	<loq< td=""><td>_</td><td>_</td><td>_</td><td>_</td></loq<>	_	_	_	_
Nichel	0.046	0.094	0.097	0.069	4.92	0.178	-0.342	0.732
Manganese	0.746	0.802	0.917	0.808	2.10	0.552	-0.114	0.909
Zinco	2.042	2.161	2.275	1.295	8.25	0.041	-1.991	0.046

Tabella 44. Mediane dei quattro campionamenti zona di controllo. Risultati del test di Kruskall Wallis (confronto di n campioni indipendenti- χ^2 e p) e del test di Jonckheere Terpstra (test per il trend- statistiche JT standard e p)

La stratificazione in funzione dell'area di provenienza vede una diminuzione del numero di significatività (anche a causa della diminuzione della numerosità campionaria). Sia nell'area a maggior impatto che in quella di controllo permangono alcune differenze fra gruppi. Confrontando l'insieme dei dati ante operam con quelli post operam, <u>nell'area di maggior impatto</u> si conferma la maggior concentrazione <u>ante operam</u> di organoclorurati (DL-PCBs e PCDD/Fs+DL-PCBs, tutti i limiti: U=8 p=0.039) alluminio (U=3.00 p=0.007) e ferro (U=8.00 p=0.039). <u>Nell'area di controllo</u> il test U di Mann Withney non rileva differenze fra prima e dopo l'accensione del PAIP.

Confronto spaziale (differenze fra area a maggior impatto e area di controllo)

Il confronto fra aree di prelievo (area di maggior impatto vs. area di controllo) è stato operato separatamente per il periodo ante operam e per quello post operam. A causa della scarsa numerosità dei campioni ante operam, nell'ambito di questi confronti non si è fatta ulteriore differenza fra stagioni di campionamento, pertanto nell'ante operam si sono confrontati 6 campioni prelevati in area di maggior impatto vs. 6 prelevati in area di controllo (per ogni gruppo: 3 campioni 2011+ 3 campioni 2012). Per il periodo post operam sono stati confrontati 8 campioni vs. 8 (4 campioni 2013 + 4 campioni 2014 rispettivamente). Il test U di Mann Whitney non ha rilevato differenze fra le aree in studio.

A	Maggior	impatto	Area di co	ontrollo		-
Ante operam	media ± e.s.	mediana	media ± e.s.	mediana	U	р
PCDD/Fs lim. sup. (ng/Kg)	0.095 ± 0.016	0.078	0.078 ± <0.001	0.078	14.00	0.400
DL-PCBs lim. sup. (ng/Kg)	0.013 ± <0.001	0.013	0.013 ± <0.001	0.013	11.00	0.262
PCDD/Fs+DL-PCBs lim. sup. (ng/Kg)	0.109 ± 0.016	0.092	0.092 ± <0.001	0.092	9.00	0.150
PCDD/Fs lim. int. (ng/Kg)	0.059 ± 0.019	0.039	0.039 ± <0.001	0.039	14.00	0.400
DL-PCBs lim. int. (ng/Kg)	0.007 ± <0.001	0.007	0.007 ± <0.001	0.007	10.00	0.200
PCDD/Fs+DL-PCBs lim. int. (ng/Kg)	0.066 ± 0.019	0.046	0.046 ± <0.001	0.046	8.00	0.109
PCDD/Fs lim. inf. (ng/Kg)	0.023 ± 0.022	0.000	<0.001 ± <0.001	0.000	14.00	0.400
DL-PCBs lim. inf. (ng/Kg)	<0.001 ± <0.001	0.000	<0.001 ± <0.001	0.000	10.00	0.200
PCDD/Fs+DL-PCBs lim. inf. (ng/Kg)	0.024 ± 0.022	0.000	<0.001 ± <0.001	0.000	8.00	0.109
NDL-PCBs lim. sup (ng/Kg)	<loq< td=""><td><loq< td=""><td><loq< td=""><td><loq< td=""><td>_</td><td>_</td></loq<></td></loq<></td></loq<></td></loq<>	<loq< td=""><td><loq< td=""><td><loq< td=""><td>_</td><td>_</td></loq<></td></loq<></td></loq<>	<loq< td=""><td><loq< td=""><td>_</td><td>_</td></loq<></td></loq<>	<loq< td=""><td>_</td><td>_</td></loq<>	_	_
NDL-PCBs lim. int (ng/Kg)	<loq< td=""><td><loq< td=""><td><loq< td=""><td><loq< td=""><td>_</td><td>_</td></loq<></td></loq<></td></loq<></td></loq<>	<loq< td=""><td><loq< td=""><td><loq< td=""><td>_</td><td>_</td></loq<></td></loq<></td></loq<>	<loq< td=""><td><loq< td=""><td>_</td><td>_</td></loq<></td></loq<>	<loq< td=""><td>_</td><td>_</td></loq<>	_	_
NDL-PCBs lim. inf (ng/Kg)	<loq< td=""><td><loq< td=""><td><loq< td=""><td><loq< td=""><td>_</td><td>_</td></loq<></td></loq<></td></loq<></td></loq<>	<loq< td=""><td><loq< td=""><td><loq< td=""><td>_</td><td>_</td></loq<></td></loq<></td></loq<>	<loq< td=""><td><loq< td=""><td>_</td><td>_</td></loq<></td></loq<>	<loq< td=""><td>_</td><td>_</td></loq<>	_	_
Al (mg/Kg)	0.398 ± 0.056	0.370	0.485 ± 0.127	0.391	17.00	0.937
V (mg/Kg)	0.090 ± 0.022	0.097	0.055 ± 0.025	0.032	11.00	0.310
Fe (mg/Kg)	5.027 ± 1.084	4.141	3.403 ± 0.765	3.513	14.00	0.589
Co (mg/Kg)	<loq< td=""><td><loq< td=""><td><loq< td=""><td><loq< td=""><td>_</td><td>_</td></loq<></td></loq<></td></loq<></td></loq<>	<loq< td=""><td><loq< td=""><td><loq< td=""><td>_</td><td>_</td></loq<></td></loq<></td></loq<>	<loq< td=""><td><loq< td=""><td>_</td><td>_</td></loq<></td></loq<>	<loq< td=""><td>_</td><td>_</td></loq<>	_	_
Cu (mg/Kg)	1.220 ± 0.094	1.174	1.106 ± 0.104	1.008	11.00	0.310
Se (mg/Kg)	0.077 ± 0.002	0.005	0.008 ± 0.002	0.005	17.00	0.937
Mo (mg/Kg)	0.033 ± 0.006	0.037	0.045 ± 0.009	0.035	15.00	0.699
Sb (mg/Kg)	0.052 ± 0.044	0.005	0.016 ± 0.005	0.016	15.00	0.699
Pb (mg/Kg)	0.030 ± 0.024	0.006	0.008 ± 0.002	0.006	17.00	0.937
Cd (mg/Kg)	0.013 ± 0.001	0.012	0.009 ± 0.002	0.008	8.50	0.132
Cr (mg/Kg)	0.071 ± 0.027	0.059	0.043 ± 0.024	0.019	11.00	0.310
As (mg/Kg)	<loq< td=""><td><lod< td=""><td>0.005 ± 0.0003</td><td>0.005</td><td>_</td><td>_</td></lod<></td></loq<>	<lod< td=""><td>0.005 ± 0.0003</td><td>0.005</td><td>_</td><td>_</td></lod<>	0.005 ± 0.0003	0.005	_	_
Ni (mg/Kg)	0.083 ± 0.013	0.083	0.073 ± 0.012	0.083	17.00	0.937
Mn (mg/Kg)	0.955 ± 0.109	0.808	0.913 ± 0.145	0.774	12.00	0.394
Zn (mg/Kg)	2.320 ± 0.344	2.117	2.165 ± 0.194	2.102	17.50	0.937

Tabella 45. 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, <u>fase ante-operam (</u>6 campioni vs.6). Differenze fra le due aree. Significatività per test ad una coda: U<7 (test U di Mann Whitney).

Bact anoram	Maggior	impatto	Cont	rollo	U	р
Post operant	media ± e.s.	mediana	media ± e.s.	mediana		
PCDD/Fs lim. sup. (ng/Kg)	<loq< td=""><td>0.078</td><td><loq< td=""><td>0.078</td><td>-</td><td>_</td></loq<></td></loq<>	0.078	<loq< td=""><td>0.078</td><td>-</td><td>_</td></loq<>	0.078	-	_
DL-PCBs lim. sup. (ng/Kg)	0.013 ± <0.001	0.013	0.013 ± <0.001	0.013	23.00	0.382
PCDD/Fs+DL-PCBs lim. sup. (ng/Kg)	0.092 ± <0.001	0.092	0.092 ± <0.001	0.092	23.00	0.382
PCDD/Fs lim. int. (ng/Kg)	<loq< td=""><td>0.039</td><td><loq< td=""><td>0.039</td><td>_</td><td>_</td></loq<></td></loq<>	0.039	<loq< td=""><td>0.039</td><td>_</td><td>_</td></loq<>	0.039	_	_
DL-PCBs lim. int. (ng/Kg)	0.007 ± <0.001	0.007	0.007 ± <0.001	0.007	22.00	0.328
PCDD/Fs+DL-PCBs lim. int. (ng/Kg)	0.046 ± <0.001	0.046	0.046 ± <0.001	0.046	22.00	0.328
PCDD/Fs lim. inf. (ng/Kg)	<loq< td=""><td>0.000</td><td><loq< td=""><td>0.000</td><td>_</td><td>_</td></loq<></td></loq<>	0.000	<loq< td=""><td>0.000</td><td>_</td><td>_</td></loq<>	0.000	_	_
DL-PCBs lim. inf. (ng/Kg)	<0.001 ± <0.001	0.000	<0.0001 ± <0.001	0.000	22.00	0.328
PCDD/Fs+DL-PCBs lim. inf. (ng/Kg)	<0.001 ± <0.001	0.000	<0.0001 ± <0.001	0.000	22.00	0.328
NDL-PCBs lim. sup (ng/Kg)	<loq< td=""><td><loq< td=""><td><loq< td=""><td><loq< td=""><td>_</td><td>_</td></loq<></td></loq<></td></loq<></td></loq<>	<loq< td=""><td><loq< td=""><td><loq< td=""><td>_</td><td>_</td></loq<></td></loq<></td></loq<>	<loq< td=""><td><loq< td=""><td>_</td><td>_</td></loq<></td></loq<>	<loq< td=""><td>_</td><td>_</td></loq<>	_	_
NDL-PCBs lim. int (ng/Kg)	<loq< td=""><td><loq< td=""><td><loq< td=""><td><loq< td=""><td>-</td><td>_</td></loq<></td></loq<></td></loq<></td></loq<>	<loq< td=""><td><loq< td=""><td><loq< td=""><td>-</td><td>_</td></loq<></td></loq<></td></loq<>	<loq< td=""><td><loq< td=""><td>-</td><td>_</td></loq<></td></loq<>	<loq< td=""><td>-</td><td>_</td></loq<>	-	_
NDL-PCBs lim. inf (ng/Kg)	<loq< td=""><td><loq< td=""><td><loq< td=""><td><loq< td=""><td>_</td><td>_</td></loq<></td></loq<></td></loq<></td></loq<>	<loq< td=""><td><loq< td=""><td><loq< td=""><td>_</td><td>_</td></loq<></td></loq<></td></loq<>	<loq< td=""><td><loq< td=""><td>_</td><td>_</td></loq<></td></loq<>	<loq< td=""><td>_</td><td>_</td></loq<>	_	_
Al (mg/Kg)	0.205 ± 0.012	0.216	0.274 ± 0.052	0.220	27.00	0.599
V (mg/Kg)	0.069 ± 0.024	0.063	0.064 ± 0.022	0.062	26.00	0.501
Fe (mg/Kg)	2.883 ± 0.271	2.735	3.236 ± 0.313	3.220	24.00	0.401
Co (mg/Kg)	0.005 ± 0.000	0.005	<loq< td=""><td><loq< td=""><td>-</td><td>_</td></loq<></td></loq<>	<loq< td=""><td>-</td><td>_</td></loq<>	-	_
Cu (mg/Kg)	1.128 ± 0.150	1.070	1.157 ± 0.178	1.011	30.50	0.875
Se (mg/Kg)	0.006 ± 0.001	0.005	0.005 ± 0.000	0.005	28.00	0.317
Mo (mg/Kg)	0.042 ± 0.011	0.035	0.037 ± 0.007	0.031	30.00	0.833
Sb (mg/Kg)	<loq< td=""><td><lod< td=""><td><loq< td=""><td><loq< td=""><td>_</td><td>_</td></loq<></td></loq<></td></lod<></td></loq<>	<lod< td=""><td><loq< td=""><td><loq< td=""><td>_</td><td>_</td></loq<></td></loq<></td></lod<>	<loq< td=""><td><loq< td=""><td>_</td><td>_</td></loq<></td></loq<>	<loq< td=""><td>_</td><td>_</td></loq<>	_	_
Pb (mg/Kg)	0.011 ± 0.001	0.010	0.009 ± 0.001	0.010	26.00	0.522
Cd (mg/Kg)	0.019 ± 0.010	0.010	0.008 ± 0.001	0.007	19.50	0.187
Cr (mg/Kg)	0.070 ± 0.003	0.070	0.064 ± 0.004	0.067	23.50	0.371
As (mg/Kg)	<loq< td=""><td><loq< td=""><td><loq< td=""><td><loq< td=""><td>-</td><td>_</td></loq<></td></loq<></td></loq<></td></loq<>	<loq< td=""><td><loq< td=""><td><loq< td=""><td>-</td><td>_</td></loq<></td></loq<></td></loq<>	<loq< td=""><td><loq< td=""><td>-</td><td>_</td></loq<></td></loq<>	<loq< td=""><td>-</td><td>_</td></loq<>	-	_
Ni (mg/Kg)	0.072 ± 0.003	0.071	0.080 ± 0.006	0.078	23.00	0.343
Mn (mg/Kg)	0.785 ± 0.068	0.762	0.834 ± 0.047	0.841	18.00	0.141
Zn (mg/Kg)	1.884 ± 0.203	1.900	1.818 ± 0.201	1.755	31.00	0.916

Tabella 46. 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, <u>fase post-operam (8</u> campioni vs.8). Differenze fra le due aree. Significatività per test ad una coda U<15 (test U di Mann Whitney).

Organoclorurati: profilo chimico dei campioni

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.

Nei campionamenti 2013 e 2014 non sono stati rilevati valori sopra soglia di rilevabilità né per quanto riguarda diossine/furani né per ciò che concerne i non orto PCBs. Nei campioni raccolti risultano quantificabili soltanto i mono orto PCBs che, come più volte ricordato, sono i composti caratterizzati dal grado di tossicità più basso (fattore di tossicità equivalente: 0.00003). Poiché gli analiti più tossici non sono quantificabili e i mono orto PCBs vengono tutti aggiustati per la stessa tossicità equivalente, il profilo tossicologico non risulta informativo, per tanto di seguito verrà presentato soltanto il profilo chimico.

Le tabelle riportano la media percentuale della concentrazione degli analiti suddivisi per area e per campagna di campionamento. Data la scarsa presenza dei congeneri si è deciso di non procedere con ulteriori confronti statistici.

Area di maggior impatto	l campionamento	II campionamento	III campionamento	IV campionamento
PCDD/Fs	4.51	0.25	0	0
77 PCB N.O.	0	0	0	0
81 PCB N.O.	0	0	0	0
126 PCB N.O.	0	0	0	0
169 PCB N.O.	0	0	0	0
105 PCB M.O.	6.34	0	27.04	20.92
114 PCB M.O.	0	0	0	0
118 PCB M.O.	58.57	0	72.96	77.43
123 PCB M.O.	0	0	0	0
156 PCB M.O.	1.75	0	0	1.65
157 PCB M.O.	0	0	0	0
167 PCB M.O.	28.82	100	0	0
189 PCB M.O.	0	0	0	0

Tabella 47. Profilo chimico dei campioni raccolti in <u>area di maggior impatto</u> del PAIP. Contributo <u>percentuale</u> del congenere alla concentrazione totale rilevata nel campione (media dei contributi)

Area di controllo	I campionamento	II campionamento	III campionamento	IV campionamento
PCDD/Fs	0.00	0.17	0	0
77 PCB N.O.	4.46	5.20	0	0
81 PCB N.O.	0	0	0	0
126 PCB N.O.	0	0	0	0
169 PCB N.O.	0	0	0	0
105 PCB M.O.	21.68	22.95	26.01	20.28
114 PCB M.O.	1.35	0.31	0	0
118 PCB M.O.	56.84	58.16	73.99	73.66
123 PCB M.O.	0	2.51	0	0
156 PCB M.O.	8.45	6.91	0	4.99
157 PCB M.O.	0.82	0.233	0	0
167 PCB M.O.	6.14	3.58	0	1.07
189 PCB M.O.	0	0	0	0

Tabella 48. Profilo chimico dei campioni raccolti in area di controllo. Contributo percentuale del congenere alla concentrazione totale rilevata nel campione (media dei contributi).

CUCURBITACEE

Organoclorurati (calcolo dei totali TEQ) e metalli

Confronto temporale (dati non stratificati per area di provenienza)

Come già osservato per i pomodori, anche nelle cucurbitacee si rilevano alcune differenze temporali (Tabella 49, 50). In particolare, il test di Kruskall Wallis (tabella), rileva delle differenze fra i gruppi di campioni per quanto riguarda molibdeno, antimonio, cromo e zinco. Inoltre il test di Jonckeere mostra un trend in aumento per la concentrazione del cromo.

	I campionamento	II campionamento	III campionamento	IV campionamento
	(anno 2011)	(anno 2012)	(anno 2013)	(anno 2014)
PCDD/Fs lim. sup. (ng/Kg)	<loq< td=""><td>0.080 ± 0.001</td><td><loq< td=""><td><loq< td=""></loq<></td></loq<></td></loq<>	0.080 ± 0.001	<loq< td=""><td><loq< td=""></loq<></td></loq<>	<loq< td=""></loq<>
DL-PCBs lim. sup. (ng/Kg)	0.013 ± <0.001	0.014 ± <0.001	0.013 ± <0.001	0.013 ± <0.001
PCDD/Fs+DL-PCBs lim. sup. (ng/Kg)	0.092 ± <0.001	0.094 ± 0.001	0.092 ± <0.001	0.092 ± <0.001
PCDD/Fs lim. int. (ng/Kg)	<loq< td=""><td>0.043 ± 0.002</td><td><loq< td=""><td><loq< td=""></loq<></td></loq<></td></loq<>	0.043 ± 0.002	<loq< td=""><td><loq< td=""></loq<></td></loq<>	<loq< td=""></loq<>
DL-PCBs lim. int. (ng/Kg)	0.007 ± <0.001	0.008 ± 0.001	0.007 ± <0.001	0.007 ± <0.001
PCDD/Fs+DL-PCBs lim. int. (ng/Kg)	0.046 ± <0.001	0.051 ± 0.003	0.046 ± <0.001	0.046 ± <0.001
PCDD/Fs lim. inf. (ng/Kg)	<loq< td=""><td>0.006 ± 0.003</td><td><loq< td=""><td><loq< td=""></loq<></td></loq<></td></loq<>	0.006 ± 0.003	<loq< td=""><td><loq< td=""></loq<></td></loq<>	<loq< td=""></loq<>
DL-PCBs lim. inf. (ng/Kg)	0.001 ± <0.001	0.002 ± 0.002	<0.001 ± <0.001	<0.001 ± <0.001
PCDD/Fs+DL-PCBs lim. inf. (ng/Kg)	0.001 ± <0.001	0.008 ± 0.005	<0.001 ± <0.001	<0.001 ± <0.001
NDL-PCBs lim. sup (ng/Kg)	<loq< td=""><td><loq< td=""><td><loq< td=""><td><loq< td=""></loq<></td></loq<></td></loq<></td></loq<>	<loq< td=""><td><loq< td=""><td><loq< td=""></loq<></td></loq<></td></loq<>	<loq< td=""><td><loq< td=""></loq<></td></loq<>	<loq< td=""></loq<>
NDL-PCBs lim. int (ng/Kg)	<loq< td=""><td><loq< td=""><td><loq< td=""><td><loq< td=""></loq<></td></loq<></td></loq<></td></loq<>	<loq< td=""><td><loq< td=""><td><loq< td=""></loq<></td></loq<></td></loq<>	<loq< td=""><td><loq< td=""></loq<></td></loq<>	<loq< td=""></loq<>
NDL-PCBs lim. inf (ng/Kg)	<loq< td=""><td><loq< td=""><td><loq< td=""><td><loq< td=""></loq<></td></loq<></td></loq<></td></loq<>	<loq< td=""><td><loq< td=""><td><loq< td=""></loq<></td></loq<></td></loq<>	<loq< td=""><td><loq< td=""></loq<></td></loq<>	<loq< td=""></loq<>
Al (mg/Kg)	0.253 ± 0.066	0.105 ± 0.040	1.022 ± 0.993	0.192 ± 0.054
V (mg/Kg)	<loq< td=""><td>0.041 ± 0.006</td><td>0.175 ± 0.054</td><td><loq< td=""></loq<></td></loq<>	0.041 ± 0.006	0.175 ± 0.054	<loq< td=""></loq<>
Fe (mg/Kg)	2.758 ± 0.304	2.894 ± 0.466	2.661 ± 0.585	1.863 ± 0.256
Co (mg/Kg)	0.006 ± 0.0003	0.005 ± 0.0005	0.006 ± 0.001	0.005 ± 0.000
Cu (mg/Kg)	0.602 ± 0.137	0.721 ± 0.102	0.459 ± 0.040	0.474 ± 0.046
Se (mg/Kg)	0.008 ± 0.002	0.007 ± 0.0007	<loq< td=""><td>0.007 ± 0.001</td></loq<>	0.007 ± 0.001
Mo (mg/Kg)	0.058 ± 0.037	0.0433 ± 0.025	0.051 ± 0.006	0.012 ± 0.002
Sb (mg/Kg)	0.013 ± 0.003	0.012 ± 0.003	<loq< td=""><td>0.005 ± <0.0001</td></loq<>	0.005 ± <0.0001
Pb (mg/Kg)	<loq< td=""><td>0.008 ± 0.0009</td><td>0.007 ± 0.001</td><td>0.007 ± 0.001</td></loq<>	0.008 ± 0.0009	0.007 ± 0.001	0.007 ± 0.001
Cd (mg/Kg)	0.057 ± 0.033	<loq< td=""><td>0.007 ± 0.001</td><td>0.007 ± 0.001</td></loq<>	0.007 ± 0.001	0.007 ± 0.001
Cr (mg/Kg)	<loq< td=""><td>0.039 ± 0.005</td><td>0.101 ± 0.039</td><td>0.063 ± 0.004</td></loq<>	0.039 ± 0.005	0.101 ± 0.039	0.063 ± 0.004
As (mg/Kg)	<loq< td=""><td><loq< td=""><td>0.016 ± 0.011</td><td><loq< td=""></loq<></td></loq<></td></loq<>	<loq< td=""><td>0.016 ± 0.011</td><td><loq< td=""></loq<></td></loq<>	0.016 ± 0.011	<loq< td=""></loq<>
Ni (mg/Kg)	0.101 ± 0.016	0.120 ± 0.026	0.117 ± 0.013	0.095 ± 0.006
Mn (mg/Kg)	0.347 ± 0.059	0.481 ± 0.087	0.443 ± 0.103	0.282 ± 0.020
Zn (mg/Kg)	2.464 ± 0.312	2.956 ± 0.658	1.670 ± 0.213	1.279 ± 0.189

Tabella 49. 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 nelle prime due campagne di campionamento (fase ante-operam) e nelle campagne post operam (6 vs. 6 vs. 8 vs. 10).

	I	II	III	IV	test KW	test KW	test JT	test JT
	campionamento	campionamento	campionamento	campionamento	χ²	р	standard	р
PCDD/Fs lim. sup. (ng/Kg)	<loq< td=""><td>0.079</td><td><loq< td=""><td><loq< td=""><td>_</td><td>_</td><td>_</td><td>_</td></loq<></td></loq<></td></loq<>	0.079	<loq< td=""><td><loq< td=""><td>_</td><td>_</td><td>_</td><td>_</td></loq<></td></loq<>	<loq< td=""><td>_</td><td>_</td><td>_</td><td>_</td></loq<>	_	_	_	_
DL-PCBs lim. sup. (ng/Kg)	0.013	0.013	0.013	0.013	3.97	0.265	-1.23	0.220
PCDD/Fs+DL-PCBs lim. sup. (ng/Kg)	0.092	0.093	0.092	0.092	7.47	0.058	-1.38	0.169
PCDD/Fs lim. int. (ng/Kg)	<loq< td=""><td>0.042</td><td><loq< td=""><td><loq< td=""><td>I</td><td>_</td><td>I</td><td>_</td></loq<></td></loq<></td></loq<>	0.042	<loq< td=""><td><loq< td=""><td>I</td><td>_</td><td>I</td><td>_</td></loq<></td></loq<>	<loq< td=""><td>I</td><td>_</td><td>I</td><td>_</td></loq<>	I	_	I	_
DL-PCBs lim. int. (ng/Kg)	0.007	0.007	0.007	0.007	4.37	0.224	-1.30	0.193
PCDD/Fs+DL-PCBs lim. int. (ng/Kg)	0.046	0.049	0.046	0.046	7.47	0.058	-1.38	0.169
PCDD/Fs lim. inf. (ng/Kg)	<loq< td=""><td>0.004</td><td><loq< td=""><td><loq< td=""><td>I</td><td>_</td><td>I</td><td>_</td></loq<></td></loq<></td></loq<>	0.004	<loq< td=""><td><loq< td=""><td>I</td><td>_</td><td>I</td><td>_</td></loq<></td></loq<>	<loq< td=""><td>I</td><td>_</td><td>I</td><td>_</td></loq<>	I	_	I	_
DL-PCBs lim. inf. (ng/Kg)	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	4.22	0.238	-1.30	0.193
PCDD/Fs+DL-PCBs lim. inf. (ng/Kg)	<0.001	0.005	<0.001	<0.001	7.34	0.062	-1.38	0.169
NDL-PCBs lim. sup (ng/Kg)	<loq< td=""><td><loq< td=""><td><loq< td=""><td><loq< td=""><td>_</td><td>_</td><td>_</td><td>_</td></loq<></td></loq<></td></loq<></td></loq<>	<loq< td=""><td><loq< td=""><td><loq< td=""><td>_</td><td>_</td><td>_</td><td>_</td></loq<></td></loq<></td></loq<>	<loq< td=""><td><loq< td=""><td>_</td><td>_</td><td>_</td><td>_</td></loq<></td></loq<>	<loq< td=""><td>_</td><td>_</td><td>_</td><td>_</td></loq<>	_	_	_	_
NDL-PCBs lim. int (ng/Kg)	<loq< td=""><td><loq< td=""><td><loq< td=""><td><loq< td=""><td>_</td><td>_</td><td>_</td><td>_</td></loq<></td></loq<></td></loq<></td></loq<>	<loq< td=""><td><loq< td=""><td><loq< td=""><td>_</td><td>_</td><td>_</td><td>_</td></loq<></td></loq<></td></loq<>	<loq< td=""><td><loq< td=""><td>_</td><td>_</td><td>_</td><td>_</td></loq<></td></loq<>	<loq< td=""><td>_</td><td>_</td><td>_</td><td>_</td></loq<>	_	_	_	_
NDL-PCBs lim. inf (ng/Kg)	<loq< td=""><td><loq< td=""><td><loq< td=""><td><loq< td=""><td>_</td><td>_</td><td>_</td><td>_</td></loq<></td></loq<></td></loq<></td></loq<>	<loq< td=""><td><loq< td=""><td><loq< td=""><td>_</td><td>_</td><td>_</td><td>_</td></loq<></td></loq<></td></loq<>	<loq< td=""><td><loq< td=""><td>_</td><td>_</td><td>_</td><td>_</td></loq<></td></loq<>	<loq< td=""><td>_</td><td>_</td><td>_</td><td>_</td></loq<>	_	_	_	_
Al (mg/Kg)	0.239	0.076	0.009	0.117	7.51	0.057	-0.37	0.710
V (mg/Kg)	<loq< td=""><td>0.038</td><td>0.120</td><td><loq< td=""><td>_</td><td>_</td><td>_</td><td>_</td></loq<></td></loq<>	0.038	0.120	<loq< td=""><td>_</td><td>_</td><td>_</td><td>_</td></loq<>	_	_	_	_
Fe (mg/Kg)	2.564	2.577	2.270	1.620	6.42	0.093	-2.57	0.010
Co (mg/Kg)	0.005	0.005	0.005	0.005	3.27	0.352	-1.52	0.128
Cu (mg/Kg)	0.546	0.706	0.445	0.405	5.34	0.149	-1.71	0.087
Se (mg/Kg)	0.006	0.006	<loq< td=""><td>0.005</td><td>5.23</td><td>0.156</td><td>-1.13</td><td>0.260</td></loq<>	0.005	5.23	0.156	-1.13	0.260
Mo (mg/Kg)	0.021	0.012	0.055	0.011	15.27	0.002	-1.92	0.055
Sb (mg/Kg)	0.014	0.013	<loq< td=""><td>0.005</td><td>15.35</td><td>0.002</td><td>-3.52</td><td>0.000</td></loq<>	0.005	15.35	0.002	-3.52	0.000
Pb (mg/Kg)	<loq< td=""><td>0.008</td><td>0.005</td><td>0.007</td><td>3.90</td><td>0.149</td><td>1.38</td><td>0.168</td></loq<>	0.008	0.005	0.007	3.90	0.149	1.38	0.168
Cd (mg/Kg)	0.005	<loq< td=""><td>0.006</td><td>0.005</td><td>0.61</td><td>0.738</td><td>0.16</td><td>0.872</td></loq<>	0.006	0.005	0.61	0.738	0.16	0.872
Cr (mg/Kg)	<loq< td=""><td>0.037</td><td>0.065</td><td>0.062</td><td>20.97</td><td>0.000</td><td>4.20</td><td>0.000</td></loq<>	0.037	0.065	0.062	20.97	0.000	4.20	0.000
As (mg/Kg)	<loq< td=""><td><loq< td=""><td>0.005</td><td><loq< td=""><td>_</td><td>_</td><td>_</td><td>_</td></loq<></td></loq<></td></loq<>	<loq< td=""><td>0.005</td><td><loq< td=""><td>_</td><td>_</td><td>_</td><td>_</td></loq<></td></loq<>	0.005	<loq< td=""><td>_</td><td>_</td><td>_</td><td>_</td></loq<>	_	_	_	_
Ni (mg/Kg)	0.110	0.111	0.118	0.098	1.48	0.687	-0.69	0.491
Mn (mg/Kg)	0.328	0.485	0.337	0.295	5.15	0.161	-1.30	0.193
Zn (mg/Kg)	2.717	2.340	1.520	1.258	9.83	0.020	-3.07	0.002

Tabella 50. Mediane dei quattro campionamenti (dati aggregati). Risultati del test di Kruskall Wallis (confronto di n campioni indipendenti- χ^2 e p) e del test di Jonckheere Terpstra (per il trend- statistiche JT standard e p)

Il confronto fra il totale dei campioni prelevati nell'ante operam e quelli prelevati nel post operam conferma che il periodo <u>ante operam</u> è stato caratterizzato da una concentrazione più elevata di PCDD/Fs+DL-PCBs (limite superiore: U=53.00 p=0.020; limite intermedio: U=53.00 p=0.020; limite inferiore: U=54.00 p=0.022), ferro (U=56.00 p=0.028), antimonio (U=36.00 p<0.001) e zinco (U=36.50 p=0.002).

L'unico analita maggiormente concentrato nel periodo post operam è, come già detto, il cromo (U=6.00 p<0.001). Le Figure 14, 15 illustrano questi confronti.



Figura 14. Distribuzione dei valori per gli analiti maggiormente concentrati in fase ante operam



Figura 15. Distribuzione dei valori per l'analita maggiormente concentrato in fase post operam (cromo)

Confronto temporale (dati stratificati per area di provenienza)

Stratificando i dati in funzione dell'area di provenienza permangono gran parte delle significatività già rilevate analizzando i dati aggregati. In generale è interessante notare che per l'analisi del trend (Tabelle 52 e 54), laddove si osserva un valore significativo di p nel test di Jonckheere, questo risulta quasi sempre associato ad un valore di statistica test negativo; l'unico analita per il quale si osserva un aumento di concentrazione nel tempo continua ad essere il cromo.

	I campionamento	II campionamento	III campionamento	IV campionamento
PCDD/Fs lim. sup. (ng/Kg)	<loq< td=""><td>0.081 ± 0.002</td><td><loq< td=""><td><loq< td=""></loq<></td></loq<></td></loq<>	0.081 ± 0.002	<loq< td=""><td><loq< td=""></loq<></td></loq<>	<loq< td=""></loq<>
DL-PCBs lim. sup. (ng/Kg)	0.013 ± <0.001	0.014 ± 0.001	0.013 ± <0.001	0.013 ± <0.001
PCDD/Fs+DL-PCBs lim. sup. (ng/Kg)	0.092 ± <0.001	0.095 ± 0.003	0.092 ± <0.001	0.092 ± <0.001
PCDD/Fs lim. int. (ng/Kg)	<loq< td=""><td>0.044 ± 0.004</td><td><loq< td=""><td><loq< td=""></loq<></td></loq<></td></loq<>	0.044 ± 0.004	<loq< td=""><td><loq< td=""></loq<></td></loq<>	<loq< td=""></loq<>
DL-PCBs lim. int. (ng/Kg)	0.007 ± <0.001	0.009 ± 0.002	0.007 ± <0.001	0.007 ± <0.001
PCDD/Fs+DL-PCBs lim. int. (ng/Kg)	0.046 ± <0.001	0.053 ± 0.006	0.046 ± <0.001	0.046 ± <0.001
PCDD/Fs lim. inf. (ng/Kg)	<loq< td=""><td>0.007 ± 0.005</td><td><loq< td=""><td><loq< td=""></loq<></td></loq<></td></loq<>	0.007 ± 0.005	<loq< td=""><td><loq< td=""></loq<></td></loq<>	<loq< td=""></loq<>
DL-PCBs lim. inf. (ng/Kg)	<0.001 ± <0.001	0.004 ± 0.004	<0.001 ± <0.001	<0.001 ± <0.001
PCDD/Fs+DL-PCBs lim. inf. (ng/Kg)	<0.001 ± <0.001	0.012 ± 0.009	<0.001 ± <0.001	<0.001 ± <0.001
NDL-PCBs lim. sup (ng/Kg)	<loq< td=""><td><loq< td=""><td><loq< td=""><td><loq< td=""></loq<></td></loq<></td></loq<></td></loq<>	<loq< td=""><td><loq< td=""><td><loq< td=""></loq<></td></loq<></td></loq<>	<loq< td=""><td><loq< td=""></loq<></td></loq<>	<loq< td=""></loq<>
NDL-PCBs lim. int (ng/Kg)	<loq< td=""><td><loq< td=""><td><loq< td=""><td><loq< td=""></loq<></td></loq<></td></loq<></td></loq<>	<loq< td=""><td><loq< td=""><td><loq< td=""></loq<></td></loq<></td></loq<>	<loq< td=""><td><loq< td=""></loq<></td></loq<>	<loq< td=""></loq<>
NDL-PCBs lim. inf (ng/Kg)	<loq< td=""><td><loq< td=""><td><loq< td=""><td><loq< td=""></loq<></td></loq<></td></loq<></td></loq<>	<loq< td=""><td><loq< td=""><td><loq< td=""></loq<></td></loq<></td></loq<>	<loq< td=""><td><loq< td=""></loq<></td></loq<>	<loq< td=""></loq<>
Al (mg/Kg)	0.191 ± 0.108	0.092 ± 0.056	0.030 ± 0.022	0.137 ± 0.038
V (mg/Kg)	<loq< td=""><td>0.045 ± 0.007</td><td>0.119 ± 0.011</td><td><loq< td=""></loq<></td></loq<>	0.045 ± 0.007	0.119 ± 0.011	<loq< td=""></loq<>
Fe (mg/Kg)	3.217 ± 0.443	3.295 ± 0.726	2.253 ± 0.163	1.774 ± 0.418
Co (mg/Kg)	0.006 ± 0.001	0.006 ± 0.001	0.005 ± <0.0001	0.005 ± 0.000
Cu (mg/Kg)	0.779 ± 0.232	0.824 ± 0.120	0.507 ± 0.049	0.494 ± 0.060
Se (mg/Kg)	0.005 ± 0.000	0.006 ± 0.001	<loq< td=""><td>0.008 ± 0.003</td></loq<>	0.008 ± 0.003
Mo (mg/Kg)	0.021 ± 0.004	0.024 ± 0.014	0.052 ± 0.006	0.013 ± 0.003
Sb (mg/Kg)	0.012 ± 0.004	0.009 ± 0.004	<loq< td=""><td><loq< td=""></loq<></td></loq<>	<loq< td=""></loq<>
Pb (mg/Kg)	<loq< td=""><td>0.009 ± 0.002</td><td>0.008 ± 0.003</td><td>0.007 ± 0.001</td></loq<>	0.009 ± 0.002	0.008 ± 0.003	0.007 ± 0.001
Cd (mg/Kg)	0.056 ± 0.051	<loq< td=""><td>0.007 ± 0.001</td><td>0.007 ± 0.002</td></loq<>	0.007 ± 0.001	0.007 ± 0.002
Cr (mg/Kg)	<loq< td=""><td>0.042 ± 0.005</td><td>0.064 ± 0.006</td><td>0.061 ± 0.004</td></loq<>	0.042 ± 0.005	0.064 ± 0.006	0.061 ± 0.004
As (mg/Kg)	<loq< td=""><td><loq< td=""><td><loq< td=""><td><loq< td=""></loq<></td></loq<></td></loq<></td></loq<>	<loq< td=""><td><loq< td=""><td><loq< td=""></loq<></td></loq<></td></loq<>	<loq< td=""><td><loq< td=""></loq<></td></loq<>	<loq< td=""></loq<>
Ni (mg/Kg)	0.103 ± 0.028	0.120 ± 0.041	0.116 ± 0.023	0.089 ± 0.008
Mn (mg/Kg)	0.358 ± 0.052	0.555 ± 0.089	0.332 ± 0.021	0.272 ± 0.026
Zn (mg/Kg)	2.468 ± 0.549	3.355 ± 1.197	1.905 ± 0.320	1.471 ± 0.282

Tabella 51. Media ed errore standard delle concentrazioni di analiti estratti da campioni provenienti dalla zona di maggior impatto.

	I	II	III	IV	test KW	test KW	test JT	test JT
	campionamento	campionamento	campionamento	campionamento	χ²	р	standard	р
PCDD/Fs lim. sup. (ng/Kg)	<loq< td=""><td>0.080</td><td><loq< td=""><td><loq< td=""><td>_</td><td>_</td><td>_</td><td>_</td></loq<></td></loq<></td></loq<>	0.080	<loq< td=""><td><loq< td=""><td>_</td><td>_</td><td>_</td><td>_</td></loq<></td></loq<>	<loq< td=""><td>_</td><td>_</td><td>_</td><td>_</td></loq<>	_	_	_	_
DL-PCBs lim. sup. (ng/Kg)	0.013	0.014	0.013	0.013	6.94	0.074	-0.052	0.959
PCDD/Fs+DL-PCBs lim. sup. (ng/Kg)	0.092	0.093	0.092	0.092	7.56	0.056	-0.155	0.877
PCDD/Fs lim. int. (ng/Kg)	<loq< td=""><td>0.041</td><td><loq< td=""><td><loq< td=""><td>I</td><td>_</td><td>_</td><td>_</td></loq<></td></loq<></td></loq<>	0.041	<loq< td=""><td><loq< td=""><td>I</td><td>_</td><td>_</td><td>_</td></loq<></td></loq<>	<loq< td=""><td>I</td><td>_</td><td>_</td><td>_</td></loq<>	I	_	_	_
DL-PCBs lim. int. (ng/Kg)	0.007	0.007	0.007	0.007	6.94	0.074	-0.052	0.959
PCDD/Fs+DL-PCBs lim. int. (ng/Kg)	0.046	0.048	0.046	0.046	7.56	0.056	-0.155	0.877
PCDD/Fs lim. inf. (ng/Kg)	<loq< td=""><td>0.002</td><td><loq< td=""><td><loq< td=""><td>I</td><td>_</td><td>_</td><td>_</td></loq<></td></loq<></td></loq<>	0.002	<loq< td=""><td><loq< td=""><td>I</td><td>_</td><td>_</td><td>_</td></loq<></td></loq<>	<loq< td=""><td>I</td><td>_</td><td>_</td><td>_</td></loq<>	I	_	_	_
DL-PCBs lim. inf. (ng/Kg)	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	6.84	0.077	-0.155	0.877
PCDD/Fs+DL-PCBs lim. inf. (ng/Kg)	<0.001	0.003	<0.001	<0.001	7.47	0.058	-0.258	0.796
NDL-PCBs lim. sup (ng/Kg)	<loq< td=""><td><loq< td=""><td><loq< td=""><td><loq< td=""><td>I</td><td>_</td><td>_</td><td>_</td></loq<></td></loq<></td></loq<></td></loq<>	<loq< td=""><td><loq< td=""><td><loq< td=""><td>I</td><td>_</td><td>_</td><td>_</td></loq<></td></loq<></td></loq<>	<loq< td=""><td><loq< td=""><td>I</td><td>_</td><td>_</td><td>_</td></loq<></td></loq<>	<loq< td=""><td>I</td><td>_</td><td>_</td><td>_</td></loq<>	I	_	_	_
NDL-PCBs lim. int (ng/Kg)	<loq< td=""><td><loq< td=""><td><loq< td=""><td><loq< td=""><td>I</td><td>_</td><td>_</td><td>_</td></loq<></td></loq<></td></loq<></td></loq<>	<loq< td=""><td><loq< td=""><td><loq< td=""><td>I</td><td>_</td><td>_</td><td>_</td></loq<></td></loq<></td></loq<>	<loq< td=""><td><loq< td=""><td>I</td><td>_</td><td>_</td><td>_</td></loq<></td></loq<>	<loq< td=""><td>I</td><td>_</td><td>_</td><td>_</td></loq<>	I	_	_	_
NDL-PCBs lim. inf (ng/Kg)	<loq< td=""><td><loq< td=""><td><loq< td=""><td><loq< td=""><td>-</td><td>_</td><td>_</td><td>-</td></loq<></td></loq<></td></loq<></td></loq<>	<loq< td=""><td><loq< td=""><td><loq< td=""><td>-</td><td>_</td><td>_</td><td>-</td></loq<></td></loq<></td></loq<>	<loq< td=""><td><loq< td=""><td>-</td><td>_</td><td>_</td><td>-</td></loq<></td></loq<>	<loq< td=""><td>-</td><td>_</td><td>_</td><td>-</td></loq<>	-	_	_	-
Al (mg/Kg)	0.128	0.063	0.009	0.122	5.04	0.169	0.052	0.959
V (mg/Kg)	<loq< td=""><td>0.041</td><td>0.114</td><td><loq< td=""><td>_</td><td>_</td><td>_</td><td>_</td></loq<></td></loq<>	0.041	0.114	<loq< td=""><td>_</td><td>_</td><td>_</td><td>_</td></loq<>	_	_	_	_
Fe (mg/Kg)	3.005	2.747	2.270	1.620	6.38	0.094	-2.737	0.006
Co (mg/Kg)	0.005	0.005	0.005	0.005	3.24	0.356	-1.491	0.136
Cu (mg/Kg)	0.614	0.748	0.490	0.473	6.17	0.104	-2.115	0.034
Se (mg/Kg)	0.005	0.005	<loq< td=""><td>0.005</td><td>1.38</td><td>0.710</td><td>-0.371</td><td>0.711</td></loq<>	0.005	1.38	0.710	-0.371	0.711
Mo (mg/Kg)	0.020	0.012	0.057	0.009	8.58	0.035	-0.726	0.468
Sb (mg/Kg)	0.013	0.005	<loq< td=""><td>0.005</td><td>6.13</td><td>0.105</td><td>-2.224</td><td>0.026</td></loq<>	0.005	6.13	0.105	-2.224	0.026
Pb (mg/Kg)	<loq< td=""><td>0.008</td><td>0.005</td><td>0.006</td><td>4.84</td><td>0.184</td><td>0.675</td><td>0.500</td></loq<>	0.008	0.005	0.006	4.84	0.184	0.675	0.500
Cd (mg/Kg)	0.005	<loq< td=""><td>0.007</td><td>0.005</td><td>1.82</td><td>0.610</td><td>-0.067</td><td>0.947</td></loq<>	0.007	0.005	1.82	0.610	-0.067	0.947
Cr (mg/Kg)	<loq< td=""><td>0.039</td><td>0.064</td><td>0.059</td><td>11.00</td><td>0.012</td><td>3.176</td><td>0.001</td></loq<>	0.039	0.064	0.059	11.00	0.012	3.176	0.001
As (mg/Kg)	<loq< td=""><td><loq< td=""><td>0.005</td><td><loq< td=""><td>_</td><td>_</td><td>_</td><td>_</td></loq<></td></loq<></td></loq<>	<loq< td=""><td>0.005</td><td><loq< td=""><td>_</td><td>_</td><td>_</td><td>_</td></loq<></td></loq<>	0.005	<loq< td=""><td>_</td><td>_</td><td>_</td><td>_</td></loq<>	_	_	_	_
Ni (mg/Kg)	0.109	0.140	0.103	0.086	0.86	0.834	-0.723	0.470
Mn (mg/Kg)	0.402	0.579	0.337	0.271	7.86	0.049	-2.479	0.013
Zn (mg/Kg)	2.647	2.580	1.785	1.750	3.69	0.297	-1.806	0.071

Tabella 52. Mediane dei quattro campionamenti in area di <u>maggior impatto</u>. Risultati del test di Kruskall Wallis (confronto di n campioni indipendenti- χ^2 e p) e del test di Jonckheere Terpstra (per il trend- statistiche JT standard e p)

	I campionamento	II campionamento	III campionamento	IV campionamento
PCDD/Fs lim. sup. (ng/Kg)	<loq< td=""><td>0.079 ± 0.001</td><td><loq< td=""><td><loq< td=""></loq<></td></loq<></td></loq<>	0.079 ± 0.001	<loq< td=""><td><loq< td=""></loq<></td></loq<>	<loq< td=""></loq<>
DL-PCBs lim. sup. (ng/Kg)	0.013 ± <0.001	0.013 ± <0.001	0.013 ± <0.001	0.013 ± <0.001
PCDD/Fs+DL-PCBs lim. sup. (ng/Kg)	0.092 ± <0.001	0.092 ± 0.001	0.092 ± <0.001	0.092 ± <0.001
PCDD/Fs lim. int. (ng/Kg)	<loq< td=""><td>0.042 ± 0.002</td><td><loq< td=""><td><loq< td=""></loq<></td></loq<></td></loq<>	0.042 ± 0.002	<loq< td=""><td><loq< td=""></loq<></td></loq<>	<loq< td=""></loq<>
DL-PCBs lim. int. (ng/Kg)	0.007 ± <0.001	0.007 ± <0.001	0.007 ± <0.001	0.007 ± <0.001
PCDD/Fs+DL-PCBs lim. int. (ng/Kg)	0.046 ± <0.001	0.049 ± 0.002	0.046 ± <0.001	0.046 ± <0.001
PCDD/Fs lim. inf. (ng/Kg)	<loq< td=""><td>0.005 ± 0.003</td><td><loq< td=""><td><loq< td=""></loq<></td></loq<></td></loq<>	0.005 ± 0.003	<loq< td=""><td><loq< td=""></loq<></td></loq<>	<loq< td=""></loq<>
DL-PCBs lim. inf. (ng/Kg)	<0.001 ± <0.001	<0.001 ± <0.001	<0.001 ± <0.001	<0.001 ± <0.001
PCDD/Fs+DL-PCBs lim. inf. (ng/Kg)	<0.001 ± <0.001	0.005 ± 0.003	<0.001 ± <0.001	<0.001 ± <0.001
NDL-PCBs lim. sup (ng/Kg)	<loq< td=""><td><loq< td=""><td><loq< td=""><td><loq< td=""></loq<></td></loq<></td></loq<></td></loq<>	<loq< td=""><td><loq< td=""><td><loq< td=""></loq<></td></loq<></td></loq<>	<loq< td=""><td><loq< td=""></loq<></td></loq<>	<loq< td=""></loq<>
NDL-PCBs lim. int (ng/Kg)	<loq< td=""><td><loq< td=""><td><loq< td=""><td><loq< td=""></loq<></td></loq<></td></loq<></td></loq<>	<loq< td=""><td><loq< td=""><td><loq< td=""></loq<></td></loq<></td></loq<>	<loq< td=""><td><loq< td=""></loq<></td></loq<>	<loq< td=""></loq<>
NDL-PCBs lim. inf (ng/Kg)	<loq< td=""><td><loq< td=""><td><loq< td=""><td><loq< td=""></loq<></td></loq<></td></loq<></td></loq<>	<loq< td=""><td><loq< td=""><td><loq< td=""></loq<></td></loq<></td></loq<>	<loq< td=""><td><loq< td=""></loq<></td></loq<>	<loq< td=""></loq<>
Al (mg/Kg)	0.316 ± 0.080	0.118 ± 0.067	2.013 ± 1.986	0.247 ± 0.100
V (mg/Kg)	<loq< td=""><td><loq< td=""><td>0.231 ± 0.106</td><td><loq< td=""></loq<></td></loq<></td></loq<>	<loq< td=""><td>0.231 ± 0.106</td><td><loq< td=""></loq<></td></loq<>	0.231 ± 0.106	<loq< td=""></loq<>
Fe (mg/Kg)	2.299 ± 0.233	2.492 ± 0.630	3.070 ± 1.208	1.952 ± 0.342
Co (mg/Kg)	0.005 ± 0.000	0.005 ± 0.000	0.007 ± 0.001	0.005 ± 0.000
Cu (mg/Kg)	0.424 ± 0.091	0.617 ± 0.163	0.410 ± 0.059	0.454 ± 0.076
Se (mg/Kg)	0.011 ± 0.004	0.007 ± 0.001	<loq< td=""><td>0.006 ± 0.001</td></loq<>	0.006 ± 0.001
Mo (mg/Kg)	0.095 ± 0.074	0.062 ± 0.051	0.051 ± 0.011	0.012 ± 0.001
Sb (mg/Kg)	0.014 ± 0.005	0.015 ± 0.003	<loq< td=""><td>0.005 ± <0.0001</td></loq<>	0.005 ± <0.0001
Pb (mg/Kg)	<loq< td=""><td>0.008 ± 0.001</td><td>0.006 ± 0.001</td><td>0.007 ± 0.001</td></loq<>	0.008 ± 0.001	0.006 ± 0.001	0.007 ± 0.001
Cd (mg/Kg)	0.057 ± 0.052	0.005 ± 0.000	0.008 ± 0.002	0.006 ± 0.001
Cr (mg/Kg)	<loq< td=""><td>0.036 ± 0.010</td><td>0.139 ± 0.078</td><td>0.064 ± 0.007</td></loq<>	0.036 ± 0.010	0.139 ± 0.078	0.064 ± 0.007
As (mg/Kg)	<loq< td=""><td><loq< td=""><td>0.027 ± 0.022</td><td><loq< td=""></loq<></td></loq<></td></loq<>	<loq< td=""><td>0.027 ± 0.022</td><td><loq< td=""></loq<></td></loq<>	0.027 ± 0.022	<loq< td=""></loq<>
Ni (mg/Kg)	0.098 ± 0.023	0.120 ± 0.040	0.119 ± 0.015	0.101 ± 0.008
Mn (mg/Kg)	0.336 ± 0.120	0.406 ± 0.154	0.554 ± 0.201	0.292 ± 0.033
Zn (mg/Kg)	2.460 ± 0.432	2.558 ± 0.758	1.434 ± 0.270	1.088 ± 0.251

Tabella 53. Media ed errore standard delle concentrazioni di analiti estratti da campioni provenienti dalla zona di controllo.

	I	II	III	IV	test KW,	test KW,	test JT,	test JT,
	campionamento	campionamento	campionamento	campionamento	χ²	р	standard	р
PCDD/Fs lim. sup. (ng/Kg)	<loq< td=""><td>0.079</td><td><loq< td=""><td><loq< td=""><td>_</td><td>_</td><td>_</td><td>_</td></loq<></td></loq<></td></loq<>	0.079	<loq< td=""><td><loq< td=""><td>_</td><td>_</td><td>_</td><td>_</td></loq<></td></loq<>	<loq< td=""><td>_</td><td>_</td><td>_</td><td>_</td></loq<>	_	_	_	_
DL-PCBs lim. sup. (ng/Kg)	0.013	0.013	0.013	0.013	5.47	0.141	-1.39	0.164
PCDD/Fs+DL-PCBs lim. sup. (ng/Kg)	0.092	0.092	0.092	0.092	4.89	0.180	-1.50	0.135
PCDD/Fs lim. int. (ng/Kg)	<loq< td=""><td>0.043</td><td><loq< td=""><td><loq< td=""><td>_</td><td>_</td><td>_</td><td>-</td></loq<></td></loq<></td></loq<>	0.043	<loq< td=""><td><loq< td=""><td>_</td><td>_</td><td>_</td><td>-</td></loq<></td></loq<>	<loq< td=""><td>_</td><td>_</td><td>_</td><td>-</td></loq<>	_	_	_	-
DL-PCBs lim. int. (ng/Kg)	0.007	0.007	0.007	0.007	5.66	0.130	-1.60	0.110
PCDD/Fs+DL-PCBs lim. int. (ng/Kg)	0.046	0.049	0.046	0.046	4.89	0.180	-1.50	0.135
PCDD/Fs lim. inf. (ng/Kg)	<loq< td=""><td>0.007</td><td><loq< td=""><td><loq< td=""><td>_</td><td>_</td><td>_</td><td>_</td></loq<></td></loq<></td></loq<>	0.007	<loq< td=""><td><loq< td=""><td>_</td><td>_</td><td>_</td><td>_</td></loq<></td></loq<>	<loq< td=""><td>_</td><td>_</td><td>_</td><td>_</td></loq<>	_	_	_	_
DL-PCBs lim. inf. (ng/Kg)	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	5.66	0.130	-1.60	0.110
PCDD/Fs+DL-PCBs lim. inf. (ng/Kg)	<0.001	0.007	<0.001	<0.001	4.89	0.180	-1.50	0.135
NDL-PCBs lim. sup (ng/Kg)	<loq< td=""><td><loq< td=""><td><loq< td=""><td><loq< td=""><td>_</td><td>_</td><td>_</td><td>-</td></loq<></td></loq<></td></loq<></td></loq<>	<loq< td=""><td><loq< td=""><td><loq< td=""><td>_</td><td>_</td><td>_</td><td>-</td></loq<></td></loq<></td></loq<>	<loq< td=""><td><loq< td=""><td>_</td><td>_</td><td>_</td><td>-</td></loq<></td></loq<>	<loq< td=""><td>_</td><td>_</td><td>_</td><td>-</td></loq<>	_	_	_	-
NDL-PCBs lim. int (ng/Kg)	<loq< td=""><td><loq< td=""><td><loq< td=""><td><loq< td=""><td>_</td><td>_</td><td>_</td><td>_</td></loq<></td></loq<></td></loq<></td></loq<>	<loq< td=""><td><loq< td=""><td><loq< td=""><td>_</td><td>_</td><td>_</td><td>_</td></loq<></td></loq<></td></loq<>	<loq< td=""><td><loq< td=""><td>_</td><td>_</td><td>_</td><td>_</td></loq<></td></loq<>	<loq< td=""><td>_</td><td>_</td><td>_</td><td>_</td></loq<>	_	_	_	_
NDL-PCBs lim. inf (ng/Kg)	<loq< td=""><td><loq< td=""><td><loq< td=""><td><loq< td=""><td>_</td><td>_</td><td>_</td><td>_</td></loq<></td></loq<></td></loq<></td></loq<>	<loq< td=""><td><loq< td=""><td><loq< td=""><td>_</td><td>_</td><td>_</td><td>_</td></loq<></td></loq<></td></loq<>	<loq< td=""><td><loq< td=""><td>_</td><td>_</td><td>_</td><td>_</td></loq<></td></loq<>	<loq< td=""><td>_</td><td>_</td><td>_</td><td>_</td></loq<>	_	_	_	_
AI (mg/Kg)	0.281	0.089	0.039	0.111	3.03	0.386	-0.36	0.718
V (mg/Kg)	<loq< td=""><td>0.033</td><td>0.144</td><td><loq< td=""><td>_</td><td>_</td><td>_</td><td>_</td></loq<></td></loq<>	0.033	0.144	<loq< td=""><td>_</td><td>_</td><td>_</td><td>_</td></loq<>	_	_	_	_
Fe (mg/Kg)	2.514	1.937	2.080	1.740	1.04	0.792	-1.08	0.278
Co (mg/Kg)	0.005	<loq< td=""><td>0.006</td><td>0.005</td><td>4.37</td><td>0.224</td><td>-0.67</td><td>0.504</td></loq<>	0.006	0.005	4.37	0.224	-0.67	0.504
Cu (mg/Kg)	0.347	0.463	0.426	0.388	3.12	0.374	-0.67	0.502
Se (mg/Kg)	0.010	0.007	<loq< td=""><td>0.005</td><td>4.71</td><td>0.194</td><td>-1.35</td><td>0.179</td></loq<>	0.005	4.71	0.194	-1.35	0.179
Mo (mg/Kg)	0.022	0.011	0.049	0.012	7.29	0.063	-1.81	0.071
Sb (mg/Kg)	0.015	0.016	<loq< td=""><td>0.005</td><td>10.33</td><td>0.016</td><td>-2.71</td><td>0.007</td></loq<>	0.005	10.33	0.016	-2.71	0.007
Pb (mg/Kg)	<loq< td=""><td>0.007</td><td>0.006</td><td>0.007</td><td>6.30</td><td>0.098</td><td>1.24</td><td>0.216</td></loq<>	0.007	0.006	0.007	6.30	0.098	1.24	0.216
Cd (mg/Kg)	0.005	<loq< td=""><td>0.006</td><td>0.005</td><td>1.80</td><td>0.615</td><td>0.31</td><td>0.757</td></loq<>	0.006	0.005	1.80	0.615	0.31	0.757
Cr (mg/Kg)	<loq< td=""><td>0.031</td><td>0.065</td><td>0.065</td><td>10.34</td><td>0.016</td><td>2.80</td><td>0.005</td></loq<>	0.031	0.065	0.065	10.34	0.016	2.80	0.005
As (mg/Kg)	<loq< td=""><td><loq< td=""><td>0.005</td><td><loq< td=""><td>_</td><td>_</td><td>_</td><td>-</td></loq<></td></loq<></td></loq<>	<loq< td=""><td>0.005</td><td><loq< td=""><td>_</td><td>_</td><td>_</td><td>-</td></loq<></td></loq<>	0.005	<loq< td=""><td>_</td><td>_</td><td>_</td><td>-</td></loq<>	_	_	_	-
Ni (mg/Kg)	0.110	0.082	0.131	0.104	1.70	0.636	-0.10	0.918
Mn (mg/Kg)	0.218	0.278	0.384	0.318	2.29	0.515	0.46	0.642
Zn (mg/Kg)	2.787	2.100	1.460	0.718	6.38	0.094	-2.63	0.009

Tabella 54. Mediane dei quattro campionamenti in area di <u>controllo</u>. Risultati del test di Kruskall Wallis (confronto di n campioni indipendenti- χ^2 e p) e del test di Jonckheere Terpstra (per il trend- statistiche JT standard e p)

Confrontando i campioni ante operam con i post operam si osserva che nell'area di <u>maggior impatto</u> permangono (e anzi aumentano) le differenze fra i metalli, con una maggior concentrazione nel periodo <u>ante operam</u> (ferro: U=7.00 p=0.018; rame U=7.00 p=0.018; antimonio U=13.50 p=0.023; manganese U=8.00 p=0.025). L'unico metallo maggiormente concentrato nel periodo <u>post operam</u> rimane il cromo e questo vale sia per l'area a maggior impatto (U=0 p=0.001) che per quella ad impatto trascurabile (U=1.5 p=0.003). Oltre al cromo, <u>nell'area di controllo</u> permangono le differenze relative alla tossicità totale (PCDD/Fs+DL-PCBs limite superiore, intermedio e inferiore: U=9.00, p=0.034), all'antimonio (U=4.50 p=0.002) e allo zinco (U=6.00 p=0.013), tutti maggiormente concentrati nel periodo <u>ante operam</u>.

Confronto spaziale (differenze fra area a maggior impatto e area di controllo)

Come per i pomodori, anche nelle cucurbitacee non emergono sostanziali differenze fra l'area a maggior impatto e quella di controllo né prima né dopo l'accensione del forno inceneritore (sessioni di campionamento aggregate: ante operam 2011+2012 Tabella 55 e post operam 2013+2014 Tabella 56).

Anto oporam	Maggior	impatto	Area di co	ontrollo		5
Ante operani	media ± e.s.	mediana	media ± e.s.	mediana	0	μ
PCDD/Fs lim. sup. (ng/Kg)	0.080 ± 0.001	0.079	0.079 ± <0.001	0.078	15.000	0.592
DL-PCBs lim. sup. (ng/Kg)	0.014 ± <0.001	0.013	0.013 ± <0.001	0.013	17.500	0.936
PCDD/Fs+DL-PCBs lim. sup. (ng/Kg)	0.093 ± 0.001	0.092	0.092 ± <0.001	0.092	17.500	0.936
PCDD/Fs lim. int. (ng/Kg)	0.042 ± 0.002	0.040	0.041 ± 0.001	0.039	16.000	0.721
DL-PCBs lim. int. (ng/Kg)	0.008 ± 0.001	0.007	0.007 ± <0.001	0.007	17.500	0.936
PCDD/Fs+DL-PCBs lim. int. (ng/Kg)	0.050 ± 0.003	0.046	0.047 ± 0.001	0.046	16.500	0.810
PCDD/Fs lim. inf. (ng/Kg)	0.004 ± 0.003	0.001	0.002 ± 0.002	<0.001	16.000	0.721
DL-PCBs lim. inf. (ng/Kg)	0.002 ± 0.002	0.000	0.0001 ± <0.001	< 0.001	17.500	0.936
PCDD/Fs+DL-PCBs lim. inf. (ng/Kg)	0.006 ± 0.005	0.001	0.003 ± 0.002	< 0.001	16.500	0.810
NDL-PCBs lim. sup (ng/Kg)	<loq< td=""><td><loq< td=""><td><loq< td=""><td><loq< td=""><td>_</td><td>I</td></loq<></td></loq<></td></loq<></td></loq<>	<loq< td=""><td><loq< td=""><td><loq< td=""><td>_</td><td>I</td></loq<></td></loq<></td></loq<>	<loq< td=""><td><loq< td=""><td>_</td><td>I</td></loq<></td></loq<>	<loq< td=""><td>_</td><td>I</td></loq<>	_	I
NDL-PCBs lim. int (ng/Kg)	<loq< td=""><td><loq< td=""><td><loq< td=""><td><loq< td=""><td>_</td><td>I</td></loq<></td></loq<></td></loq<></td></loq<>	<loq< td=""><td><loq< td=""><td><loq< td=""><td>_</td><td>I</td></loq<></td></loq<></td></loq<>	<loq< td=""><td><loq< td=""><td>_</td><td>I</td></loq<></td></loq<>	<loq< td=""><td>_</td><td>I</td></loq<>	_	I
NDL-PCBs lim. inf (ng/Kg)	<loq< td=""><td><loq< td=""><td><loq< td=""><td><loq< td=""><td>_</td><td>-</td></loq<></td></loq<></td></loq<></td></loq<>	<loq< td=""><td><loq< td=""><td><loq< td=""><td>_</td><td>-</td></loq<></td></loq<></td></loq<>	<loq< td=""><td><loq< td=""><td>_</td><td>-</td></loq<></td></loq<>	<loq< td=""><td>_</td><td>-</td></loq<>	_	-
Al (mg/Kg)	0.142 ± 0.059	0.096	0.217 ± 0.065	0.222	12.00	0.394
V (mg/Kg)	0.025 ± 0.009	0.020	0.021 ± 0.009	0.014	15.50	0.699
Fe (mg/Kg)	3.256 ± 0.381	2.876	2.396 ± 0.303	2.226	6.00	0.065
Co (mg/Kg)	0.006 ± 0.001	0.005	0.005 ± 0.0002	0.005	14.00	0.589
Cu (mg/Kg)	0.802 ± 0.117	0.706	0.520 ± 0.094	0.454	5.00	0.041
Se (mg/Kg)	0.006 ± 0.001	0.005	0.009 ± 0.002	0.008	10.00	0.240
Mo (mg/Kg)	0.023 ± 0.007	0.017	0.079 ±0.041	0.021	14.50	0.589
Sb (mg/Kg)	0.011 ± 0.003	0.009	0.015 ± 0.003	0.016	12.00	0.394
Pb (mg/Kg)	0.007 ± 0.001	0.006	0.006 ± 0.001	0.006	17.50	0.937
Cd (mg/Kg)	0.031 ± 0.026	0.005	0.031 ± 0.026	0.005	17.50	0.937
Cr (mg/Kg)	0.024 ± 0.009	0.020	0.021 ± 0.008	0.014	16.50	0.818
As (mg/Kg)	<loq< td=""><td>0.005</td><td><loq< td=""><td>0.005</td><td>_</td><td>I</td></loq<></td></loq<>	0.005	<loq< td=""><td>0.005</td><td>_</td><td>I</td></loq<>	0.005	_	I
Ni (mg/Kg)	0.112 ± 0.023	0.125	0.109 ± 0.021	0.096	17.50	0.937
Mn (mg/Kg)	0.457 ± 0.064	0.410	0.371 ± 0.089	0.252	11.00	0.310
Zn (mg/Kg)	2.911 ± 0.621	2.614	2.510 ± 0.391	2.444	17.00	0.937

Tabella 55. Medie, errori standard e mediane 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 <u>fase ante-operam (6 vs. 6)</u>. Differenze fra le due aree (6 vs. 6). (Test U di Mann Whitney).

Destances	Maggior	impatto	Area di c	ontrollo		-
Post operam	media ± e.s.	mediana	media ± e.s.	mediana	U	р
PCDD/Fs lim. sup. (ng/Kg)	<loq< td=""><td><loq< td=""><td><loq< td=""><td><loq< td=""><td>_</td><td>_</td></loq<></td></loq<></td></loq<></td></loq<>	<loq< td=""><td><loq< td=""><td><loq< td=""><td>_</td><td>_</td></loq<></td></loq<></td></loq<>	<loq< td=""><td><loq< td=""><td>_</td><td>_</td></loq<></td></loq<>	<loq< td=""><td>_</td><td>_</td></loq<>	_	_
DL-PCBs lim. sup. (ng/Kg)	0.013 ± <0.001	0.013	0.013 ± <0.001	0.013	29.50	0.331
PCDD/Fs+DL-PCBs lim. sup. (ng/Kg)	0.092 ± <0.001	0.092	0.092 ± <0.001	0.092	29.50	0.331
PCDD/Fs lim. int. (ng/Kg)	<loq< td=""><td><loq< td=""><td><loq< td=""><td><loq< td=""><td>_</td><td>_</td></loq<></td></loq<></td></loq<></td></loq<>	<loq< td=""><td><loq< td=""><td><loq< td=""><td>_</td><td>_</td></loq<></td></loq<></td></loq<>	<loq< td=""><td><loq< td=""><td>_</td><td>_</td></loq<></td></loq<>	<loq< td=""><td>_</td><td>_</td></loq<>	_	_
DL-PCBs lim. int. (ng/Kg)	0.007 ± <0.001	0.007	0.007 ± <0.001	0.007	29.50	0.331
PCDD/Fs+DL-PCBs lim. int. (ng/Kg)	0.046 ± <0.001	0.046	0.046 ± <0.001	0.046	29.50	0.331
PCDD/Fs lim. inf. (ng/Kg)	<loq< td=""><td><loq< td=""><td><loq< td=""><td><loq< td=""><td>_</td><td>_</td></loq<></td></loq<></td></loq<></td></loq<>	<loq< td=""><td><loq< td=""><td><loq< td=""><td>_</td><td>_</td></loq<></td></loq<></td></loq<>	<loq< td=""><td><loq< td=""><td>_</td><td>_</td></loq<></td></loq<>	<loq< td=""><td>_</td><td>_</td></loq<>	_	_
DL-PCBs lim. inf. (ng/Kg)	<0.001 ± <0.001	<0.001	<0.001 ± <0.001	<0.001	29.50	0.331
PCDD/Fs+DL-PCBs lim. inf. (ng/Kg)	<0.001 ± <0.001	< 0.001	<0.001 ± <0.001	<0.001	29.50	0.331
NDL-PCBs lim. sup (ng/Kg)	<loq< td=""><td><loq< td=""><td><loq< td=""><td><loq< td=""><td>_</td><td>_</td></loq<></td></loq<></td></loq<></td></loq<>	<loq< td=""><td><loq< td=""><td><loq< td=""><td>_</td><td>_</td></loq<></td></loq<></td></loq<>	<loq< td=""><td><loq< td=""><td>_</td><td>_</td></loq<></td></loq<>	<loq< td=""><td>_</td><td>_</td></loq<>	_	_
NDL-PCBs lim. int (ng/Kg)	<loq< td=""><td><loq< td=""><td><loq< td=""><td><loq< td=""><td>_</td><td>-</td></loq<></td></loq<></td></loq<></td></loq<>	<loq< td=""><td><loq< td=""><td><loq< td=""><td>_</td><td>-</td></loq<></td></loq<></td></loq<>	<loq< td=""><td><loq< td=""><td>_</td><td>-</td></loq<></td></loq<>	<loq< td=""><td>_</td><td>-</td></loq<>	_	-
NDL-PCBs lim. inf (ng/Kg)	<loq< td=""><td><loq< td=""><td><loq< td=""><td><loq< td=""><td>_</td><td>_</td></loq<></td></loq<></td></loq<></td></loq<>	<loq< td=""><td><loq< td=""><td><loq< td=""><td>_</td><td>_</td></loq<></td></loq<></td></loq<>	<loq< td=""><td><loq< td=""><td>_</td><td>_</td></loq<></td></loq<>	<loq< td=""><td>_</td><td>_</td></loq<>	_	_
Al (mg/Kg)	0.089 ± 0.029	0.068	1.032 ± 0.870	0.095	33.00	0.506
V (mg/Kg)	0.055 ± 0.021	0.005	0.106 ± 0.059	0.005	37.50	0.771
Fe (mg/Kg)	1.987 ± 0.245	1.880	2.449 ± 0.561	1.740	38.00	0.825
Co (mg/Kg)	0.005 ± <0.001	0.005	0.006 ± 0.001	0.005	31.50	0.146
Cu (mg/Kg)	0.500 ± 0.037	0.473	0.434 ± 0.047	0.397	23.00	0.122
Se (mg/Kg)	0.006 ± 0.001	0.005	0.006 ± 0.001	0.005	37.00	0.634
Mo (mg/Kg)	0.030 ± 0.008	0.022	0.029 ± 0.008	0.014	40.00	0.965
Sb (mg/Kg)	<loq< td=""><td><loq< td=""><td>0.005 ± <0.001</td><td>0.005</td><td>_</td><td>_</td></loq<></td></loq<>	<loq< td=""><td>0.005 ± <0.001</td><td>0.005</td><td>_</td><td>_</td></loq<>	0.005 ± <0.001	0.005	_	_
Pb (mg/Kg)	0.007 ± 0.001	0.005	0.007 ± 0.001	0.006	36.50	0.710
Cd (mg/Kg)	0.007 ± 0.001	0.005	0.007 ± 0.001	0.005	39.00	0.880
Cr (mg/Kg)	0.062 ± 0.003	0.059	0.097 ± 0.035	0.065	33.50	0.535
As (mg/Kg)	<loq< td=""><td><loq< td=""><td>0.015 ± 0.010</td><td>0.005</td><td>_</td><td>_</td></loq<></td></loq<>	<loq< td=""><td>0.015 ± 0.010</td><td>0.005</td><td>_</td><td>_</td></loq<>	0.015 ± 0.010	0.005	_	_
Ni (mg/Kg)	0.101 ± 0.011	0.101	0.109 ± 0.008	0.117	27.50	0.250
Mn (mg/Kg)	0.298 ± 0.019	0.306	0.409 ± 0.096	0.330	29.50	0.331
Zn (mg/Kg)	1.664 ± 0.212	1.750	1.242 ± 0.183	1.450	24.00	0.145

Tabella 56. Medie, errori standard e mediane 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 <u>fase post-operam (9 vs. 9)</u>. Differenze fra le due aree. (Test U di Mann Whitney).

Organoclorurati: profilo chimico dei campioni

Sebbene il numero di congeneri rilevabili nella quarta campagna sia maggiore di quello della campagna 2013, si evidenzia comunque soltanto la presenza di mono orto PCBs, sia per l'area di maggior impatto che per quella di controllo. Pertanto anche in questo caso si è deciso di non tracciare un profilo tossicologico che potrebbe risultare fuorviante. Sia nei pomodori che nelle cucurbitacee i congeneri più rappresentati continuano ad essere PCB 105 e PCB 118.

Area di maggior impatto	I campionamento	II campionamento	III campionamento	IV campionamento
PCDD/Fs	0	5.19	0	0
77 PCB N.O.	0	9.71	0	0
81 PCB N.O.	0	0	0	0
126 PCB N.O.	0	0.14	0	0
169 PCB N.O.	0	0	0	0
105 PCB M.O.	78.96	33.83	35.13	21.42
114 PCB M.O.	0	1.37	0	0
118 PCB M.O.	21.04	41.10	58.29	71.09
123 PCB M.O.	0	0.43	6.58	0
156 PCB M.O.	0	3.24	0	6.54
157 PCB M.O.	0	0.89	0	0
167 PCB M.O.	0	4.09	0	0.95
189 PCB M.O.	0	0	0	0

Tabella 57. Profilo chimico dei campioni raccolti in area di <u>maggior impatto</u> del PAIP. Contributo <u>percentuale</u> del congenere alla concentrazione totale rilevata nel campione (media dei tre contributi, quattro nel III campionamento, cinque nel IV)

Area di controllo	l campionamento	II campionamento	III campionamento	IV campionamento
PCDD/Fs	0	1.23	0	0
77 PCB N.O.	0	0	0	0
81 PCB N.O.	0	0	0	0
126 PCB N.O.	0	0	0	0
169 PCB N.O.	0	0	0	0
105 PCB M.O.	0	29.26	25.76	7.93
114 PCB M.O.	0	0	0	0
118 PCB M.O.	0	32.81	68.10	85.78
123 PCB M.O.	0	0	6.13	0
156 PCB M.O.	0	20.80	0	5.32
157 PCB M.O.	0	4.61	0	0
167 PCB M.O.	100	9.13	0	0.96
189 PCB M.O.	0	2.16	0	0

Tabella 45. Profilo chimico dei campioni raccolti in area di controllo. Contributo <u>percentuale</u> del congenere alla concentrazione totale rilevata nel campione (media dei tre contributi, quattro nel III campionamento, cinque nel IV)
Organoclorurati (calcolo dei totali TEQ) e metalli

Confronto temporale (dati non stratificati per area di provenienza)

Per il frumento, come già detto, manca il primo campionamento –anno 2011- perché il prodotto era già stato mietuto; si hadunque un solo campionamento anteo operam -anno 2012- definito in tabella come "Il campionamento". Nel quarto campionamento (i.e. secondo campionamento del periodo post operam) la concentrazione di diossine e furani rimane sempre al di sotto della soglia di rilevabilità strumentale. In generale si osserva una differenza di concentrazione degli organo clorurati totali e di molti metalli nei tre campionamenti. Inoltre si osserva un trend in aumento per alluminio e nichel.

	II campionamento	III campionamento	IV campionamento
PCDD/Falim aug (ng/Ka)			(anno 2014)
PCDD/FS IIM. sup. (ng/Kg)	0.085 ± 0.003	$0.079 \pm < 0.001$	
DL-PCBS IIM. sup. (ng/Kg)	0.013 ± <0.001	0.013 ± <0.001	0.013 ± <0.001
PCDD/Fs+DL-PCBs lim. sup. (ng/Kg)	0.098 ± 0.003	$0.092 \pm < 0.001$	$0.092 \pm < 0.001$
PCDD/Fs lim. int. (ng/Kg)	0.048 ± 0.005	$0.040 \pm < 0.001$	<loq< td=""></loq<>
DL-PCBs lim. int. (ng/Kg)	0.007 ± <0.0001	0.007 ± <0.001	0.007 ± <0.001
PCDD/Fs+DL-PCBs lim. int. (ng/Kg)	0.055 ± 0.005	0.046 ± <0.001	0.046 ± <0.001
PCDD/Fs lim. inf. (ng/Kg)	0.012 ± 0.007	<0.001 ± <0.001	<loq< td=""></loq<>
DL-PCBs lim. inf. (ng/Kg)	<0.001 ± <0.001	<0.001 ± <0.001	<0.001 ± <0.001
PCDD/Fs+DL-PCBs lim. inf. (ng/Kg)	0.012 ± 0.007	0.001 ± 0.001	<0.001 ± <0.001
NDL-PCBs lim. sup (ng/Kg)	<loq< td=""><td><loq< td=""><td><loq< td=""></loq<></td></loq<></td></loq<>	<loq< td=""><td><loq< td=""></loq<></td></loq<>	<loq< td=""></loq<>
NDL-PCBs lim. int (ng/Kg)	<loq< td=""><td><loq< td=""><td><loq< td=""></loq<></td></loq<></td></loq<>	<loq< td=""><td><loq< td=""></loq<></td></loq<>	<loq< td=""></loq<>
NDL-PCBs lim. inf (ng/Kg)	<loq< td=""><td><loq< td=""><td><loq< td=""></loq<></td></loq<></td></loq<>	<loq< td=""><td><loq< td=""></loq<></td></loq<>	<loq< td=""></loq<>
AI (mg/Kg)	6.190 ± 3.343	2.504 ± 1.435	14.324 ± 3.890
V (mg/Kg)	4.753 ± 2.147	0.280 ± 0.052	0.036 ± 0.009
Fe (mg/Kg)	97.780 ± 32.54	22.968 ± 1.873	40.500 ± 4.271
Co (mg/Kg)	0.059 ± 0.027	0.007 ± 0.001	0.015 ± 0.003
Cu (mg/Kg)	5.250 ± 0.299	4.731 ± 0.284	3.964 ± 0.204
Se (mg/Kg)	0.192 ± 0.064	0.169 ± 0.059	0.067 ± 0.016
Mo (mg/Kg)	0.460 ± 0.085	1.069 ± 0.254	0.524 ± 0.110
Sb (mg/Kg)	<loq< td=""><td><loq< td=""><td>0.005 ± <0.001</td></loq<></td></loq<>	<loq< td=""><td>0.005 ± <0.001</td></loq<>	0.005 ± <0.001
Pb (mg/Kg)	0.040 ± 0.015	0.010 ± 0.002	0.025 ± 0.003
Cd (mg/Kg)	0.062 ± 0.012	0.046 ± 0.011	0.032 ± 0.007
Cr (mg/Kg)	0.772 ± 0.522	0.124 ± 0.040	0.323 ± 0.105
As (mg/Kg)	0.015 ± 0.008	0.022 ± 0.016	0.006 ± 0.001
Ni (mg/Kg)	0.086 ± 0.057	0.176 ± 0.019	0.279 ± 0.062
Mn (mg/Kg)	48.900 ± 10.320	17.223 ± 1.465	20.275 ± 1.725
Zn (mg/Kg)	33.833 ± 2.056	30.314 ± 2.396	23.238 ± 2.135
U (mg/Kg)	<loq< td=""><td><loq< td=""><td>0.005 ± <0.001</td></loq<></td></loq<>	<loq< td=""><td>0.005 ± <0.001</td></loq<>	0.005 ± <0.001

Tabella 58. 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 nelle tre campagne di campionamento (6 vs. 8 vs. 8; la seconda campagna è compresa nell'ante operam, la terza e la quarta nel post operam). (Test di Kruskal Wallis).

	II campionamento	III campionamento	IV campionamento	test KW, χ²	test KW, p	test JT, standard	test JT, p
PCDD/Fs lim. sup. (ng/Kg)	0.081	0.078	<loq< td=""><td>_</td><td>_</td><td>_</td><td>_</td></loq<>	_	_	_	_
DL-PCBs lim. sup. (ng/Kg)	0.013	0.013	0.013	0.34	0.844	0.36	0.717
PCDD/Fs+DL-PCBs lim. sup. (ng/Kg)	0.094	0.092	0.092	5.04	0.080	-2.05	0.040
PCDD/Fs lim. int. (ng/Kg)	0.044	0.039	<loq< td=""><td>_</td><td>_</td><td>_</td><td>_</td></loq<>	_	_	_	_
DL-PCBs lim. int. (ng/Kg)	0.007	0.007	0.007	0.24	0.889	-0.06	0.952
PCDD/Fs+DL-PCBs lim. int. (ng/Kg)	0.050	0.046	0.046	6.17	0.046	-2.35	0.019
PCDD/Fs lim. inf. (ng/Kg)	0.007	<0.001	<loq< td=""><td>_</td><td>_</td><td>_</td><td>_</td></loq<>	_	_	_	_
DL-PCBs lim. inf. (ng/Kg)	<0.001	<0.001	<0.001	0.13	0.939	-0.24	0.809
PCDD/Fs+DL-PCBs lim. inf. (ng/Kg)	0.007	<0.001	<0.001	6.17	0.046	-2.35	0.019
NDL-PCBs lim. sup (ng/Kg)	<loq< td=""><td><loq< td=""><td><loq< td=""><td>_</td><td>_</td><td>_</td><td>_</td></loq<></td></loq<></td></loq<>	<loq< td=""><td><loq< td=""><td>_</td><td>_</td><td>_</td><td>_</td></loq<></td></loq<>	<loq< td=""><td>_</td><td>_</td><td>_</td><td>_</td></loq<>	_	_	_	_
NDL-PCBs lim. int (ng/Kg)	<loq< td=""><td><loq< td=""><td><loq< td=""><td>_</td><td>_</td><td>_</td><td>_</td></loq<></td></loq<></td></loq<>	<loq< td=""><td><loq< td=""><td>_</td><td>_</td><td>_</td><td>_</td></loq<></td></loq<>	<loq< td=""><td>_</td><td>_</td><td>_</td><td>_</td></loq<>	_	_	_	_
NDL-PCBs lim. inf (ng/Kg)	<loq< td=""><td><loq< td=""><td><loq< td=""><td>_</td><td>_</td><td>_</td><td>_</td></loq<></td></loq<></td></loq<>	<loq< td=""><td><loq< td=""><td>_</td><td>_</td><td>_</td><td>_</td></loq<></td></loq<>	<loq< td=""><td>_</td><td>_</td><td>_</td><td>_</td></loq<>	_	_	_	_
Al (mg/Kg)	2.670	0.220	14.450 ³⁰	7.36	0.025	2.00	0.046
V (mg/Kg)	2.735	0.219	0.038	17.97	<0.001	-4.71	<0.001
Fe (mg/Kg)	62.805	22.500	40.650	13.40	0.001	-0.24	0.809
Co (mg/Kg)	0.036	0.007	0.014	7.27	0.026	-0.39	0.694
Cu (mg/Kg)	4.929	4.440	4.050	9.19	0.010	-3.08	0.002
Se (mg/Kg)	0.179	0.120	0.064	5.14	0.077	-2.23	0.026
Mo (mg/Kg)	0.416	1.100	0.485	4.90	0.086	0.06	0.952
Sb (mg/Kg)	<loq< td=""><td><loq< td=""><td>0.005</td><td>_</td><td>_</td><td>_</td><td>_</td></loq<></td></loq<>	<loq< td=""><td>0.005</td><td>_</td><td>_</td><td>_</td><td>_</td></loq<>	0.005	_	_	_	_
Pb (mg/Kg)	0.028	0.009	0.022	7.20	0.027	0.85	0.398
Cd (mg/Kg)	0.052	0.032	0.024	4.23	0.120	-2.14	0.032
Cr (mg/Kg)	0.310	0.082	0.197	2.23	0.327	1.27	0.204
As (mg/Kg)	0.005	0.005	0.005	0.03	0.984	-0.11	0.916
Ni (mg/Kg)	0.005	0.163	0.204	6.60	0.037	2.69	0.007
Mn (mg/Kg)	42.100	18.050	21.100	7.44	0.024	-1.45	0.148
Zn (mg/Kg)	35.750	31.095	23.200	7.56	0.023	-2.65	0.008
U (mg/Kg)	<loq< td=""><td><loq< td=""><td>0.005</td><td>_</td><td>_</td><td>_</td><td>_</td></loq<></td></loq<>	<loq< td=""><td>0.005</td><td>_</td><td>_</td><td>_</td><td>_</td></loq<>	0.005	_	_	_	_

Tabella 59. Mediane dei tre campionamenti (dati aggregati). Risultati del test di Kruskall Wallis (confronto di n campioni indipendenti- χ^2 e p) e del test di Jonckheere Terpstra (per il trend- statistiche JT standard e p)

Sebbene siano disponibili soltanto 6 campioni per l'ante operam, è stato comunque condotto il test U di Mann Whitney per ricercare eventuali differenze fra il periodo precedente e quello antecedente all'accensione del forno inceneritore. La concentrazione di inquinanti organici è risultata maggiore <u>nell'ante operam</u> per ciò che riguarda le diossine/furani (PCDD/Fs limite sup. e int.: U=19.00 p=0.006; PCDD/Fs limite inferiore: U=18.00 p=0.005) e per la tossicità totale equivalente (PCDD/Fs+DL-PCBs lim. sup.: U=18.00 p=0.027; PCDD/Fs+DL-PCBs lim. int. e inf.: U=15.00 p=0.015), non sono state invece rilevate differenze a carico dei PCBs. Anche alcuni metalli sono risultati più concentrati nel periodo <u>ante operam</u>, in particolare: vanadio (U=2.00 p=0.001) ferro (U=15.00 p=0.015) rame (U=15.00 p=0.015) e manganese (U=13.00 p=0.010). L'unico analita risultato più concentrato nelle matrici prelevate in periodo <u>post operam</u> è il nichel (U=17.00 p=0.022). Nelle Figure 16, 17 si illustrano le distribuzioni delle sostanze maggiormente concentrate.

³⁰ Il dato non è un errore di stampa, attualmente non ci sono interpretazioni per il risultato anomalo riportato.



Figura 16. Distribuzione dei valori per gli analiti maggiormente concentrati in fase ante operam



Figura 17. Distribuzione dei valori per l'analita maggiormente concentrato in fase post operam: nichel

Confronto temporale (dati stratificati per area di provenienza)

Stratificando in funzione dell'area di provenienza la numerosità campionaria diventa estremamente esigua, soprattutto per l'unico campionamento ante operam, che vede soltanto 3 campioni disponibili per l'area a maggior impatto e tre per l'area di controllo. Si conferma il trend in aumento per il nichel e l'alluminio ma solo relativamente <u>all'area di controllo (Tabella 63)</u>. Nella zona di maggior impatto i trend con p<0.05 sono tutti caratterizzati da un valore della statistica test negativo e quindi non sono da considerarsi significativi. A causa della scarsa numerosità campionaria non si è proceduto ad eseguire ulteriori test statistici.

	II campionamento	III campionamento	IV campionamento
PCDD/Fs lim. sup. (ng/Kg)	0.087 ± 0.006	0.078 ± <0.001	<loq< td=""></loq<>
DL-PCBs lim. sup. (ng/Kg)	0.013 ± <0.001	0.014 ± <0.001	0.013 ± <0.001
PCDD/Fs+DL-PCBs lim. sup. (ng/Kg)	0.100 ± 0.006	0.092 ± <0.001	0.092 ± <0.001
PCDD/Fs lim. int. (ng/Kg)	0.053 ± 0.009	0.039 ± <0.001	<loq< td=""></loq<>
DL-PCBs lim. int. (ng/Kg)	0.007 ± <0.001	0.007 ± <0.001	0.007 ± <0.001
PCDD/Fs+DL-PCBs lim. int. (ng/Kg)	0.059 ± 0.009	0.046 ± <0.001	0.046 ± <0.001
PCDD/Fs lim. inf. (ng/Kg)	0.019 ± 0.012	<0.001 ± <0.001	<loq< td=""></loq<>
DL-PCBs lim. inf. (ng/Kg)	<0.001 ± <0.001	<0.001 ± <0.001	<0.001 ± <0.001
PCDD/Fs+DL-PCBs lim. inf. (ng/Kg)	0.019 ± 0.012	<0.001 ± <0.001	<0.001 ± <0.001
NDL-PCBs lim. sup (ng/Kg)	<loq< td=""><td><loq< td=""><td><loq< td=""></loq<></td></loq<></td></loq<>	<loq< td=""><td><loq< td=""></loq<></td></loq<>	<loq< td=""></loq<>
NDL-PCBs lim. int (ng/Kg)	<loq< td=""><td><loq< td=""><td><loq< td=""></loq<></td></loq<></td></loq<>	<loq< td=""><td><loq< td=""></loq<></td></loq<>	<loq< td=""></loq<>
NDL-PCBs lim. inf (ng/Kg)	<loq< td=""><td><loq< td=""><td><loq< td=""></loq<></td></loq<></td></loq<>	<loq< td=""><td><loq< td=""></loq<></td></loq<>	<loq< td=""></loq<>
AI (mg/Kg)	8.525 ± 5.965	2.867 ± 2.291	13.153 ± 6.926
V (mg/Kg)	6.108 ± 3.472	0.248 ± 0.034	0.033 ± 0.017
Fe (mg/Kg)	106.928 ± 45.228	26.485 ± 2.329	38.775 ± 8.090
Co (mg/Kg)	0.082 ± 0.047	0.009 ± 0.001	0.017 ± 0.005
Cu (mg/Kg)	5.442 ± 0.550	5.330 ± 0.350	3.843 ± 0.167
Se (mg/Kg)	0.133 ± 0.048	0.110 ± 0.0199	0.065 ± 0.017
Mo (mg/Kg)	0.392 ± 0.067	0.974 ± 0.214	0.498 ± 0.165
Sb (mg/Kg)	<loq< td=""><td><loq< td=""><td>0.005 ± <0.0001</td></loq<></td></loq<>	<loq< td=""><td>0.005 ± <0.0001</td></loq<>	0.005 ± <0.0001
Pb (mg/Kg)	0.049 ± 0.029	0.013 ± 0.004	0.026 ± 0.007
Cd (mg/Kg)	0.064 ± 0.020	0.043 ± 0.017	0.020 ± 0.002
Cr (mg/Kg)	1.306 ± 1.012	0.097 ± 0.014	0.317 ± 0.169
As (mg/Kg)	0.009 ± 0.004	0.006 ± 0.0005	0.006 ± 0.001
Ni (mg/Kg)	0.119 ± 0.114	0.165 ± 0.008	0.265 ± 0.083
Mn (mg/Kg)	51.100 ± 9.506	18.973 ± 0.678	22.525 ± 1.143
Zn (mg/Kg)	34.500 ± 1.861	35.288 ± 1.913	20.100 ± 1.806
U (mg/Kg)	<loq< td=""><td><loq< td=""><td>0.006 ± 0.001</td></loq<></td></loq<>	<loq< td=""><td>0.006 ± 0.001</td></loq<>	0.006 ± 0.001

Tabella 60. Media ed errore standard delle concentrazioni di analiti estratti da campioni provenienti dalla zona di maggior impatto (3 vs. 4 vs.4).

	Il campionamento	III campionamento	IV campionamento	test KW, χ²	test KW, p	test JT, standard	test JT, p
PCDD/Fs lim. sup. (ng/Kg)	0.082	0.078	<loq< td=""><td>_</td><td>_</td><td>_</td><td>_</td></loq<>	_	_	_	_
DL-PCBs lim. sup. (ng/Kg)	0.013	0.013	0.013	0.67	0.717	0.67	0.505
PCDD/Fs+DL-PCBs lim. sup. (ng/Kg)	0.095	0.092	0.092	6.00	0.050	-2.00	0.046
PCDD/Fs lim. int. (ng/Kg)	0.046	0.039	<loq< td=""><td>_</td><td>_</td><td>_</td><td>_</td></loq<>	_	_	_	_
DL-PCBs lim. int. (ng/Kg)	0.007	0.007	0.007	0.39	0.824	0.50	0.617
PCDD/Fs+DL-PCBs lim. int. (ng/Kg)	0.052	0.046	0.046	6.00	0.050	-2.00	0.046
PCDD/Fs lim. inf. (ng/Kg)	0.009	<0.001	<loq< td=""><td>_</td><td>_</td><td>_</td><td>_</td></loq<>	_	_	_	_
DL-PCBs lim. inf. (ng/Kg)	<0.001	<0.001	<0.001	0.17	0.920	0.33	0.739
PCDD/Fs+DL-PCBs lim. inf. (ng/Kg)	0.009	<0.001	<0.001	6.00	0.050	-2.00	0.046
NDL-PCBs lim. sup (ng/Kg)	<loq< td=""><td><loq< td=""><td><loq< td=""><td>_</td><td>_</td><td>_</td><td>_</td></loq<></td></loq<></td></loq<>	<loq< td=""><td><loq< td=""><td>_</td><td>_</td><td>_</td><td>_</td></loq<></td></loq<>	<loq< td=""><td>_</td><td>_</td><td>_</td><td>_</td></loq<>	_	_	_	_
NDL-PCBs lim. int (ng/Kg)	<loq< td=""><td><loq< td=""><td><loq< td=""><td>_</td><td>_</td><td>_</td><td>_</td></loq<></td></loq<></td></loq<>	<loq< td=""><td><loq< td=""><td>_</td><td>_</td><td>_</td><td>_</td></loq<></td></loq<>	<loq< td=""><td>_</td><td>_</td><td>_</td><td>_</td></loq<>	_	_	_	_
NDL-PCBs lim. inf (ng/Kg)	<loq< td=""><td><loq< td=""><td><loq< td=""><td>_</td><td>-</td><td>-</td><td>_</td></loq<></td></loq<></td></loq<>	<loq< td=""><td><loq< td=""><td>_</td><td>-</td><td>-</td><td>_</td></loq<></td></loq<>	<loq< td=""><td>_</td><td>-</td><td>-</td><td>_</td></loq<>	_	-	-	_
Al (mg/Kg)	4.650	0.867	8.800	3.08	0.215	0.67	0.505
V (mg/Kg)	4.166	0.229	0.023	8.91	0.012	-3.33	0.001
Fe (mg/Kg)	80.020	25.110	33.200	6.96	0.031	-0.83	0.405
Co (mg/Kg)	0.055	0.008	0.016	5.57	0.062	-0.92	0.358
Cu (mg/Kg)	4.920	5.370	3.850	7.00	0.030	-2.33	0.020
Se (mg/Kg)	0.178	0.120	0.064	2.42	0.299	-1.67	0.096
Mo (mg/Kg)	0.344	1.140	0.447	3.73	0.155	0.17	0.868
Sb (mg/Kg)	<loq< td=""><td><loq< td=""><td>0.005</td><td>_</td><td>_</td><td>_</td><td>_</td></loq<></td></loq<>	<loq< td=""><td>0.005</td><td>_</td><td>_</td><td>_</td><td>_</td></loq<>	0.005	_	_	_	_
Pb (mg/Kg)	0.040	0.013	0.022	1.75	0.417	0.33	0.739
Cd (mg/Kg)	0.051	0.029	0.020	6.11	0.047	-2.59	0.010
Cr (mg/Kg)	0.614	0.083	0.197	0.94	0.626	0.00	1.000
As (mg/Kg)	0.005	0.005	0.005	0.29	0.866	-0.32	0.750
Ni (mg/Kg)	0.005	0.163	0.213	1.61	0.448	1.34	0.181
Mn (mg/Kg)	47.400	18.900	21.900	8.23	0.016	-0.83	0.405
Zn (mg/Kg)	36.000	35.415	20.000	7.21	0.027	-2.00	0.046
U (mg/Kg)	<loq< td=""><td><loq< td=""><td>0.005</td><td></td><td></td><td></td><td></td></loq<></td></loq<>	<loq< td=""><td>0.005</td><td></td><td></td><td></td><td></td></loq<>	0.005				

Tabella 61. Mediane dei tre campionamenti (area di <u>maggior impatto</u>). Risultati del test di Kruskall Wallis (confronto di n campioni indipendenti- χ^2 e p) e del test di Jonckheere Terpstra (per il trend- statistiche JT standard e p)

	II campionamento	III campionamento	IV campionamento
PCDD/Fs lim. sup. (ng/Kg)	0.082 ± 0.004	0.079 ± 0.001	<loq< td=""></loq<>
DL-PCBs lim. sup. (ng/Kg)	0.013 ± <0.001	0.013 ± <0.001	0.013 ± <0.001
PCDD/Fs+DL-PCBs lim. sup. (ng/Kg)	0.096 ± 0.004	0.092 ± 0.001	0.092 ± <0.001
PCDD/Fs lim. int. (ng/Kg)	0.044 ± 0.005	0.040 ± 0.001	<loq< td=""></loq<>
DL-PCBs lim. int. (ng/Kg)	0.007 ± <0.001	0.007 ± <0.001	0.007 ± <0.001
PCDD/Fs+DL-PCBs lim. int. (ng/Kg)	0.051 ± 0.005	0.047 ± 0.001	0.046 ± <0.001
PCDD/Fs lim. inf. (ng/Kg)	0.006 ± 0.006	0.001 ± 0.001	<loq< td=""></loq<>
DL-PCBs lim. inf. (ng/Kg)	<0.001 ± <0.001	<0.001 ± <0.001	0.000 ± <0.001
PCDD/Fs+DL-PCBs lim. inf. (ng/Kg)	0.006 ± 0.006	0.001 ± 0.001	0.000 ± <0.001
NDL-PCBs lim. sup (ng/Kg)	<loq< td=""><td><loq< td=""><td><loq< td=""></loq<></td></loq<></td></loq<>	<loq< td=""><td><loq< td=""></loq<></td></loq<>	<loq< td=""></loq<>
NDL-PCBs lim. int (ng/Kg)	<loq< td=""><td><loq< td=""><td><loq< td=""></loq<></td></loq<></td></loq<>	<loq< td=""><td><loq< td=""></loq<></td></loq<>	<loq< td=""></loq<>
NDL-PCBs lim. inf (ng/Kg)	<loq< td=""><td><loq< td=""><td><loq< td=""></loq<></td></loq<></td></loq<>	<loq< td=""><td><loq< td=""></loq<></td></loq<>	<loq< td=""></loq<>
Al (mg/Kg)	3.854 ± 3.849	2.142 ± 2.067	15.495 ± 4.661
V (mg/Kg)	3.398 ± 3.024	0.311 ± 0.105	0.039 ± 0.011
Fe (mg/Kg)	88.632 ± 56.247	19.450 ± 1.641	42.225 ± 4.205
Co (mg/Kg)	0.037 ± 0.029	0.006 ± 0.0009	0.014 ± 0.004
Cu (mg/Kg)	5.059 ± 0.326	4.133 ± 0.128	4.085 ± 0.396
Se (mg/Kg)	0.251 ± 0.121	0.227 ± 0.115	0.069 ± 0.029
Mo (mg/Kg)	0.528 ± 0.165	1.164 ± 0.498	0.550 ± 0.169
Sb (mg/Kg)	<loq< td=""><td><loq< td=""><td><loq< td=""></loq<></td></loq<></td></loq<>	<loq< td=""><td><loq< td=""></loq<></td></loq<>	<loq< td=""></loq<>
Pb (mg/Kg)	0.031 ± 0.016	0.007 ± 0.0007	0.024 ± 0.003
Cd (mg/Kg)	0.059 ± 0.017	0.048 ± 0.015	0.045 ± 0.011
Cr (mg/Kg)	0.237 ± 0.232	0.151 ± 0.082	0.329 ± 0.151
As (mg/Kg)	0.021 ± 0.016	0.038 ± 0.032	0.006 ± 0.001
Ni (mg/Kg)	0.052 ± 0.047	0.187 ± 0.038	0.294 ± 0.105
Mn (mg/Kg)	46.700 ± 20.913	15.473 ± 2.742	18.025 ± 3.033
Zn (mg/Kg)	33.167 ± 4.151	25.340 ± 2.578	26.375 ± 3.383
U (mg/Kg)	<loq< td=""><td><loq< td=""><td>0.005 ± <0.0001</td></loq<></td></loq<>	<loq< td=""><td>0.005 ± <0.0001</td></loq<>	0.005 ± <0.0001

Tabella 62. Media ed errore standard delle concentrazioni di analiti estratti da campioni provenienti dalla zona di controllo (3 vs. 4 vs.4).

	II campionamento	III campionamento	IV campionamento	test KW, χ²	test KW, p	test JT, standard	test JT, p
PCDD/Fs lim. sup. (ng/Kg)	0.078	0.078	<loq< td=""><td>_</td><td>_</td><td>_</td><td>_</td></loq<>	_	_	_	_
DL-PCBs lim. sup. (ng/Kg)	0.013	0.013	0.013	0.05	0.977	-0.17	0.867
PCDD/Fs+DL-PCBs lim. sup. (ng/Kg)	0.092	0.092	0.092	1.15	0.563	-1.17	0.242
PCDD/Fs lim. int. (ng/Kg)	0.039	0.039	<loq< td=""><td>_</td><td>_</td><td>_</td><td>_</td></loq<>	_	_	_	_
DL-PCBs lim. int. (ng/Kg)	0.007	0.007	0.007	0.35	0.839	-0.67	0.504
PCDD/Fs+DL-PCBs lim. int. (ng/Kg)	0.046	0.046	0.046	2.15	0.341	-1.50	0.133
PCDD/Fs lim. inf. (ng/Kg)	<0.001	<0.001	<loq< td=""><td>_</td><td>_</td><td>_</td><td>_</td></loq<>	_	_	_	_
DL-PCBs lim. inf. (ng/Kg)	<0.001	<0.001	<0.001	0.48	0.787	-0.84	0.403
PCDD/Fs+DL-PCBs lim. inf. (ng/Kg)	<0.001	<0.001	<0.001	2.15	0.341	-1.50	0.133
NDL-PCBs lim. sup (ng/Kg)	<loq< td=""><td><loq< td=""><td><loq< td=""><td>_</td><td>_</td><td>_</td><td>_</td></loq<></td></loq<></td></loq<>	<loq< td=""><td><loq< td=""><td>_</td><td>_</td><td>_</td><td>_</td></loq<></td></loq<>	<loq< td=""><td>_</td><td>_</td><td>_</td><td>_</td></loq<>	_	_	_	_
NDL-PCBs lim. int (ng/Kg)	<loq< td=""><td><loq< td=""><td><loq< td=""><td>_</td><td>_</td><td>_</td><td>_</td></loq<></td></loq<></td></loq<>	<loq< td=""><td><loq< td=""><td>_</td><td>_</td><td>_</td><td>_</td></loq<></td></loq<>	<loq< td=""><td>_</td><td>_</td><td>_</td><td>_</td></loq<>	_	_	_	_
NDL-PCBs lim. inf (ng/Kg)	<loq< td=""><td><loq< td=""><td><loq< td=""><td>_</td><td>_</td><td>_</td><td>_</td></loq<></td></loq<></td></loq<>	<loq< td=""><td><loq< td=""><td>_</td><td>_</td><td>_</td><td>_</td></loq<></td></loq<>	<loq< td=""><td>_</td><td>_</td><td>_</td><td>_</td></loq<>	_	_	_	_
Al (mg/Kg)	0.005	0.111	16.550	5.39	0.068	2.05	0.040
V (mg/Kg)	0.400	0.209	0.040	7.88	0.019	-3.01	0.003
Fe (mg/Kg)	35.191	19.650	44.450	7.05	0.029	0.50	0.617
Co (mg/Kg)	0.008	0.006	0.014	2.96	0.227	0.17	0.866
Cu (mg/Kg)	4.937	4.145	4.295	4.35	0.114	-1.50	0.134
Se (mg/Kg)	0.179	0.171	0.056	3.14	0.208	-1.67	0.096
Mo (mg/Kg)	0.488	0.814	0.516	0.89	0.640	-0.17	0.868
Sb (mg/Kg)	<loq< td=""><td><loq< td=""><td><loq< td=""><td>_</td><td>_</td><td>_</td><td>_</td></loq<></td></loq<></td></loq<>	<loq< td=""><td><loq< td=""><td>_</td><td>_</td><td>_</td><td>_</td></loq<></td></loq<>	<loq< td=""><td>_</td><td>_</td><td>_</td><td>_</td></loq<>	_	_	_	_
Pb (mg/Kg)	0.015	0.007	0.023	7.28	0.026	0.67	0.503
Cd (mg/Kg)	0.052	0.052	0.052	0.48	0.788	-0.83	0.405
Cr (mg/Kg)	0.005	0.070	0.226	2.43	0.297	1.67	0.095
As (mg/Kg)	0.005	0.006	0.006	0.06	0.969	0.18	0.855
Ni (mg/Kg)	0.005	0.186	0.201	4.60	0.100	2.01	0.045
Mn (mg/Kg)	36.600	14.315	17.050	2.60	0.273	-0.67	0.505
Zn (mg/Kg)	35.500	25.850	28.600	1.68	0.431	-0.67	0.505
U (mg/Kg)	<loq< td=""><td><loq< td=""><td>0.005</td><td></td><td></td><td></td><td></td></loq<></td></loq<>	<loq< td=""><td>0.005</td><td></td><td></td><td></td><td></td></loq<>	0.005				

Tabella 63. Mediane dei tre campionamenti (area di controllo). Risultati del test di Kruskall Wallis (confronto di n campioni indipendenti- χ^2 e p) e del test di Jonckheere Terpstra (per il trend- statistiche JT standard e p)

Confronto spaziale, fase post operam, (differenze fra area a maggior impatto e area di controllo)

Per la seconda campagna di campionamento (ante operam) sono disponibili soltanto 6 campioni di frumento, pertanto non è stato possibile operare un confronto fra area a maggior impatto e area di controllo (Tabella 64. Tuttavia, nel periodo post operam è stato possibile confrontare gli otto campioni provenienti dall'area di controllo con gli otto provenienti dall'area di maggior impatto (terzo e quarto campionamento matrici agronomiche, anni 2013 e 2014).

Come per i pomodori e le cucurbitacee si conferma ancora una situazione omogenea senza alcuna differenza significativa fra le due aree a confronto.

Dest energy	Maggior impatto		Area di controllo			P
Post operan	media ± e.s.	mediana	media ± e.s.	mediana	0	۲
PCDD/Fs lim. sup. (ng/Kg)	0.078 ± <0.001	0.078	0.079 ± <0.001	0.078	31.50	0.927
DL-PCBs lim. sup. (ng/Kg)	0.013 ± <0.001	0.013	0.013 ± <0.001	0.013	20.00	0.207
PCDD/Fs+DL-PCBs lim. sup. (ng/Kg)	0.092 ± <0.001	0.092	0.092 ± <0.001	0.092	20.00	0.207
PCDD/Fs lim. int. (ng/Kg)	0.039 ± <0.001	0.039	0.040 ± <0.001	0.039	31.50	0.927
DL-PCBs lim. int. (ng/Kg)	0.007 ± <0.001	0.007	0.007 ± <0.001	0.007	21.00	0.248
PCDD/Fs+DL-PCBs lim. int. (ng/Kg)	0.046 ± <0.001	0.046	0.046 ± <0.001	0.046	22.00	0.293
PCDD/Fs lim. inf. (ng/Kg)	<0.001 ± <0.001	0.000	0.001 ± 0.001	0.000	31.50	0.927
DL-PCBs lim. inf. (ng/Kg)	<0.001 ± <0.001	0.000	<0.001 ± <0.001	0.000	22.00	0.293
PCDD/Fs+DL-PCBs lim. inf. (ng/Kg)	<0.001 ± <0.001	0.000	0.001 ± 0.001	0.000	23.00	0.344
NDL-PCBs lim. sup (ng/Kg)	<loq< td=""><td><loq< td=""><td><loq< td=""><td><loq< td=""><td>-</td><td>-</td></loq<></td></loq<></td></loq<></td></loq<>	<loq< td=""><td><loq< td=""><td><loq< td=""><td>-</td><td>-</td></loq<></td></loq<></td></loq<>	<loq< td=""><td><loq< td=""><td>-</td><td>-</td></loq<></td></loq<>	<loq< td=""><td>-</td><td>-</td></loq<>	-	-
NDL-PCBs lim. int (ng/Kg)	<loq< td=""><td><loq< td=""><td><loq< td=""><td><loq< td=""><td>_</td><td>-</td></loq<></td></loq<></td></loq<></td></loq<>	<loq< td=""><td><loq< td=""><td><loq< td=""><td>_</td><td>-</td></loq<></td></loq<></td></loq<>	<loq< td=""><td><loq< td=""><td>_</td><td>-</td></loq<></td></loq<>	<loq< td=""><td>_</td><td>-</td></loq<>	_	-
NDL-PCBs lim. inf (ng/Kg)	<loq< td=""><td><loq< td=""><td><loq< td=""><td><loq< td=""><td>_</td><td>1</td></loq<></td></loq<></td></loq<></td></loq<>	<loq< td=""><td><loq< td=""><td><loq< td=""><td>_</td><td>1</td></loq<></td></loq<></td></loq<>	<loq< td=""><td><loq< td=""><td>_</td><td>1</td></loq<></td></loq<>	<loq< td=""><td>_</td><td>1</td></loq<>	_	1
Al (mg/Kg)	8.010 ± 3.897	3.255	8.818 ± 3.455	5.760	31.00	0.916
V (mg/Kg)	0.140 ± 0.044	0.134	0.175 ± 0.071	0.134	31.00	0.916
Fe (mg/Kg)	32.630 ± 4.537	27.500	30.838 ± 4.784	26.400	26.50	0.563
Co (mg/Kg)	0.013 ± 0.003	0.010	0.010 ± 0.002	0.008	21.50	0.267
Cu (mg/Kg)	4.586 ± 0.334	4.305	4.109 ± 0.193	4.145	25.00	0.462
Se (mg/Kg)	0.087 ± 0.015	0.088	0.148 ± 0.063	0.076	31.00	0.916
Mo (mg/Kg)	0.736 ± 0.154	0.726	0.857 ± 0.270	0.531	31.00	0.916
Sb (mg/Kg)	0.005 ± 0.000	0.005	<loq< td=""><td><loq< td=""><td>_</td><td>_</td></loq<></td></loq<>	<loq< td=""><td>_</td><td>_</td></loq<>	_	_
Pb (mg/Kg)	0.019 ± 0.004	0.018	0.015 ± 0.003	0.014	28.00	0.674
Cd (mg/Kg)	0.032 ± 0.009	0.024	0.046 ± 0.009	0.052	22.50	0.318
Cr (mg/Kg)	0.207 ± 0.089	0.102	0.240 ± 0.087	0.115	31.50	0.958
As (mg/Kg)	0.006 ± 0.001	0.005	0.022 ± 0.016	0.006	25.00	0.396
Ni (mg/Kg)	0.215 ± 0.043	0.171	0.240 ± 0.055	0.201	29.50	0.793
Mn (mg/Kg)	20.749 ± 0.911	20.595	16.749 ± 1.953	16.960	15.00	0.074
Zn (mg/Kg)	27.694 ± 3.118	27.410	25.858 ± 1.979	27.300	27.00	0.600
U (mg/Kg)	0.005 ± <0.0001	0.005	0.005 ± <0.0001	0.005	28.00	0.317

Tabella 64. Confronto fra area di maggior impatto e area di controllo per il post operam (8 vs.8)

Organoclorurati: profilo chimico dei campioni

I campioni di frumento 2014 sono caratterizzati dalla totale assenza di valori sopra soglia per quanto riguarda diossine, furani e non orto PCBs. Di conseguenza i profili tossicologico e chimico 2014 sono delineati esclusivamente in funzione della concentrazione dei mono orto PCBs.

Sia nell'ante operam che nel campionamento 2013 (primo post operam) diossine e furani sono stati rilevati soltanto in tracce, mentre l'unico non orto PCB sopra la soglia di rilevabilità è stato il PCB 77 di conseguenza, come per le atre matrici agronomiche, è stato deciso di tracciare soltanto il profilo chimico.

È interessante sottolineare che i dati EFSA 2012 riportano un quadro tossicologico per frutta, vegetali e cereali in cui l'apporto alla tossicità totale-limite superiore è pari al 44% per PCDDs, 24% per PCDFs, 29% per NO-PCBs e soltanto 3% per i MO-PCBs, mentre l'apporto alla tossicità al limite inferiore è rispettivamente del 18%, 31%, 42% e 9%. Tali informazioni sembrerebbero indicare che nei campionamenti eseguiti in Europa sono stati spesso rilevati congeneri più tossici rispetto a quelli presenti nelle matrici oggetto di questa indagine. Sebbene non sia possibile confrontare direttamente il profilo tossicologico europeo con un profilo chimico, la quasi totale assenza di diossine, furani e non orto PCB nelle matrici agronomiche analizzate nel PSS-PAIP fornisce comunque un quadro globale rassicurante.

	Il campionamento	III campionamento	IV campionamento
PCDD/Fs	3.44	0.49	0
77 PCB N.O.	4.10	6.90	0
81 PCB N.O.	0	0	0
126 PCB N.O.	0	0	0
169 PCB N.O.	0	0	0
105 PCB M.O.	13.49	21.49	6.94
114 PCB M.O.	3.24	0	0
118 PCB M.O.	25.05	62.84	85.49
123 PCB M.O.	0.71	4.81	0
156 PCB M.O.	21.88	2.64	4.10
157 PCB M.O.	12.59	0	0.98
167 PCB M.O.	15.49	0.82	2.49
189 PCB M O	0	0	0

Tabella 65. Profilo chimico dei campioni raccolti in <u>area di maggior impatto</u>. Contributo <u>percentuale</u> del congenere alla concentrazione totale rilevata nel campione (media dei 3 contributi ante operam e dei 4 contributi post operam)

	II campionamento	III campionamento	IV campionamento
PCDD/Fs	2.59	0.74	0
77 PCB N.O.	10.68	8.36	0
81 PCB N.O.	0	0	0
126 PCB N.O.	0	0	0
169 PCB N.O.	0	0	0
105 PCB M.O.	28.95	21.12	8.10
114 PCB M.O.	2.97	0	0
118 PCB M.O.	17.28	61.22	75.65
123 PCB M.O.	0	5.75	0
156 PCB M.O.	18.89	2.13	9.28
157 PCB M.O.	10.17	0	0
167 PCB M.O.	8.47	0.69	6.97
189 PCB M.O.	0	0	0

Tabella 66. Profilo chimico dei campioni raccolti in <u>area di controllo</u>. Contributo <u>percentuale</u> del congenere alla concentrazione totale rilevata nel campione (media dei 3 contributi ante operam e dei 4 contributi post operam)

Il confronto statistico fra più campioni indipendenti ha rilevato una differenza significativa per le seguenti molecole nei tre diversi campionamenti:

77 NO-PCB: χ^2 = 12.057, p=0.002 (2°camp. n=3, 3°camp. n=8, 4°camp. n=0)³¹ 114 MO-PCB: χ^2 = 12.289, p=0.002 (2°camp. n=4, 3°camp. n=0, 4°camp. n=0) 157 MO-PCB: χ^2 = 12.715, p=0.002 (2°camp. n=5, 3°camp. n=0, 4°camp. n=2) 167 MO-PCB: χ^2 = 6.616, p=0.037 (2°camp. n=6, 3°camp. n=2, 4°camp. n=4)

³¹ Come si evince dalla numerosità campionaria riportata fra parentesi, il risultato dei test statistici deve essere considerato con la giusta cautela. In ogni caso si segnala che la media dei ranghi è maggiore nel III campionamento per quanto riguarda il 77 NO-PCB, mentre per i mono orto PCBs la media dei ranghi appare più alta nel II campionamento.

CONSIDERAZIONI SU FONTI DI VARIAZIONE E DI CONFONDIMENTO

Moltissime variabili possono modificare o interferire nel processo che porta gli inquinanti emessi dal camino dell'inceneritore fino alla deposizione/accumulo nelle matrici agro-zootecniche. Per semplicità le modificazioni che possono intercorrere nel modello sono state raggruppate in due categorie: 1) variazioni intrinseche ai fattori coinvolti nel processo di trasferimento; 2) presenza di confondenti, ovvero di altri fattori estranei all'incenerimento dei rifiuti, che possono essere correlati sia alla presenza dell'inceneritore che ai livelli di inquinamento nelle matrici.



Figura 18. Schema generale del trasferimento degli inquinanti dal camino alle matrici agro-zootecniche (frecce più spesse) e possibili variazioni nel processo/confondenti (frecce sottili)

Possibili variazioni nel processo di trasferimento degli inquinanti

Fattori meteoclimatici, fisici e chimici

L'identificazione delle aree maggiormente interessate dalla ricaduta delle emissioni è stata operata mediante la messa a punto di un modello meteoclimatico di dispersione/deposizione del PM10³². Il modello di dispersione sulla base del quale è stato costruito il piano di sorveglianza è stato sviluppato nel 2011, prima dell'attivazione dell'inceneritore ed utilizzando dati meteorologici misurati tra il 2005 ed il 2010. Attualmente sono disponibili dati più recenti, pertanto un nuovo modello è in via di elaborazione in modo da poter garantire un aggiornamento costante degli strumenti utilizzati per le simulazioni. Ovviamente è comunque possibile che eventi considerabili rari nel nostro territorio, quali piogge particolarmente consistenti o giorni eccezionalmente ventosi, possano modificare le condizioni ambientali nel breve periodo e quindi apportare delle modifiche alla qualità delle matrici prelevate successivamente. La pioggia, per esempio, può influire sia sulla dinamica di dispersione che sulla deposizione, inoltre gli eventi piovosi possono modificare la permeabilità e l'acidità del suolo, rendendo le molecole ivi contenute più o meno disponibili all'assorbimento da parte delle piante. Le piante stesse, possono essere "dilavate" e quindi private di parte delle molecole deposte nel tempo sulla loro superficie.

Anatomia e fisiologia degli organismi che producono le matrici alimentari

Gli organismi assorbono le sostanze in modo molto diverso a seconda della loro fisiologia: il fattore di bioconcentrazione (BCF) viene definito come il rapporto, all'equilibrio, tra la concentrazione di una sostanza tossica nell'organismo e la concentrazione della stessa sostanza nel mezzo circostante (per gli organismi acquatici il mezzo circostante è l'acqua, per gli organismi terrestri corrisponde al cibo di cui si nutrono). Nelle piante il fattore di bioconcentrazione viene definito come rapporto fra la concentrazione delle sostanze nei tessuti vegetali e la concentrazione iniziale nel suolo (Bose & Bhattacharyya 2008); inoltre vengono spesso considerati il rapporto fra concentrazione apicale e suolo, oppure quello fra concentrazione nella componente aerea della pianta e concentrazione radicale (anche detto fattore di traslocazione, Yoona et al. 2006)³³. Questi parametri variano, oltre che da sostanza a sostanza (Liu et al. 2009³⁴), anche da specie a specie.

Facendo riferimento alle specie vegetali analizzate in questo report, studi condotti da Mattina et al. (2003) hanno evidenziato come i pomodori sono caratterizzati da alti fattori di bioconcentrazione e di traslocazione per zinco e cadmio. Al contrario, le cucurbitacee mostrano alte concentrazioni di clordano (un inquinante organico usato come insetticida) soprattutto a livello radicale, ma la traslocazione alle componenti "aeree" della pianta sembra scarsa³⁵. Un'ipotesi interessante è che le cucurbitacee rilascino acidi organici a basso peso molecolare mettendo in atto una strategia per l'acquisizione di nutrienti fondamentali, particolarmente in risposta alla mancanza di fosforo. Questo comporterebbe che, oltre a dipendere dalla specie di vegetale, i fattori di bioaccumulo potrebbero ulteriormente variare in funzione della qualità del suolo. Anche Hart et al. (1998), indagando le modalità di assorbimento e traslocazione del cadmio nelle giovani piante di frumento, hanno ipotizzato che la temperatura e la concentrazione nel suolo possano influire sui processi di assorbimento da parte delle radici. Gli autori hanno anche approfondito alcuni aspetti relativi alla maggior tendenza all'accumulo di cadmio nei semi del grano duro: è infatti noto che nel grano, varietà diverse di cultivar accumulano i metalli pesanti in concentrazioni e in parti anatomiche diverse (Zook

³² Si vedano le "Attività modellistiche a supporto dell'individuazione delle aree di monitoraggio per la filiera agro-alimentare", fornite a sostegno delle attività del Tavolo Tecnico Scientifico e già inserite nel piano operativo del PSS-PAIP.

³³ Joonki Yoona J., Caoa X., Zhoub Q., Maa L.Q., (2006). Accumulation of Pb, Cu, and Zn in native plants growing on a contaminated Florida site. Science of The Total Environment, 368 (2-3), 456–464.

³⁴ Liu, W.-X., Liu, J.-W., Wu, M.-Z., Li, Y., Zhao, Y., & Li, S.-R. (2009). Accumulation and translocation of toxic heavy metals in winter wheat (Triticum aestivum L.) growing in agricultural soil of Zhengzhou, China. Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology, 82(3), 343–7. doi:10.1007/s00128-008-9575-6

³⁵ Mattina M. I., Lannucci-Berger W., Musant C. & White J. C. (2003). Concurrent plant uptake of heavy metals and persistent organic pollutants from soil. Environmental Pollution, 124 (3), 375–378. doi:10.1016/S0269-7491(03)00060-5

et al. 1970³⁶, Harris & Taylor, 2004³⁷). In ogni caso Bose & Bhattacharyya (2007³⁸) hanno mostrato come le piante di grano potrebbero accumulare concentrazioni di metalli pesanti di gran lunga maggiori nelle radici rispetto a quelle accumulate negli apici. Inoltre, il fattore di bioconcentrazione indica che, col passare del tempo, i metalli pesanti possono accumularsi negli apici delle piante anche in discrete concentrazioni, ma che l'accumulo rimane sempre molto più alto negli apici che non nelle sementi. Come descritto precedentemente, le campagne di campionamento del PSS-PAIP per il grano sono cominciate nel 2012, pertanto è disponibile un solo campionamento ante operam. Tale campionamento è stato caratterizzato da una predominanza di campioni di grano tenero, contrariamente ai campionamenti post operam in cui il grano tenero costituisce il 25% dei campioni. Nonostante questo, non sono state rilevate differenze fra ante operam e post operam. In futuro si tenterà comunque di mantenere bilanciato il numero delle diverse varietà entro le campagne di campionamento ed entro le due aree in studio (maggior impatto/controllo).

In riferimento alle matrici zootecniche, ricordiamo che la maggior parte di campioni vegetali prelevati sono costituiti da erba medica (Medicago sativa). Uno studio recente ha mostrato che Medicago sativa possiede un alto fattore di bioaccumulo per alcuni metalli quali zinco, alluminio e ferro nonché un alto fattore di traslocazione per zinco, rame e piombo (Al-Rashdi & Sulaiman, 2013³⁹). Non è però chiaro come questi metalli possano essere successivamente assorbiti dall'organismo animale e come possano eventualmente essere riversati nel latte. È noto che le matrici ad alta componente lipidica possono accumulare inquinanti organici lipofili, che si raccolgono nei tessuti e possono venire successivamente rintracciati nel latte e nell'adipe: la concentrazione di inguinanti nel latte di massa (insieme del latte prodotto da tutti gli animali nella stalla) potrebbe variare discretamente in funzione della condizione degli animali (i.e. percentuale di massa grassa, età media etc.) nonché del numero di primipare. Non bisogna inoltre dimenticare che, successivamente alla messa al bando di molti pesticidi, la concentrazione ambientale di organoclorurati è andata calando nel tempo: l'analisi di cibi conservati nelle diverse decadi del ventesimo secolo ha infatti mostrato che le concentrazioni di diossine e furani nelle carni animali e nei prodotti caseari è diminuita di due o tre volte passando dal 1950-70 all'inizio del 2000 (Winters et al 1998⁴⁰, Alyward and Hays 2002⁴¹). Effettivamente anche in questo report si nota come la concentrazione di diossine e furani nel latte segue un trend in diminuzione. Sebbene non sia possibile escludere che la diminuzione nei campioni di latte qui descritta rientri nel decremento generale osservato a livello internazionale, è però importante sottolineare che i campioni considerati in questo progetto sono stati raccolti in un arco temporale molto breve (dall'inizio del 2012 al 2014) pertanto la diminuzione osservata, potrebbe essere legata più ad un miglioramento della gestione del territorio a livello locale che non ad una modificazione progressiva a livello planetario. Inoltre –come già accennato- è possibile che le condizioni climatiche negli anni 2012-14 abbiano influito sulla dispersione in atmosfera e sulla deposizione degli inquinanti nel nostro territorio (sebbene le analisi sui foraggi non abbiano corroborato –almeno per il momento- questa teoria).

³⁶ Zook E.G., Greene F.E., Morris E.R. (1970). Nutrient composition of selected wheats and wheat products. VI. Distribution of manganese, copper, nickel, zinc, magnesium, lead, tin, cadmioum, chromium and selenium as determined by atomic absorption spectroscopy and clorimetry. Cereal Chem. 47,720-731.

³⁷ Harris, N. S., & Taylor, G. J. (2004). Cadmium uptake and translocation in seedlings of near isogenic lines of durum wheat that differ in grain cadmium accumulation, 12, 1–12.

³⁸ Bose S., & Bhattacharyya A. K. (2008). Heavy metal accumulation in wheat plant grown in soil amended with industrial sludge. Chemosphere, 70(7), 1264–72. doi:10.1016/j.chemosphere.2007.07.062

³⁹ Al-Rashdi, T. T., & Sulaiman, H. (2013). Bioconcentration of Heavy Metals in Alfalfa (*Medicago sativa*) from Farm Soils around Sohar Industrial Area in Oman. APCBEE Procedia, 5, 271–278.

doi:10.1016/j.apcbee.2013.05.047

⁴⁰ Winters D.L., Anderson S., Lorber M., Ferrario J., Byrne C. (1998). Trends in Dioxin and PCB concentrations in meat samples from several decades of the 20th century. Organohalogen Compd., 38, 75-78.

⁴¹ Aylward L.L. & Hays S.M., (2002). Temporal trends in human TCDD body burden: decreases over three decades and implications for exposure levels. Journal of Exposure Analysis and Environmental Epidemiology, 12, 319-328.

Possibili fattori di confondimento

L'inceneritore di Parma non è ovviamente l'unico impianto di combustione presente nella zona: i fenomeni di combustione possono essere causati dalle attività antropiche ma anche da eventi naturali, pertanto non sono sempre prevedibili e quantificabili.

Emissioni domestiche, agricole e naturali

Da tempo è ormai noto che fonti di combustione non puntiformi, come ad esempio i fuochi domestici nei campi e nei cortili, producono una frazione significativa e continua di diossine e furani (USEPA 2000⁴²). Per questo motivo i tecnici incaricati del prelievo delle matrici eseguono vari sopralluoghi così da accertarsi dell'assenza di nuclei di combustione nelle vicinanze dei punti di raccolta. Se è relativamente possibile escludere l'influenza di combustioni domestiche sui campioni, esistono altre fonti di combustione spesso naturali (es. piccoli incendi nel periodo estivo) molto più difficili da monitorare. Inoltre, altre attività domestiche e agricole comportano spesso pratiche che potrebbero tradursi in fonti di inquinamento aggiuntive rispetto all'inceneritore.

Emissioni industriali e veicolari

Il Polo Ambientale Integrato di Parma è sorto in un un'area già sede di varie industrie, pertanto la zona è interessata da una varietà di emissioni non sempre semplici da identificare. Inoltre, la presenza di una zona industriale comporta inevitabilmente un aumento del traffico veicolare da/verso le sedi di produzione. Il polo ambientale stesso è poi servito da una rete di veicoli che trasportano i rifiuti confluenti dalle varie zone di raccolta. Fra l'area industriale e quella urbana scorrono la tangenziale di Parma e l'autostrada A1, in cui i flussi di traffico possono variare nell'arco dell'anno. Le emissioni dei veicoli sono inoltre soggette ad una variazione continua nel tempo a seguito del rinnovamento del parco auto ed al miglioramento progressivo delle tecnologie.

Concludendo, le variazioni ambientali unite alla presenza di fattori di confondimento possono mescolarsi, in certe condizioni, con l'effetto dell'attività dell'inceneritore in stato di regime ordinario. Si rammenta però che il primo scopo del monitoraggio –in una logica di sorveglianza- è quello di rilevare eventuali aumenti nelle concentrazioni di inquinanti nel lungo periodo⁴³. Infatti, secondo quanto riportato nella VIA (Valutazione di Impatto Ambientale) e nella VIS (Valutazione di Impatto sulla Salute), le emissioni dell'inceneritore, in condizioni normali, non dovrebbero determinare modificazioni sostanziali nella qualità delle matrici agro-zootecniche; tali modificazioni, se esistenti, non dovrebbero pertanto spiccare rispetto al "rumore di fondo" costituito dall'ambiente antropizzato e dalle variazioni meteo-climatiche. Inoltre, è necessario ricordare che spesso le variazioni di concentrazione degli inquinanti, seppur significative da un punto di vista statistico, sono troppo esigue per risultare rilevanti da un punto di vista biologico. Ad oggi, infatti, non si sono rilevati aumenti biologicamente valutabili nella concentrazione degli inquinanti analizzati ma al contrario, il quadro di sintesi delinea una certa tendenza alla diminuzione delle sostanze tossiche nelle matrici. Tale diminuzione può essere associata sia ad una migliore gestione del territorio che a variazioni su scala più ampia. Pertanto, sebbene le analisi condotte nei primi anni di accensione delineino un quadro rassicurante, per confermare gli andamenti temporali osservati in questi anni saranno indispensabili misurazioni ripetute sul medio e lungo periodo.

⁴² United States Environmental Protection Agency (USEPA) (2000). Exposure and human health reassessment of 2,3,7,8-Tetrachlorodibenzo-p.Dioxin and related compounds. Draft final. Washington, DC: national center for environmental assessment, U.S. Environmental Protection Agency. EPA/600/P-00/001Be.

⁴³ Definizione di Sorveglianza Epidemiologica (OMS, 1997): sistema finalizzato a raccogliere, aggregare, analizzare i dati sanitari e a trasmettere l'informazione a coloro che promuovono interventi di sanità pubblica o hanno bisogno della verifica dell'efficacia dei programmi intrapresi (WHO Recommended surveillance standards,

http://www.who.int/csr/resources/publications/surveillance/WHO_CDS_CSR_ISR_))_"_EN/en/)

ANALISI SUPPLEMENTARI

Situazione delle piogge negli anni di campionamento delle matrici agronomiche

A differenza del latte e della maggior parte dei campioni di fieno, il prelievo delle matrici agronomiche è sempre stato effettuato direttamente dal campo di coltivazione. Grazie ai campionamenti "in loco" è possibile conoscere, oltre alla posizione, la data esatta di rimozione della matrice dal campo di origine⁴⁴. Per le matrici agronomiche è quindi possibile risalire al quantitativo di millimetri di pioggia caduti nei trenta giorni antecedenti la rimozione del campione dal suolo e quindi avere una stima del dilavamento subito da ogni singolo campione. Ovviamente la quantificazione dei millimetri di pioggia caduti fornisce anche una stima indiretta del quantitativo di acqua piovana di cui le piante hanno potuto usufruire nel periodo del loro sviluppo.



⁴⁴ Per il fieno questo non è stato sempre possibile. Durante il periodo ante operam (e in alcuni casi del post operam) i campioni sono stati prelevati da rotoballe di provenienza certa, assemblate nei giorni antecedenti al prelievo. In questo modo, sebbene la data di prelievo dalla rotoballa e il campo di provenienza siano assodati, la data di rimozione del campione dal luogo di coltura non è sempre specificata e può variare di alcuni giorni.



Sia i grafici che le statistiche mostrano un aumento della quantità di pioggia ricevuta dalle matrici nell'arco delle quattro stagioni di campionamento:

- Pomodoro: Kruskall Wallis χ²=19.86 p<0.001; Jonckeere Terpstra statistiche =4.25 p<0.001
- Cucurbitacee: Kruskall Wallis χ²=28.09 p<0.001; Jonckeere Terpstra statistiche =3.12 p=0.002
- Frumento: Kruskall Wallis χ^2 =19.60 p<0.001; Jonckeere Terpstra statistiche =4.96 p=<0.001

Non è attualmente chiaro se - e quanto- la piovosità possa costituire un confondente per l'accumulo degli inquinanti organici e metallici tuttavia, data la maggior concentrazione di diversi analiti nel periodo ante operam, non è possibile escludere l'esistenza di una relazione inversa, che leghi l'aumento della piovosità alla diminuzione della concentrazione di inquinanti. Tale argomento necessita quindi di ulteriori approfondimenti futuri.

RIASSUNTO E CONSIDERAZIONI

Questo documento riassume i risultati dei campionamenti di matrici agro-zootecniche eseguiti nella fase "anteoperam" e nelle prime due campagne "post operam", nell'ambito del "Progetto di sorveglianza degli effetti sanitari diretti e indiretti dell'impianto di trattamento rifiuti di Parma (PSS-PAIP)".

Le analisi eseguite prima dell'accensione dell'impianto hanno avuto lo scopo di fornire il quadro iniziale relativo alla qualità di alcune tipologie di alimenti e foraggi. Nella fase ante operam ci si è voluti accertare che non esistessero differenze fra area di maggior impatto e area di controllo, già prima della messa in esercizio dell'impianto. Attualmente, il primo e il secondo campionamento post operam consentono di operare un confronto fra matrici prelevate prima e dopo l'attivazione del PAIP.

Confrontando le diverse campagne di campionamento e considerando i dati aggregati (area di maggior impatto + area di controllo) si osservano delle variazioni temporali a carico di molti analiti (sia organoclorurati che metalli) ma i trend in aumento sono molto pochi e soltanto a carico di alcuni metalli: fra questi si menziona il nichel (che segue un trend positivo in latte e frumento), il cromo (in aumento nelle cucurbitacee) e l'uranio –quasi mai sopra i livelli di significatività- che viene dosato per la prima volta in concentrazioni molto basse, nell'ultimo prelievo di grano e che risulta più concentrato nel campionamento post operam di fieno. È necessario ricordare che i test statistici non parametrici per il trend sono sempre ad una coda e non forniscono quindi informazioni sull'eventuale esistenza di trend in diminuzione. Per questo motivo si è deciso di confrontare la totalità dei campioni prelevati in fase ante operam con la totalità dei campioni post operam: questo confronto ha evidenziato come, in realtà, la maggior parte degli analiti risulti meno concentrata nel periodo post operam: riguardo agli inquinanti organici, nel latte si osserva un calo di concentrazione delle diossine, mentre nelle matrici agronomiche (pomodoro, cucurbitacee e frumento) è evidente la diminuzione degli organoclorurati nella loro totalità. Per quanto riguarda i metalli, nel periodo post operam si osserva una minor concentrazione di alluminio (pomodoro), vanadio (latte, frumento), ferro (latte, cucurbitacee, frumento), rame (frumento), selenio (latte, fieno), antimonio (latte, cucurbitacee), piombo (latte), cromo (latte) e zinco (cucurbitacee, frumento). I metalli maggiormente concentrati in fase post operam sono risultati pochi e mai per più di una matrice: piombo (pomodoro), cromo (cucurbitacee), nichel (frumento), zinco (latte), uranio (fieno).

Il confronto fra area a maggior impatto e area di controllo non ha mostrato sostanziali differenze né prima né dopo la messa in esercizio del PAIP, fatta eccezione per alcune differenze riguardanti i campioni di fieno <u>ante operam</u> di difficile interpretazione.

A causa della bassa concentrazione degli inquinanti organici nelle matrici vegetali, il profilo tossicologico è delineabile soltanto per il latte e le uova; queste ultime però sono state escluse da analisi successive per le motivazioni esposte nella relazione. In riferimento al latte è possibile affermare che il profilo tossicologico dei campioni prelevati nella provincia di Parma non si discosta da quello descritto per i campioni prelevati nel resto dell'Europa descritti da EFSA: il maggior contributo alla tossicità totale equivalente è fornito dal PCB 126, molecola ubiquitaria nei campioni di latte e caratterizzata da una tossicità equivalente pari a 0,1. Il profilo chimico del latte ha mostrato che le variazioni di concentrazione riscontrate fra i diversi campionamenti sono dovute in larga parte alle variazioni nella presenza di diossine e furani, mentre i PCBs (molecole sintetizzate dall'uomo e disperse nell'ambiente nei decenni passati) mostrano concentrazioni più stabili nel tempo. Ciononostante, nell'ultimo campionamento di fieno sono state rilevate tracce di alcuni PCB sia in area di maggior impatto che in area di controllo, non dosabili precedentemente. Nelle ultime campagne di campionamento il profilo chimico vede la totale assenza di diossine e furani nelle matrici agronomiche.

È necessario ricordare che i cambiamenti di concentrazione descritti, sono risultati significativi da un punto di vista statistico ma da un punto di vista biologico sono estremamente modesti e quindi sostanzialmente ininfluenti sulla

qualità delle matrici che rimane essenzialmente invariata, tanto più che la maggior parte delle molecole ha mostrato un calo di concentrazione dal periodo ante operam al post operam.

Le oscillazioni temporali osservate possono dipendere da molti fattori fra cui agenti meteo-climatici, cambiamenti intrinseci al territorio e anche la presenza di altre fonti di emissione, diverse dal PAIP. Nella prosecuzione del piano di sorveglianza il Dipartimento di Sanità Pubblica cercherà di approfondire, col contributo di ARPA, aspetti ambientali e meteoclimatici che possano integrare il quadro ambientale attualmente descritto. Un primo contributo è stato quello di indagare l'eventuale esistenza di un trend in crescita nella piovosità degli anni dal 2011 al 2014 nel mese precedente alla raccolta di ciascuna matrice agronomica. Riguardo allo stato di avanzamento dell'indagine, per l'anno 2015 (terzo anno post-operam) sono stati eseguiti: 2 campionamenti di latte di massa, un campionamento di fieno primo sfalcio e uno di fieno ultimo sfalcio, un campionamento di grano, uno di pomodoro e uno di cucurbitacee, per un totale di 56 campioni. I dati ottenuti sono attualmente in corso di analisi.