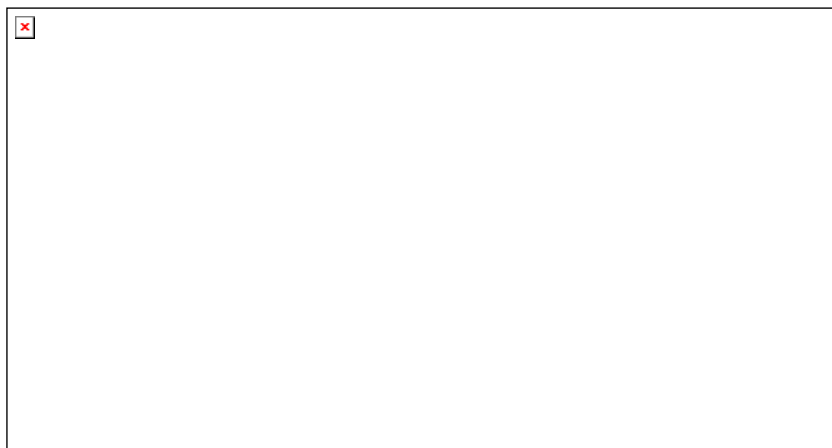




**UNIVERSITA' DEGLI STUDI DI MESSINA**  
**FACOLTA' DI SCIENZE MM. FF. NN.**  
CORSO DI LAUREA IN CHIMICA

---

---



**Tesi di Laurea di: Tiziano Granata**

**Relatore: Prof.ssa Maria Alfa**



**UNIVERSITA' DEGLI STUDI DI MESSINA**  
**FACOLTA' DI SCIENZE MM. FF. NN.**  
CORSO DI LAUREA IN CHIMICA

---

---

**AGRO-ALIMENTARI DA METALLI PESANTI**  
**NELL'AREA INDUSTRIALE DI GELA (CL)**

**Tesi di Laurea di:**

**Tiziano Granata**

**Relatore:**

**Prof.ssa Maria Alfa**

---

---

Anno Accademico 2004/2005

Nessuno comprende  
 l'amore che nutro  
 per l'isola che amo  
 eppure c'è chi decanta  
 nebbie e pianure,  
 grattacieli affastellati  
 su strade trafficate.  
 L'amore vive per sè stesso  
 e non teme giudizi ed invettive,  
 si crogiola felice  
 tra le braccia che conosce.  
 Io di te Sicilia  
 amo persino l'incoerenza  
 quel tuo essere sempre  
 impetuosa e incostante,  
 l'indolenza nel vivere  
 la tua dimensione.  
 Amo i tuoi odori sinceri  
 e i valori rimasti  
 abbarbicati alla tua terra  
 spesso dimenticata.  
 Amo i tuoi silenzi  
 sparsi in tramonti di fuoco  
 e l'accento morbido  
 della tua gente.  
 Amo quello che sono,  
 linea geometrica aperta  
 per seguire, anche errando,  
 il flusso discontinuo  
 delle emozioni.

R.C.(2004)

## SOMMARIO

<b>1. LA PRODUZIONE AGRO-ALIMENTARE</b>	
<b>1.1 L'agricoltura intensiva</b> .....	<b>1</b>
<b>1.2 L'agricoltura in Sicilia</b> .....	<b>2</b>
<b>2. LA PIANA DI GELA: AGRICOLTURA, INDUSTRIA, ALLEVAMENTO</b>	
<b>2.1 La Città di Gela: inquadramento storico – geografico</b> .....	<b>4</b>
<b>2.2 L'insediamento dello stabilimento petrolchimico</b> .....	<b>5</b>
<b>2.3. La produzione agro - alimentare a Gela</b> .....	<b>7</b>
<b>2.3.1 Ortive a pieno campo: il carciofo</b> .....	<b>8</b>
<b>2.3.2 La coltivazione in serra</b> .....	<b>8</b>
<b>2.3.3 L'allevamento e i prodotti lattiero-caseari</b> .....	<b>9</b>
<b>3. GELA: ANALISI AMBIENTALE, FONTI D'INQUINAMENTO E RISCHI SANITARI</b>	
<b>Premessa</b> .....	<b>11</b>
<b>3.1 L'atmosfera</b> .....	<b>11</b>
<b>3.2 Le risorse idriche</b> .....	<b>13</b>
<b>3.3 Il suolo</b> .....	<b>14</b>
<b>3.4 Impatto e rischi per la salute</b> .....	<b>15</b>
<b>4. METALLI PESANTI: TOSSICOLOGIA, MOBILITA' E BIODISPONIBILITA'</b> .....	<b>18</b>
<b>5. LEGISLAZIONE DEI METALLI PESANTI</b> .....	<b>24</b>
<b>6. SCOPO DELLA TESI</b> .....	<b>29</b>
<b>7. PARTE SPERIMENTALE</b>	
<b>7.1 Descrizione dei campioni</b> .....	<b>30</b>
<b>7.2 Procedure di campionamento</b> .....	<b>31</b>
<b>7.3 Reagenti</b> .....	<b>31</b>
<b>7.4 Preparazione dei campioni</b> .....	<b>32</b>
<b>7.5 Determinazione analitica</b> .....	<b>33</b>
<b>7.6 Analisi cronopotenzimetrica in stripping catodico</b> <b>Determinazione simultanea di Cd(II), Pb(II) e Cu(II)</b> .....	<b>33</b>
<b>7.7 Analisi cronopotenzimetrica in stripping catodico</b> <b>Determinazione simultanea di Se(IV)</b> .....	<b>34</b>
<b>7.8 Precisione, ripetibilità e recupero</b> .....	<b>36</b>
<b>8. RISULTATI E DISCUSSIONE</b> .....	<b>39</b>
<b>CONCLUSIONI</b>	
<b>PIANO DI CAMPIONAMENTO E TABELLE ANALISI</b>	
<b>BIBLIOGRAFIA</b>	

## **CAPITOLO 1**

### **La produzione agro-alimentare**

#### **1.1 L'agricoltura intensiva**

Nell'arco degli ultimi quaranta anni, l'agricoltura nel mondo occidentale è cambiata drasticamente; da un'agricoltura a basso input, con schemi rotazionali ben definiti, che utilizzava lavoro prettamente animale e manuale, si è passati a nuovi sistemi di produzione, favoriti da una continua e forte innovazione tecnologica e da strategie di mercato volte a massimizzare i profitti e a minimizzare i costi, che hanno determinato una notevole intensificazione dei processi di coltivazione e di allevamento.

Il sostegno alle Aziende, relativo all'applicazione della politica agricola comune (PAC), ha favorito un uso crescente di fertilizzanti, pesticidi e carburanti, una notevole specializzazione (monocoltura) delle attività di produzione e l'abbandono di aree marginali e poco fertili. Questi cambiamenti, da un lato, hanno ridotto il rischio d'impresa in agricoltura garantendone i redditi ma, dall'altro, hanno determinato una serie di costi sociali ed ambientali, derivanti dai crescenti carichi inquinanti sui media naturali, la profonda modificazione del paesaggio naturale il depauperamento della biodiversità resa particolarmente vulnerabile dalla minaccia di una progressiva intensificazione dei processi produttivi.

L'agricoltura intensiva, è basata essenzialmente sull'utilizzo di varietà fortemente produttive, sulla meccanizzazione, sull'utilizzo di prodotti di sintesi per la nutrizione ed il controllo dei parassiti.

L'agricoltura intensiva in varie regioni, quali la Sicilia, ha determinato un incremento della produttività, impensabile fino a poche decine d'anni fa, al prezzo però di un progressivo squilibrio tra agricoltura e ambiente, con ripercussioni di natura ecologica, ambientale e sanitaria; problemi che, per la loro insostenibilità ambientale, hanno fatto entrare in crisi tale modello, rendendo così necessario un profondo ripensamento del modello di sviluppo.

La Comunità Europea ha modificato le linee guida della propria politica agricola, indirizzandola verso la sostenibilità, intesa come il mezzo tramite il quale si potrà garantire alle generazioni future la fruibilità del patrimonio ambientale e delle risorse naturali uniche dell'Europa, nella stessa misura in cui noi ne usufruiamo attualmente.

Negli ultimi anni si sono affermati i concetti e le pratiche di nuove tipologie d'agricoltura (integrata, biologica, ecc.), che mirano a una maggior attenzione per le risorse naturali e l'ambiente ed a un uso responsabile delle moderne tecniche agronomiche (1-2).

#### **1.2 L'agricoltura in Sicilia**

L'agricoltura in Sicilia impegna più della metà del territorio regionale (1.281.654,84 Ha) (1). Secondo il Rapporto sullo Stato dell'Ambiente, pubblicato dall'ARPAT nel 2002, i sistemi agricoli siciliani si possono differenziare, in base alla collocazione territoriale, in tre tipologie:

- agricoltura tradizionale localizzata nell'entroterra collinare, scarsamente competitiva;
- agricoltura intermedia, rappresentata da frutticoltura e orticoltura piuttosto fiorenti e foraggi-coltura in irriguo che consente l'ottenimento di discrete produzioni;

- agricoltura intensiva localizzata lungo la fascia costiera rappresentata prevalentemente da produzioni orticole, floricole e in minor misura agrumicole (2).

La Sicilia è una delle Regioni Italiane con il più alto numero di aziende agricole (circa 365.000 in base al 5° censimento generale dell'Agricoltura), caratterizzate per il 93,9% da una forma di conduzione aziendale "diretto-coltivatrice" (1).

Le esportazioni con l'estero incidono per oltre il 50%, sulle esportazioni agro-alimentari siciliane. I principali Paesi importatori sono la Germania e la Francia; quest'ultima con vino e frutta fresca, mentre le esportazioni verso la Germania riguardano per la maggior parte legumi, ortaggi freschi e agrumi.

I seminativi, costituiti prevalentemente da cereali, vengono coltivati dal 48,2% delle aziende. Tale coltura segna, rispetto al 1990, un dato in contrazione del 14,9% (numero di aziende) con una diminuzione della relativa superficie investita di circa il 19%. Prati permanenti e pascoli sono invece presenti in circa il 13% delle Aziende.

L'orticoltura, sia da pieno campo che in ambiente protetto, rappresenta una componente fondamentale dell'intero sistema agricolo ragusano. L'orticoltura in serra è prevalentemente presente lungo tutta la fascia costiera meridionale siciliana (Trapani, Agrigento, Ragusa e Caltanissetta) (2).

La Sicilia ricopre il ruolo di prima Regione per quantità di produzione di carciofo, di cui l'Italia vanta il primato di produzione mondiale. Ogni anno nell'isola vengono raccolte 180.000 tonnellate di carciofi, coltivati da circa 5.000 aziende per un fatturato pari a 150 milioni di Euro (30% del fatturato nazionale). Le maggiori produzioni si riscontrano lungo le zone della fascia costiera meridionale dell'isola quali Ispica, Rosolini, Noto, Ramacca, Gela, Butera, Menfi, Licata, Niscemi (3).

## CAPITOLO 2

### La Piana di Gela: industria, agricoltura e allevamento

#### 2.1 La città di Gela: inquadramento storico - geografico

Una delle aree siciliane, in cui industria ed agricoltura convivono, è quella ricadente nella Piana di Gela. A pochi chilometri da un imponente impianto industriale per l'estrazione, la lavorazione, la trasformazione e la distribuzione di prodotti petroliferi, si estende perdendosi a vista d'occhio, un'ampia distesa d'impianti di agricoltura intensiva: serricoltura, carciofeti, grano, pascoli ed altre varietà agro-alimentari (Figg. 1, 2).



Fig. 3 Colonna dorica nell'acropoli di Gela

La città di Gela, dall'omonimo fiume, è un'antica colonia della Magna Grecia fondata nel 689 a.C da Rodesi e Cretesi nella Sicilia Meridionale; nel 456 a.C. vi morì il tragediografo Eschilo. Nel 1233 Federico II di Svevia fonda la nuova città nello stesso sito dell'antica città greca con la denominazione di Heraclea o popolarmente detta Terranova e, successivamente, nel 1927 riprese il suo antico nome: Gela.

Gela, fondatrice della sub-colonia di Agrigento, custodisce un inestimabile patrimonio culturale, archeologico e architettonico: l'Acropoli greca, le mura militari greche di Capo Soprano, la Torre e la necropoli di Manfria, i bagni greci e numerose chiese (4). (fig. 3-4).



Fig. 4 antica acropoli di Gela

Fino agli anni 50, Gela viveva di una prospera agricoltura; tra le sue meraviglie contava il faggeto di Bulala, le masserie di Montelungo, il tempio di Bitalemi, un inestimabile patrimonio storico, le bellissime spiagge e il Lago Biviere, oggi riserva naturalistica.

Nel 1956 subì un radicale cambiamento. L'Agip scoprì, tra i campi di cotone e le distese di frumento, un giacimento di petrolio ed Enrico Mattei, Presidente dell'Ente Nazionale Idrocarburi, insediò uno stabilimento petrolchimico a Gela.

Agli inizi degli anni '60 la città diventò un grande cantiere: la costruzione dell'impianto di raffinazione, del villaggio residenziale per i dipendenti e i servizi primari furono le attività principali (5).

Le testimonianze storiche furono depredate e sepolte per sempre sotto le strade ed il cemento abusivo di centinaia di abitazioni di polveroso tufo che s'inerpicano, confondendosi, sulla piccola collina di Gela che si affaccia sul Canale di Sicilia.

All'ingresso della Città venne apposta una scritta: "*Proprietà privata*".

Lo stabilimento avrebbe dovuto mettere in moto un profondo processo di miglioramento delle condizioni di vita della popolazione, ma non andò così. Il greggio estratto era a grande profondità, molto denso e ciò rendeva il processo estrattivo molto costoso limitandone la commercializzazione a pochi prodotti (5).

## 2.2 L'insediamento dello stabilimento petrolchimico

Il polo industriale di Gela ha un'estensione complessiva di 500 ettari, occupata in prevalenza da raffinerie e stabilimenti petrolchimici, delimitata a Nord dalla SS 115 Gela - Vittoria oltre la quale si estende la Piana di Gela adibita a coltivazioni di carciofi, seminativi e vigneti; ad Est da terreni agricoli e impianti serricoli; a Sud dal demanio marittimo dove un pontile con una diga foranea consente l'ancoraggio delle petroliere e ad Ovest dal fiume Gela e dall'omonima cittadina (6, 7).



Fig. 5 Petrolchimico di Gela

Nel sito vi sono due impianti di distillazione atmosferica, un impianto di distillazione sottovuoto, un Gofiner, due Coking, un impianto per il cracking catalitico, uno di alchilazione e un Claus per il recupero dello zolfo (7).

La Raffineria di Gela (Fig. 5) ha una capacità di raffinazione di circa 6 milioni di tonnellate di greggio e produce benzine, gasolio, GPL e Petcoke. Essa è alimentata da una centrale termoelettrica da 262 megawatt che brucia diversi combustibili tra cui il coke di petroli, meglio noto come Petcoke, una sostanza di scarto del processo di craking.

Il complesso industriale utilizza 20 milioni di metri cubi d'acqua potabile provenienti da un dissalatore, costruito con il finanziamento della Cassa del Mezzogiorno e gestito dall'Agip, mentre per gli abitanti ne rimangono solo 9 milioni di m<sup>3</sup>. L'impianto eroga una serie di servizi comuni, come vapore ed energia elettrica, dissalazione dell'acqua di mare, distribuzione di fluidi, ecc.

Un impianto biologico garantisce il trattamento delle acque di scarico oleose di raffineria e dei reflui urbani di Gela (7).

Le sostanze chimiche trattate ed emesse dalle industrie di Gela includono biossido di zolfo, ossido di azoto e polveri legate ad attività di raffinazione; ammoniaca, fluoro, acido fosforico, dicloroetano e cianuri dallo stabilimento petrolchimico (6).

L'Enichem produce etilene, ossido di etilene, soda fusa, propilene, buteni, benzine da craking, acrilonitrile, polietilene. (6)

I fumi emessi dal camino della centrale vengono trattati con il cosiddetto processo SNOX, l'unico impianto di questo tipo esistente in Italia, per rimuovere polveri, ossidi di azoto (NOx) e di zolfo (SOx) (21).

### 2.3 La produzione agro-alimentare a Gela

Nell'area della Piana di Gela, prevale un'attività agricola intensiva mediante impianti in serra (in prevalenza pomodoro) concentrati lungo la costa del versante Est rispetto alla città di Gela ed impianti a campo aperto concentrati a Nord (Fig. 6).



Fig. 6 vista da Est delle serre e del sito industriale

Le aziende agrarie censite nel territorio di Gela risultano 2.910, con un'estensione media pari a 2,87 Ha (sensibilmente inferiore alla media nazionale ed europea) con oltre 6.000 lavoratori che esercitano la propria attività nel settore agricolo, pari a poco meno dell'8% del corrispondente dato provinciale (1, 8).

Dall'ultimo censimento sull'agricoltura, effettuato nel 2000, è emerso che, nell'ambito dei seminativi, risultano maggiormente presenti le colture cerealicole,

concentrate sull'intera Piana di Gela, con 922 aziende ed una particolare propensione per il frumento duro (varietà "Simeto" e "Duilio"). La cerealicoltura è affiancata da ortive da pieno campo (35% della SAU a seminativo) come carciofo, peperone, melanzana (1).

Il 55% è appannaggio del "Violetto di Sicilia", una varietà senza spine con un calendario di produzione che va da ottobre ad aprile-maggio e che assume un nome diverso a seconda delle aree di coltivazione (catanese, gelese, niscemese) (9).

Un altro prodotto ampiamente coltivato ed esportato è il pomodoro.

La serricoltura è quasi totalmente destinata al pomodoro, peperone, melanzana, zuccina, cetriolo e melone. Pomodoro e peperone, tuttavia, rappresentano le specie di maggiore interesse.(8)

#### 2.3.1 Ortive a pieno campo: il carciofo

Il carciofo (*Cynara scolimus*), coltivato per la sua infiorescenza, è l'ortiva da pieno campo più rilevante.

La varietà più diffusa è il "Violetto di Provenza" che, con 298,68 Ha, occupa circa il 70% della superficie a carciofo. Tale cultivar tende tuttavia ad essere sostituita con il clone precoce C3 della "Romanesco" che oggi occupa circa 127,15 Ha (30% della superficie a carciofo).

Entrambe le varietà hanno quasi totalmente sostituito la "Nostrano" che, in passato, trovava ampio utilizzo per le caratteristiche di rusticità e di resistenza ai parassiti. In genere l'impianto del carciofo viene effettuato tra la prima decade di luglio e la seconda decade di agosto (8, 9).

Il carciofo è una pianta a fioritura scalare, pertanto la raccolta viene effettuata a più riprese e, già dalla prima metà di novembre, il prodotto comincia ad essere maturo, ma in genere la raccolta si concentra tra dicembre e fine aprile.

I fabbisogni idrici della pianta sono abbondantemente soddisfatti dalla presenza di una falda sotterranea di modesta profondità (8).

Dal punto di vista nutrizionale i carciofi apportano un discreto quantitativo di fibra (5,5%), di sali minerali (K, Na, Ca, P) e di tannino; nelle foglie e nel fusto si ritrova la cinarina, una sostanza ad azione epatoprotettrice (10).

### **2.3.2 La coltivazione in serra**

Il pomodoro (*Lycopersicon esculentum*) è una solanacea originaria dell'America Latina ed occupa il 90% della superficie destinata alla coltivazione in serra. La presenza di falde freatiche piuttosto superficiali ha consentito la creazione di pozzi che da soli garantiscono il necessario approvvigionamento idrico, anche se in genere tale risorsa idrica è caratterizzata da un notevole grado di particelle in sospensione oltre a risultare contaminata (8, 10).

Gli impianti serricoli sono realizzati sia in forme relativamente economiche, come la capannina in legno e copertura in PVC o polietilene, sia con serre più recenti realizzate con elementi portanti in cemento vibro-compresso, metallo o acciaio zincato.

La coltivazione più proficua è quella del pomodoro; le cultivar sono riconducibili a queste tipologie: pomodoro rosso da insalata, allungato ed a grappolo (tra cui il ciliegino). Il pomodoro rosso a grappolo, coltivato in serra, viene trapiantato utilizzando le giovani piantine seminate in vivaio (8).

### **2.3.3 Allevamento e prodotti lattiero caseari**

Nell'area nissena si concentra un'aliquota elevata del patrimonio ovi-caprino siciliano e nell'ambito del territorio gelese è possibile rilevare alcune importanti indicazioni che segnalano una certa dinamica espansiva dell'attività di allevamento di specie ovini e caprini.

Dai dati forniti dal Servizio Veterinario di Gela dell'Azienda Sanitaria Locale n° 2 e aggiornati al 30 giugno 2004, le Aziende interessate ad allevamenti ovini/caprini risultano le più diffuse (21 in tutto) con circa 2.174 capi allevati.

Di tali Aziende, molte sono sottoposte a vincolo sanitario poiché i capi sono infetti da brucellosi e nessuna di esse è abilitata al conferimento del latte prodotto, né autorizzata ad effettuare la trasformazione per la produzione di prodotti lattiero-caseari (8, 11).

Nonostante i divieti, molte di queste Aziende effettuano abusivamente la caseificazione, spesso in cattive condizioni igieniche e di conservazione, con produzione di ricotta venduta porta a porta in città.

Il latte ovino è differente da quello bovino sia dal punto di vista fisico-chimico che microbiologico. Esso presenta un colore più bianco rispetto a quello di vacca, per la minor presenza di carotene e con una maggior viscosità per il maggior contenuto di sostanza secca (12).

Un prodotto lattiero caseario di largo consumo è la ricotta che non può essere considerata un formaggio, poiché non è ottenuta dalla cagliata, bensì dal suo sottoprodotto, il siero del latte.

Etimologicamente, il termine ricotta deriva da "cotta due volte" in quanto le proteine e il grasso che costituiscono questo prodotto subiscono due riscaldamenti: il primo per ottenere il formaggio e il secondo per la ricotta, attraverso il riscaldamento del siero residuo della lavorazione. La tecnologia di produzione della ricotta sfrutta il principio della coagulazione e precipitazione delle

sieroproteine favorite dall'ambiente acido (aggiunta dell'agra o di altre sostanze acidificanti: acido citrico, acido lattico, ecc). Per il recupero delle proteine è necessario raggiungere temperature di 80-90 °C e nella precipitazione vengono coinvolti anche i grassi presenti nel siero e il lattosio.

Le sieroproteine coagulano in una massa gelatinosa che tende ad affiorare; successivamente si raccoglie e si pone in fascelle di plastica forata per decantare la parte liquida (13).

## CAPITOLO 3

### Gela: analisi ambientale, fonti d'inquinamento e rischi sanitari

I prodotti ortofrutticoli, oltre a contenere talvolta sostanze tossiche e/o velenose di natura endogena, possono subire diversi tipi di contaminazione che ne compromettono la salubrità.

Al fine di valutare l'impatto sui prodotti agro-alimentari bisogna individuare le possibili fonti d'inquinamento presenti nel territorio, pertanto è necessario effettuare una breve analisi sugli impatti presenti nelle varie matrici ambientali

( suolo, acque superficiali e di falda, atmosfera) e sul trasporto degli stessi da una matrice all'altra. Di seguito sono riportati dei brevi cenni sulle matrici ambientali del territorio della Piana di Gela.

#### 3.1 L'atmosfera

L'atmosfera è la fonte di biossido di carbonio per la fotosintesi delle piante e di ossigeno per la respirazione; lo strato più basso dell'atmosfera prende il nome troposfera e i fenomeni meteorologici determinano le sorti dei gas di scarico emessi in atmosfera.

Le emissioni industriali e del traffico veicolare riversano nell'atmosfera materiale particolato soggetto a fenomeni di diffusione, di coagulazione con formazione di particelle più grosse e deposizione secca sul suolo. Il materiale particolato viene eliminato dall'atmosfera e portato al suolo anche e soprattutto tramite le precipitazioni (15).

Il clima locale di Gela, nell'arco dell'anno, è caratterizzato da una distribuzione irregolare delle piogge che si possono ricondurre a due periodi principali: il semestre aprile-settembre caratterizzato da un'estrema aridità con una



precipitazione media del 10-20 % del totale ed il periodo autunno-inverno con il restante 80-90 % (8, 16, 20).

Le piogge sono veicolo di contaminanti dell'atmosfera e durante la caduta si acidificano provocando, di conseguenza, l'abbassamento del pH del suolo; l'abbassamento del pH determina il rilascio, da parte del suolo, di metalli pesanti già accumulati, rendendoli biodisponibili; va considerato che l'assimilabilità per gli organismi è massima per lo ione libero (19).

Un altro veicolo di contaminazione è rappresentato dai venti predominanti che provengono da Ovest e da Sud-Ovest in direzione Est e Nord-Est, interessando le aree agricole site in queste zone (Fig. 9) (17).

I potenziali effetti negativi per l'atmosfera sono riconducibili all'inquinamento atmosferico locale emesso dal traffico veicolare e dai camini industriali, tutte sostanze emesse in atmosfera dalle varie sorgenti presenti che, veicolate dalle piogge, vengono riportate al suolo.

Tra i contaminanti introdotti nell'ambiente attraverso le emissioni atmosferiche ritroviamo l'anidride solforosa (SO<sub>2</sub>) ed i metalli pesanti, legati soprattutto alla combustione del Petcoke nella centrale elettrica della Raffineria di Gela. Il Petcoke o Coke di petrolio è un residuo solido, molto spesso considerato un inevitabile quanto indesiderato sottoprodotto della raffinazione del petrolio. In Italia, soltanto la Raffineria di Gela produce coke di petrolio (2000 tonnellate al giorno) utilizzato come combustibile per alimentare la centrale termoelettrica della raffineria stessa.

L'impiego del Coke di petrolio come combustibile ha sempre destato numerose perplessità soprattutto per l'elevato contenuto in zolfo (44.790 ppm) e metalli pesanti.

Il contenuto di metalli pesanti nel Petcoke, è rappresentato soprattutto da nichel e vanadio, elementi già presenti in concentrazioni elevate nel petrolio grezzo. A

questi si aggiungono il ferro, il rame, il piombo e l'alluminio già costituenti del petrolio. (16,18)

### 3.2 Le risorse idriche

Nell'ambito dell'area di indagine è presente un sistema articolato e complesso di circolazione delle acque sotterranee. Le risorse idriche utilizzate in agricoltura provengono, soprattutto, da pozzi aziendali privati, dotati di impianti spesso abusivi o invasivi come laghetti o vasconi di raccolta. Tali pozzi attingono dalla falda acquifera posta a pochi metri dalla superficie (5 mt), le cui sorgenti principali sono i corsi d'acqua Gela, Salemi, Bellia, Baronina e Mercato (8, 20).

Le *acque di falda* sono a grave rischio, poiché facilmente contaminabili dalle fonti inquinanti presenti nel suolo e sottosuolo e per l'elevata permeabilità del terreno di natura sabbiosa. Le principali fonti d'inquinamento sono riconducibili:

- alle attività agricole (concimi e prodotti fitosanitari) tanto che l'area è indicata tra quelle a rischio per la presenza di nitrati;
- al percolato proveniente da discariche;
- alla perdita ed all'infiltrazione di materiale idrocarburico dai serbatoi industriali danneggiati;
- dal percolato di terreni contaminati e dal deposito di materiali con sostanze pericolose come il Pet Coke (6).

Le *acque di falda*, soprattutto in prossimità del sito industriale, risultano in un grave stato di contaminazione per la presenza di idrocarburi, benzene, piombo, arsenico, clorurati cancerogeni, ecc. (22).

I potenziali effetti negativi sulle *acque superficiali* derivano soprattutto dall'inquinamento dei corsi d'acqua superficiali (scarichi occasionali, fognari, agricoli e industriali) (6).

I principali fenomeni d'inquinamento dell'*ambiente marino costiero* sono legati allo scarico diretto in mare tramite il fiume Gela, di acque di processo e di raffreddamento del polo industriale, ai reflui non depurati, alle attività portuali (presenza di navi cisterne) ed allo scarico delle acque di dilavamento dei terreni agricoli (6, 24).

### 3.3 Il suolo

Il *suolo*, oltre ad essere la componente più importante della geosfera, è il parametro fondamentale per l'agricoltura, in quanto è il mezzo che fornisce la quasi totalità del cibo necessario per la maggior parte degli esseri viventi.

Il *suolo*, però, è anche recettore di grandi quantità d'inquinanti e pertanto considerato come l'accumulatore finale dei flussi inquinati. Il particolato proveniente dalle ciminiere, dai residui di pesticidi, di fertilizzanti, di metalli pesanti, da scorie, da rifiuti solidi, liquidi, inerti, materie plastiche, dai residui della lavorazione industriale ed agricola possono essere incorporati nel suolo. Un suolo contaminato può, infatti, dare origine a due tipologie di impatto ambientale: l'assimilazione di inquinante da parte dei vegetali con il relativo ingresso nella catena alimentare e la migrazione della sostanza tossica nelle acque sotterranee (19).

Il suolo presente nel territorio di Gela è di carattere alluvionale nella parte interna (argille e limo) e sabbioso di tipo dunale sulla costa (23, 8, 9, 27).

I potenziali effetti negativi sulla matrice suolo, riscontrabili sul territorio del Comune di Gela, possono essere riconducibili all'erosione del litorale ed alla presenza di cave d'estrazione (C/da Bulala) che non determinano apparentemente impatti diretti sul patrimonio agro – alimentare.

Ripercussioni dirette si possono avere con l'inquinamento derivante da:

- o dalle discariche dei rifiuti urbani;
- o depositi incontrollati di rifiuti, anche tossici;
- o discariche industriali disseminate su quasi tutto il territorio;
- o pozzi di estrazione del greggio (oltre cento) (Fig. 7-8-9).

### 3.4 Impatto e rischi per la salute

In Sicilia, negli ultimi anni, si è diffusa una notevole preoccupazione per i possibili effetti sulla salute, derivanti da esposizioni ambientali, per i residenti nei Comuni in cui sono presenti grandi insediamenti industriali.

La sorveglianza sanitaria, in queste aree, riveste una particolare importanza ai fini della tutela della salute pubblica. In conformità alla Legge 349 del 08/07/86, le aree industriali siciliane di Milazzo (Messina), Augusta-Priolo (Siracusa) e Gela (Caltanissetta) sono state dichiarate dalla normativa nazionale e regionale “*aree ad elevato rischio di crisi ambientale*” (24).

Le zone di Augusta-Priolo e del Comune di Gela (Gela, Niscemi e Butera), nel 1998, sono state incluse tra i siti del programma nazionale di bonifica e ripristino ambientale.

Lo scenario epidemiologico dell'area di Gela è purtroppo ancora carente. Secondo il rapporto dell'Organizzazione Mondiale per la Sanità (OMS) per l'area del Comune di Gela si legge che, “*il profilo di mortalità dell'area è indicativo di uno stato di salute influenzato da numerosi fattori di rischio a carico dell'apparato digerente*”, inoltre lancia anche un preciso allarme “*si registra nell'intera area, un aumento di rischio di contrarre un tumore polmonare tra gli uomini per le generazioni più giovani per l'accumularsi di effetti sulla salute legati ad esposizioni professionali nei decenni passati*”; inoltre si registrano, tra le cause di mortalità, eccessi significativi superiori all'atteso regionale per quanto concerne il

tumore allo stomaco, al colon retto ed al fegato. Il rapporto dell'OMS conclude dicendo che *“non è da escludere che le esposizioni ambientali possano avere conseguenze sulla salute, soprattutto tra i residenti più prossimi allo stabilimento o sottovento (25).*

L'IARC (International Agency for Research on Cancer) ha classificato come probabile cancerogeno l'insieme delle esposizioni che si verificano durante la raffinazione del petrolio, originando per lo più tumori polmonari, linfomatopietici, leucemie e tumori alla vescica (25).

Un recentissimo articolo, pubblicato dal Dipartimento Osservatorio Epidemiologico della Regione Siciliana, ha rilevato il quadro della mortalità dal 1995 al 2000 e delle patologie (2001-2003), descrivendo uno scenario epidemiologico inquietante. La ricerca è stata condotta per alcune cause d'interesse, tumorali e non, correlabili direttamente e/o indirettamente a fattori di rischio ambientali (24).

Nell'area di Gela, come ad Augusta e Priolo, i ricercatori hanno osservato un eccesso di patologie tumorali sia negli uomini che nelle donne; in particolare, lo studio ha registrato un aumento dei tumori dello stomaco, del colon retto, della laringe, dei bronchi e dei polmoni, della vescica e dei linfomi non-Hodgkin (25).

Il Comune di Gela presenta una situazione molto complessa dal punto di vista ambientale che richiede piani di monitoraggio e di valutazione; infatti, oltre alla presenza di grandi complessi industriali, si rileva anche una grave contaminazione dell'aria e del suolo derivante da discariche di rifiuti e da inquinamento dei corpi idrici.

Studi condotti in aree in prossimità di impianti industriali, discariche di rifiuti, od inceneritori suggeriscono un ruolo rilevante della contaminazione ambientale, evidenziando una correlazione tra la patologia riscontrata in una determinata

popolazione e la tipologia di rischio ambientale a cui è soggetta l'area (Tab. 1) (25).

Gli allarmi epidemiologici di Gela non finiscono. Una recente relazione, effettuata da un'equipe di Periti, per incarico della Procura di Gela, che sta conducendo un'indagine sul nesso di casualità tra veleni chimici e malformazioni, afferma che, *“un dato così alto non era mai stato registrato ufficialmente in realtà industriali del mondo intero”* ed ancora *“in letteratura non è mai stato riportato nulla di simile, certi valori si erano sfiorati soltanto ad Augusta”*.

I Periti nel corso dell'indagine, effettuata nell'arco di dieci anni (1992 e il 2002), hanno rilevato la nascita di 700 bambini (su 13.000) affetti da malformazioni cardiovascolari, agli arti, all'apparato digerente, ai genitali esterni; dati abbastanza allarmanti se si considera che sono superiori alla media nazionale di oltre 250 per cento. Le malformazioni sarebbero associate alla contaminazione da metalli pesanti e/o da solventi organoclorurati presenti nelle acque ad uso civile, al piombo in aree contaminate, ai solventi organici in ambiente lavorativo o residenziale, ai composti fenolici, all'esposizione materna e paterna a pesticidi e per la residenza in prossimità di discariche di rifiuti (26).

## CAPITLO 4

### Metalli pesanti: tossicologia, mobilità e biodisponibilità

Con il termine “metalli pesanti” vengono definiti tutti quegli elementi come Piombo, Cadmio, Rame, Mercurio, Cromo, Nichel, con densità superiore ai 5 g/cm<sup>3</sup> tuttavia, in questa classe, sono inseriti anche non metalli come Arsenico e Selenio (29).

Tutti questi elementi sono normalmente presenti in natura in concentrazioni diverse, a seconda della composizione geochimica del territorio anche se, molto spesso, le attività lavorative dell'uomo sono responsabili del rilascio di ingenti quantitativi di tali elementi nell'ambiente; essi, infatti, possono giungere nei campi coltivati, accumularsi nel suolo, quindi essere assorbiti attraverso le radici delle piante (28).

I vegetali assorbono i metalli pesanti sia dal suolo che dal materiale che si deposita sulla superficie delle piante esposte all'aria inquinata (32).

A volte, in condizioni particolari, sono presenti concentrazioni variabili anche in ambienti non industrializzati, situazione questa complicante in quanto bisogna effettuare una discriminazione fra i livelli naturali e l'inquinamento (44).

La presenza di metalli nel terreno, sia di natura endogena che derivante da apporti antropici, può rappresentare un rischio per l'uomo in funzione del potenziale trasferimento degli stessi alle produzioni agricole e, di conseguenza, alla catena ambientale. A differenza delle sostanze organiche che possono subire degradazione, i metalli pesanti sono praticamente indistruttibili e mostrano una notevole tendenza all'accumulo (28).

La contaminazione dovrebbe essere sottoposta ad un controllo costante per la presenza di metalli nell'ambiente e perseguito rigorosamente in considerazione del

fatto che uno dei fattori di maggior pericolosità è proprio la tendenza di molti organismi ad accumularli (bioaccumulo), anche quando nell'ambiente la loro concentrazione risulta relativamente bassa. Per bioaccumulatore si intende un organismo vegetale o animale in grado di accumulare specifiche sostanze inquinanti dalle matrici ambientali in quantità proporzionali sia alle concentrazioni che ai tempi di accumulo, permettendone una qualificazione e una quantificazione (30, 44).

L'esposizione ambientale è dovuta alla continua emissione di composti inquinanti nell'aria, nel suolo e nelle acque che entrano inevitabilmente nella catena alimentare fino a giungere all'uomo (28, 43).

Le fonti di contaminazione possono essere di origine agricola e non agricola: quelle legate all'*attività agricola* sono fattori naturali pedologici, uso di letame o reflui zootecnici contaminati, trattamenti di difesa batterica e fertilizzanti commerciali contenenti metalli pesanti (rame, stagno, piombo, ecc.) (29, 32).

Il tipo di suolo riveste una particolare importanza nel trattenere tali metalli: suoli argillosi (come quelli siciliani) tendono ad accumulare da 2 a 3 volte in più le quantità di metalli rispetto a quelli sabbiosi (28,31).

Tra le fonti di contaminazione *non agricola* si riscontra:

- la deposizione aeriforme di sostanze chimiche provenienti da zone urbane o industriali;
- l'uso di biomasse di origine urbana o industriale contaminate;
- l'uso di acque irrigue contaminate da sostanze chimiche di origine urbana o industriale;
- lo smaltimento dei rifiuti (29).

Il problema dell'inquinamento al suolo risulta particolarmente critico a causa della lentezza con cui avvengono i processi di trasformazione in esso, rispetto a

quelli dell'acqua e dell'aria, in quanto la rimozione delle cause non implica un veloce ripristino delle condizioni ambientali.

Dal punto di vista biologico gli oligoelementi, sia metalli che non metalli, si possono classificare in tre gruppi: essenziali, non essenziali e tossici, anche se non si ha una netta distinzione assoluta tra i tre gruppi.

Gli elementi considerati essenziali, tra cui Fe, Cu, Mn, Zn, Co, Se, intervengono in importanti funzioni biologiche e la loro presenza negli alimenti, sia di origine vegetale che animale, può influire positivamente sulle caratteristiche nutrizionali del prodotto. Tuttavia tali microcostituenti possono risultare tossici se ingeriti a livelli superiori rispetto a quelli consigliati, mentre elementi come As, Pb, Cd, Hg sono considerati tossici anche se presenti in tracce (10, 44).

Le nostre indagini sono state rivolte ad alcuni di essi, in particolare a Cd(II), Cu(II), Pb(II) e Se(IV).

Il contenuto di *cadmio* varia anche a seconda della parte di pianta secondo il seguente ordine: foglie > frutti > radici > semi (35). Alcuni vegetali a radice (ad es. carote) e quelli con grandi foglie (ad es. la lattuga, spinaci) tendono a concentrare più cadmio (33).

Il rischio tossicologico del cadmio è legato all'accumulo nel corpo umano e al rischio di disfunzioni renali, danni a carico dello scheletro e carenze nell'apparato riproduttore, inoltre non è possibile escludere un'eventuale azione cancerogena.

Il *cadmio* è presente negli alimenti in concentrazioni estremamente variabili da 5 – 100 ppb di peso fresco. Nell'ambiente, elevate concentrazioni sono riconducibili ad emissioni antropiche (28).

La fonte principale dell'assunzione del *cadmio* è costituita dai prodotti alimentari ed il livello di assunzione tollerabile in una settimana (PTWI) è pari a 7 µg/Kg di peso corporeo (34).

La mobilità nel suolo del *piombo* è influenzata da vari fattori quali: la formazione di complessi con la materia organica; la possibilità di adsorbimento alle superfici di minerali; la formazione di sali insolubili; la presenza di Ca<sup>+2</sup>, il drenaggio del suolo e dal pH: infatti, in ambiente acido passa nella forma ionica Pb<sup>+2</sup> rendendosi biodisponibile (35). In generale, i livelli di *piombo* presenti nell'ambiente sono diminuiti da quando viene utilizzata la benzina verde (36).

Variazioni notevoli della concentrazione di *piombo* nel suolo si rilevano, specialmente, in terreni contigui ad aree industriali e a strade ad intenso traffico veicolare (28).

Dal punto di vista tossicologico si è rilevato che il *piombo* può ostacolare lo sviluppo cognitivo e le prestazioni intellettuali del bambino, nonché aumentare la pressione sanguigna e le patologie vascolari negli adulti (5).

Per il *piombo* il livello di assunzione tollerabile in una settimana (PTWI) è pari a 50 µg/Kg di peso corporeo per gli adulti e di 25 µg/Kg per i bambini.

Il *rame* ed i suoi composti sono ampiamente utilizzati in agricoltura come fungicidi, algicidi e insetticidi; nell'industria lo ritroviamo anche nel processo di raffinazione del petrolio. I composti del rame possono essere aggiunti ai fertilizzanti ed ai mangimi come nutrienti a supporto della crescita di piante e animali.

La forma chimica con cui si ritrova in acqua è complessa e influenzata dal pH, dall'ossigeno disciolto e dalla presenza di agenti ossidanti, chelanti o ioni. Nell'acqua pura, il *rame* è maggiormente presente come Cu<sup>+2</sup> e potrebbe formare complessi con ioni idrossido e carbonato.

A pH 6 la specie più presente è il Cu<sup>+2</sup> mentre a pH 6-9,3 prevale la specie CuCO<sub>3</sub> mentre a pH più alti (pH 9,3-10,7) prevale la specie [Cu(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sup>2-</sup>.

Gli ioni di rame libero vengono chelati da acidi umici e anioni organici polivalenti. Il *rame* in atmosfera viene rimosso dalla deposizione gravitazionale, dalla pioggia, dall'umidità e dalla neve.

Risultati ottenuti da diversi studi condotti in Europa, Canada e USA, indicano che il livello di rame nell'acqua potabile può variare da 0,005 a 30 mg/l, ma spesso la fonte principale di *rame* è da ricondurre alla corrosione interna delle tubazioni che trasportano l'acqua. La concentrazione di rame nell'acqua potabile, spesso aumenta durante la distribuzione, specialmente in sistemi con pH acido o in acque con alti valori di carbonati.

Il *rame* è un nutriente essenziale e gli alimenti sono la principale fonte di assunzione per l'uomo. La quantità media di *rame* ingerita ad esempio negli USA, varia da 1,2 a 1,6 mg/giorno per gli adulti maschi; da 1 a 1.1 mg/giorno per le donne e da 0.6 a 0.7 mg/giorno per i bambini da 6 mesi a 3 anni.

In USA e in Canada è stata raccomandata una RDA pari a 900 µg/die per gli adulti, per i bambini fino a tre anni, 340 µg/die e da 4 a 8 anni di 440 µg/die. In generale, la quantità di rame ingerito dagli adulti con la dieta varia da 1 a 3 mg/die (38).

Il *selenio* è un elemento in traccia sia essenziale che tossico per l'uomo, in dipendenza dalla sua concentrazione (28).

In Italia i L.A.R.N. (livelli di assunzione raccomandata di nutrienti) consigliano per l'adulto 55 µg/die di selenio (38).

Tra il range di concentrazione in cui il *selenio* è tossico e quello in cui è considerato essenziale, la differenza è piccola. Ad esempio, il *selenio* è un agente altamente velenoso per la sua capacità a combinarsi con metalli come il mercurio e, conseguentemente, un'eccessiva assunzione porta a pronunciati sintomi tossici (39, 40).

È stato dimostrato, che il *selenio* è un componente naturale dell'enzima glutatione perossidasi, (GSH-px, enzima che protegge gli organismi contro il danno ossidativo) e di altre proteine (38).

La fonte antropogenica primaria del *selenio* nell'ambiente deriva dalla combustione di combustibili fossili (petrolio e carbone). Il livello di *selenio* dell'atmosfera, nelle aree urbane, varia da 0,1 a 10 ng/m<sup>3</sup>, una gran parte del quale è legato alle particelle sospese e alle polveri aerodisperse (28).

I sistemi convenzionali per il controllo dell'inquinamento dell'aria sono ovunque incapaci di rimuovere le specie del *selenio* e dell'arsenico, in quanto si presentano principalmente nella fase di vapore o su particelle fini (41).

La concentrazione del *selenio* nelle acque di superficie e sotterranee può variare moltissimo, da 0,06 a circa 400 µg/L e in alcuni casi anche 6000 µg/L. Il suo contenuto nelle acque di superficie è molto influenzato dal pH, alto in acque acidule (pH <3,0) e in acque alcaline (pH >7,5). Se è presente il ferro, il selenio precipita come selenito basico di ferro insolubile a pH compresi fra 6,3 e 6,7; a pH=8 il selenito può essere ossidato a seleniati solubili aumentandone la sua concentrazione fino a 10-400 µg/L. Nei suoli alcalini (pH >7,5) il *selenio* è presente come seleniato solubile in acqua e disponibile per le piante, mentre nei suoli acidi è solitamente legato con il ferro formando un composto poco solubile. Alcune piante possono essere chiamate indicatori primari di selenio per la loro capacità di accumulare questo elemento (28).

## CAPITOLO 5

### Legislazione dei metalli pesanti

Negli ultimi decenni la sicurezza e la salute dei consumatori sono stati messi a repentaglio da allarmi alimentari abbastanza preoccupanti. Di fronte a questo scenario, l'Unione Europea ha risposto con una serie di disposizioni per il miglioramento degli standard in materia di salute e di igiene nell'intera catena alimentare (48).

La sicurezza igienico – sanitaria degli alimenti rappresenta un requisito sostanziale della qualità che va estesa anche al punto di vista nutrizionale ed organolettico. Principio cardine è la chiara affermazione che nella sicurezza alimentare la responsabilità primaria grava sugli operatori del settore, tenuti a non immettere sul mercato cibi a rischio e a garantire il rispetto della legislazione (48).

Il Regolamento CEE n° 315/93, infatti, al fine di tutelare la salute pubblica, aveva stabilito i tenori massimi per alcuni contaminanti nei prodotti alimentari, sotto forma di *“un elenco non esaustivo”* in cui venivano indicati i valori massimi per lo stesso contaminante a seconda dei diversi prodotti alimentari; un elenco comunitario valido a tutt'oggi che è stato integrato da altri cinque regolamenti (49-54). L'art. 1 del Reg. CEE n° 315/93 definisce contaminante, *“ogni sostanza non aggiunta intenzionalmente ai prodotti alimentari, ma in essi presente quale residuo della produzione, della fabbricazione, della trasformazione, preparazione, (...) o in seguito alla contaminazione dovuta all'ambiente”* (46).

La Commissione Europea, riunitasi nel gennaio 2000 (Libro Bianco) per discutere le problematiche riguardanti la sicurezza alimentare, ha infatti ribadito nel dettaglio questo obiettivo proponendosi, attraverso lo sviluppo di un corpo

legislativo che copra tutti gli aspetti della produzione alimentare, di affrontare tutti i problemi di sicurezza che partono dal prodotto e si sviluppano fino alla tavola del consumatore. La CE ha adottato un'attenta normativa in materia di sicurezza che investe e regolamenti l'intera catena alimentare, introducendo il concetto di rintracciabilità lungo tutta la filiera con controlli più approfonditi, coadiuvata da una giusta informazione dei consumatori ed istituendo un'Autorità Alimentare Europea (48).

L'attività agricola può originare direttamente e/o accidentalmente una contaminazione che, successivamente, nella trasformazione dei prodotti viene *“ereditata”* e/o accumulata.

Nell'ambito della sicurezza alimentare, tra i possibili contaminanti, meritano un'attenzione particolare i metalli pesanti, fonte di rilevanti patologie e rischi per la salute.

La Comunità Europea (riunitasi l'8 marzo 2001) ha fornito una significativa risposta al forte bisogno di sicurezza espresso dai cittadini, emanando il Regolamento CEE n° 466/2001 in cui si stabiliscono i tenori massimi di taluni contaminanti nelle derrate alimentari, al fine di mantenere il tenore di essi a livelli accettabili sul piano tossicologico e riferisce anche sulle corrette prassi agricole (49).

Il Regolamento CEE n° 466/2001 fa riferimento alla Direttiva CEE 2001/22 in cui gli Allegati 1 e 2 regolamentano i metodi di campionamento, di preparazione e di analisi dei prodotti (47).

Per quanto riguarda i metalli pesanti, il Regolamento CEE n° 466/01 prende in considerazione soltanto tre tipologie di metalli: piombo, cadmio e mercurio per i quali stabilisce, a seconda dell'alimento, un valore massimo del contaminante. (49)

Nella tabella seguente è riportato un estratto dell'Allegato 1, riferito ai limiti dei metalli in alcuni prodotti animali ed agro-alimentari, espressi in ppb di peso

fresco dell'alimento. Le categorie prese in considerazione in questa ricerca sono indicati in grassetto: carciofi, pomodori, latte ovino, formaggio fresco (ricotta).

ALIMENTI		Cadmio (ppb)	Piombo (ppb)
ANIMALI	<b>Latte di mucca</b>	<b>20</b>	-
	Carne bovina, ovina, suina, pollame	100	50
	Carne di cavallo	-	200
	<b>Muscolo di sogliola, anguilla, palamita, spigola macchiata, cefalo, sarago fasciato, sardina, tonno</b>	<b>400</b>	<b>100</b>
	Crostacei ad eccezione del granchio	500	500
	Molluschi bivalvi	1.500	1.000
	Cefalopodi (sviscerati)	1.000	1.000
VEGETALI	<b>Ortaggi fatta eccezione per cavoli, ortaggi a foglia, erbe aromatiche e tutti i tipi di funghi</b>	<b>100</b>	<b>50</b>
	Ortaggi a foglia, funghi coltivati	300	200
	Ortaggi a stelo, da radice e patate sbucciate escluso sedano e rapa	100	100
	vini	200	
<b>Reg. CEE 466/2001 limiti dei metalli pesanti in alcuni alimenti</b>			

La Legislazione alimentare si è articolata intorno ad un sistema unitario di principi e requisiti generali che, hanno incontrato un primo sistematico riconoscimento nel regolamento CE n. 178/02 approvato (il 28 gennaio 2002) dal Parlamento europeo volto ad estendere la normativa all'intera filiera di prodotto (dal produttore al consumatore finale) e, tra l'altro, ha istituito un'Agenzia Europea per la Sicurezza Alimentare. L'AESA è un organismo di coordinamento europeo delle singole Agenzie Europee che nasceranno nei vari Paesi, che agisce in piena indipendenza sia dalle autorità politiche che dagli interessi economici, con il compito di *supervisore* in materia di sicurezza alimentare. (45,48)

La prima Agenzia Europea in Italia, per il controllo e la sicurezza degli alimenti, è stata inaugurata a fine giugno 2005, proprio in Sicilia, a Ispica, in provincia di Ragusa.

## CAPITOLO 6

### Scopo della tesi

Nell'ambito di un progetto di ricerca più ampio, indirizzato alla messa a punto di tecniche potenziometriche e alla loro applicazione per la ricerca di microelementi negli alimenti e nell'ambiente (64-74), si è voluto quantificare il tenore di contaminanti ambientali ponendo l'attenzione su una particolare, quanto pericolosa, classe di inquinanti: i metalli pesanti, in un'area ad alto rischio ambientale dove coesistono agricoltura ed industria: la Piana di Gela.

L'obiettivo delle nostre indagini è stato quello di quantificare l'impatto che hanno gli insediamenti industriali sui prodotti dell'agricoltura e dell'allevamento, indagando sul contenuto di alcuni metalli pesanti e non (Cd, Pb, Cu, e Se) riconducibili alle attività antropiche ed individuare le possibili fonti responsabili della contaminazione.

Le nostre indagini sono state effettuate su campioni di matrici ambientali ed alimentari prelevati dal territorio della Piana di Gela che è stato suddiviso, per opportunità, in tre aree in funzione della distanza dal sito industriale e dalla ricaduta dei fumi.

- acqua (di falda, di superficie e potabile)
- pomodori (coltivati in serra)
- carciofi (coltivati in campo aperto)
- latte ovino
- ricotta da latte ovino



## CAPITOLO 7

### Parte sperimentale

#### 7.1 Descrizione del campioni

Le nostre indagini sono state effettuate su 27 campioni di matrici ambientali e alimentari di seguito riportati:

- n° 1 campione di acqua di falda
- n° 1 campione di acqua piovana
- n° 4 campioni di acqua potabile;
- n° 6 campioni di pomodori di specie diverse;
- n° 2 campioni di latte rispettivamente ovino e commerciale;
- n° 4 campioni di formaggio fresco di origine ovina del tipo “ricotta”;
- n° 9 campioni di carciofi della specie “Violetto di Sicilia”;

I campioni di acqua e dei prodotti agricoli sono stati prelevati dal territorio della Piana di Gela suddiviso in aree (Nord, Ovest, Est) in funzione della distanza dal polo industriale e dalle zone di ricaduta dei fumi e, con caratteristiche comuni di origine sia pedo-climatiche che di varietà.

Per quanto concerne i campioni di ricotta il campionamento è stato effettuato su tre allevamenti, le cui aree di pascolo e ricovero ricadono nelle tre fasce geografiche come riportato in figura 10.

Un quarto campione è stato prelevato, come confronto, in un'area in provincia di Messina, non soggetta a contaminazione industriale.

#### 7.2 Procedure di campionamento

Il campionamento delle varie matrici è stato effettuato seguendo le modalità indicate dalla Direttiva 2001/22/CE per la determinazione del tenore di alcuni metalli pesanti e non, negli alimenti.

Su ogni area è stata individuata una quantità di prodotto alimentare con caratteristiche comuni di origine, varietà o tipo ed ognuna soggetta ad una campionatura separata. Da ogni partita sono stati prelevati da più punti distribuiti, vari campioni elementari che insieme hanno costituito il campione globale tale da raggiungere il peso minimo di un chilo.

Il campionamento e le relative analisi, sono state effettuate sulla parte commestibile (per es. il cuore del carciofo).

Ogni prodotto agro-alimentare prelevato è stato riposto in buste per alimenti, etichettate, sigillate e congelate fino al momento dell'analisi.

I campioni di acqua sono stati riposti all'interno di bottigliette in vetro scuro, lavate al momento del campionamento con lo stesso campione da prelevare e conservate fino al momento dell'analisi a temperatura ambiente.

I campioni di ricotta sono stati omogeneizzati e conservati in contenitori sterili in plastica e congelati fino al momento dell'analisi.

#### 7.3 Reagenti

Acido cloridrico ultra puro (34-37 %), Hg (II) ( $1000 \mu\text{g ml}^{-1}$ , 1M in acido cloridrico) e le soluzioni standard di Cd (II), Cu (II), Pb (II), ( $1000 \mu\text{g ml}^{-1}$ , 0.5N in acido nitrico) sono state acquistate dalla Panreac Quimica (Barcellona, Spagna).

Per diluizione con acqua ultra pura sono state preparate soluzioni da  $1.0 \mu\text{g ml}^{-1}$  di Cd (II),  $2.5 \mu\text{g ml}^{-1}$  di Cu (II),  $1.0 \mu\text{g ml}^{-1}$  di Pb (II),  $2.5 \mu\text{g ml}^{-1}$  di Se (IV).

Per la filtrazione su supporto solido è stata utilizzata una colonna di carbone Supelclean ENVI-Carb SPE (0.5 g, 6.0 mL) acquistata dalla Supelco (Bellefonte, PA, USA) ed eluita con metanolo puro per analisi, acquistato dalla Carlo Erba Reagenti (Milano, Italia).

#### 7.4 Preparazione dei campioni

Per la determinazione cronopotenziometrica di Cd (II), Pb (II), Cu (II) e Se (IV) nelle acque, i campioni sono stati analizzati tal quali.

I campioni di carciofi e pomodori, sono stati preventivamente ed accuratamente lavati con acqua ultra pura per eliminare eventuali residui di terriccio presenti sulla superficie.

L'estrazione è stata effettuata su un'aliquota nota (0,5 g) del campione omogeneizzato, trattato con 10,0 mL di HCl 12 N a 90°C per 40 min, sotto agitazione magnetica, quindi l'estratto acido è stato filtrato con carta da filtro (0,45 µm).

Per la determinazione cronopotenziometrica di cadmio, rame, piombo e selenio i campioni estratti, che si presentano colorati con ancora residui in sospensione, sono stati filtrati attraverso una colonna di carbone Supelclean ENVI-Carb SPE per rimuovere i composti organici elettro-attivi.

#### 7.5 Determinazione analitica

L'analisi dei metalli è stata condotta con un potenziometro in stripping (Steroglass, S.Martino in Campo, Perugia). Lo strumento è equipaggiato con una cella contenente tre elettrodi:

1. l'elettrodo di lavoro in grafite vetrosa, ricoperto con un sottile film di mercurio (GCMFE);
2. l'elettrodo di riferimento, un elettrodo ad Ag/AgCl (3M KCl, saturo);
3. l'elettrodo ausiliario, rappresentato da un filo di platino, il quale viene utilizzato per l'elettrolisi a potenziale controllato e che permette di mantenere costante la differenza di potenziale tra l'elettrodo di lavoro e quello di riferimento, evitando processi elettrolitici indesiderati.

I dati sono stati elaborati dal software Neotes.

Prima di ogni analisi, la superficie in grafite dell'elettrodo di lavoro è stata rivestita da un film di Hg, mediante elettrolisi di una soluzione (20 ml) di Hg (II) 1000 mg l<sup>-1</sup>, 1M in HCl, ad un potenziale di -950 mV per un minuto (procedura di plating).

#### 7.6 Analisi cronopotenziometrica in stripping anodico

##### *Determinazione di Cd (II), Pb (II) e Cu (II)*

L'analisi di Cd (II), Pb (II) e Cu (II) avviene simultaneamente: 1.0 ml di campione, preventivamente trattato, è stato posto nella cella elettrochimica con l'aggiunta di 9 ml d'acqua ultrapura ed 1.0 ml di Hg (II) 1000 µg ml<sup>-1</sup> come ossidante chimico.

I parametri elettrochimici per la determinazione simultanea di Cd (II), Pb (II) e Cu (II) sono: il potenziale di elettrodeposizione di -1200 mV per 120 secondi; 0 mV il potenziale finale di acquisizione e 120 rpm la velocità di agitazione.

Il grafico riferito alle curve potenziometriche di E (mV) verso derivata del tempo di stripping rispetto al potenziale dt/dE (ms/mV) e i picchi di stripping rivelati, rispettivamente, a -680 mV per Cd (II), -550 mV per Pb (II) e -150 mV per Cu(II), sono riportati in figura 11.

Nella prima fase analitica i metalli da determinare presenti nel campione vengono ridotti per elettrolisi al valore di potenziale sopra indicato e depositati come amalgama sul film di mercurio.

Nella seconda fase analitica il potenziale aumenta e i metalli depositati vengono ossidati in presenza dell'ossidante chimico e riportati in soluzione (stripping).

L'analisi quantitativa è stata condotta con il metodo delle aggiunte multiple standard: una concentrazione nota di ogni analita è stata aggiunta nella cella elettrochimica in modo da ottenere un picco, la cui area sia il doppio di quella del picco del campione; un'ottima precisione e accuratezza sono state ottenute eseguendo due aggiunte standard ed effettuando quattro cicli di misurazione per ogni aggiunta.

In particolare, sono stati aggiunti: 0,1 ml di Cd (II) da 1,0 ppm, 0,1 ml di Pb (II) da 1,0 ppm e 0,1 ml di Cu (II) da 2,5 ppm.

Il coefficiente di correlazione delle curve di calibrazione ottenute era sempre >0,995.

## 7.7 Analisi cronopotenziometrica in stripping catodico

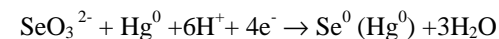
### *Determinazione del Se (IV)*

L'aggiunta di HCl concentrato converte in cella il Se (VI) in Se (IV), l'unica forma elettro-attiva (55):  $\text{H}_2\text{SeO}_4 + 2\text{HCl} \rightarrow \text{H}_2\text{SeO}_3 + \text{Cl}_2 + \text{H}_2\text{O}$

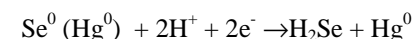
L'estratto acido viene filtrato su una colonnina di carbone precedentemente attivata con metanolo e acqua.

L'analisi viene preceduta dal plating dell'elettrodo di lavoro con Hg (II) che viene effettuato nelle condizioni descritte nella prima parte. L'analisi del Se (IV) può essere suddivisa in due fasi.

#### *Elettro-deposizione a -150 mV*



#### *Stripping catodico da -150 a -750 mV*



Nella prima fase il Se (IV), preventivamente convertito da Se (VI) durante la fase di preparazione del campione, viene ridotto a un potenziale di elettrolisi di -150mV a  $\text{Se}^0$ , che si deposita sul film di  $\text{Hg}^0$  sotto forma di amalgama.

Nella seconda fase una corrente catodica di -30  $\mu\text{A}$  provoca la riduzione del  $\text{Se}^0$  a  $\text{Se}^{2-}$ , che viene "strippato" dal film di mercurio e torna in soluzione. Il segnale relativo allo stripping del  $\text{H}_2\text{Se}$  appare a un potenziale di -580 mV, come indicato nella figura 12.

Per la determinazione del selenio nei prodotti agroalimentari 1.0 ml di campione, preventivamente trattato, è stato posto nella cella elettrochimica con l'aggiunta di 9 ml d'acqua ultrapura.

In questa soluzione le interferenze dell' $\text{O}_2$  vengono evitate con il degasaggio, insufflando all'interno della cella azoto molecolare, anche se la solubilità di  $\text{O}_2$  in soluzioni acide di elettroliti è più bassa di quelle in acqua (56,57). L'analisi quantitativa è stata effettuata attraverso il metodo dell'aggiunta multipla di una soluzione standard di Se (IV), mediante l'aggiunta di due aliquote di 0.1 ml di soluzione standard di Se (IV) 2,5  $\text{mg l}^{-1}$  di soluzione. L'intervallo di linearità è compreso tra 0 -1000  $\mu\text{g/Kg}$ .

## 7.8. Precisione, ripetibilità e recupero

La precisione strumentale e la ripetibilità del metodo sono state effettuate su un campione delle varie matrici, estraendolo tre volte e ripetendo l'analisi 3 volte per ogni metallo sullo stesso estratto.

La precisione strumentale è espressa come deviazione standard relativa media in percentuale (RSD%) di tre misure effettuate su tre estratti; la ripetibilità del metodo è rappresentata dall'RSD% totale per tutti gli estratti.

I risultati per ogni matrice sono riportati nelle tabelle 2, 3, 4 e 5.

La ripetibilità del metodo e la precisione strumentale sono sempre al di sotto del 4%.

È stato effettuato un test di recupero sulla procedura di estrazione per verificare se durante il processo di estrazione si abbia una perdita degli analiti o una contaminazione del campione.

Aliquote di campioni delle varie matrici sono state fortificate aggiungendo una quantità di 10, 50 e 100 ppb di soluzioni standard di Cd (II), Pb (II) e Se (IV) e 0,3, 0,8 e 1,5 ppm di Cu(II), omogeneizzate sotto agitazione magnetica per 12 ore a temperatura ambiente. La procedura di estrazione è stata eseguita come già descritto. Nelle tabelle 6, 7, 8 e 9 sono riportati i risultati ottenuti dal test di recupero per ogni metallo. I recuperi ottenuti sono del  $95,27 \pm 0,08$  % per il cadmio;  $95,38 \pm 0,13$ % per il piombo;  $97,59 \pm 0,03$ % per il rame e  $96,28 \pm 0,1$ % per il selenio.

Tali risultati dimostrano che la procedura di estrazione non influenza in modo significativo la concentrazione dei quattro analiti.

## CAPITOLO 8

### Risultati e discussione

Le analisi, per le matrici ambientali sono state condotte su campioni d'acqua potabile, di falda e piovana.

Le *acque potabili* [campioni 1,2,3,4] di fonte sono state campionate dalle diverse fontane pubbliche presenti lungo la SS 117 bis e la SS 190, mentre un campione è stato prelevato all'uscita dell'impianto di rimineralizzazione del dissalatore di Gela.

I campioni dell'acqua potabile sono stati confrontati con un'acqua di fonte [campione 1] proveniente da un territorio privo di inquinanti industriali, fuori dal Comune di Gela quindi, utilizzato come bianco.

L'*acqua di falda* [campione 5] è stata prelevata da un pozzo di approvvigionamento collegato con la falda acquifera presente nel sottosuolo. Tale acqua viene utilizzata per l'irrigazione dei pomodori in serra presenti nell'area ad Est del sito industriale (c/da Bulala).

L'*acqua piovana* [campione 6] è stata prelevata ad Est rispetto al petrolchimico in corrispondenza dei fumi provenienti dallo stabilimento.

Sulla base dei risultati ottenuti si può affermare che tutti i campioni di acqua potabile, per i metalli indagati, rispettano i limiti previsti dal D.Lgs 31/01 [Tab.2].

Il campione [1] proveniente dall'uscita dell'impianto di rimineralizzazione (dissalatore) presenta un tenore in rame pari a 2,74 ppb, un valore basso rispetto a quelli riscontrati negli altri campioni. Ciò può essere spiegato, considerando che tale acqua è il risultato di un processo di evaporazione e condensazione in cui vengono eliminati tutti i sali minerali contenuti. I sali eliminati, vengono reintegrati artificialmente e pertanto le acque non presentano il contributo di rame legato alle

attività agricole o inquinanti trovato negli altri campioni. Il rame deriva, presumibilmente, dal rilascio delle tubazioni e dalle impurezze verosimilmente presenti nei sali integrati.

Le analisi effettuate su un campione di *acqua di falda* [5], prelevato da un pozzo di falda situato ad Est, in c/da Bulala, ha confermato la contaminazione presente, in quanto i valori di cadmio (17,52 ppb), piombo (54,05 ppb) e selenio (42,36 ppb) non rientrano nei limiti previsti dal D.Lgs 31/01 per le acque potabili e superano di oltre cinque e dieci volte le concentrazioni limite accettabili per le acque sotterranee stabiliti dal DM 471/99 sui siti contaminati (59).

Nel piano di caratterizzazione per la bonifica, la falda acquifera presenta infatti un grave stato di contaminazione in alcuni punti per la presenza di elevate concentrazioni di benzene (130.000 µg/l), toluene (18.800 µg/l), arsenico (450 µg/l), composti alifatici clorurati cancerogeni (215 µg/l) e piombo (30 µg/l) (60).

Il cadmio, il piombo ed il rame sono di chiara origine antropica, le cui fonti sono credibilmente legate alle attività industriali, alla presenza di centinaia di pozzi di estrazione petrolifera presenti nella Piana di Gela, alla presenza di rifiuti industriali, all'attività agricola intensiva che si pratica nella zona e in piccola parte al rilascio di metalli proveniente dalle tubature in cui scorre l'acqua.

Per quanto riguarda il selenio, è stato riscontrato un valore di oltre sette volte superiore per il campione di acqua prelevato da un'area non industrializzata e con limitate attività agricole. Ciò può essere legato alle caratteristiche chimiche delle rocce in cui scorrono le acque. Il selenio, comunque, è una fonte antropogenica riconducibile alla combustione di combustibili fossili (petrolio e carbone).

Il campionamento dei *pomodori* è stato effettuato all'interno di vari impianti serricoli coperti con teli in plastica, nella zona Est rispetto al polo industriale e più precisamente siti in contrada Bulala.

Un campione [11] è stato prelevato in un banco vendita. Un altro campione [12] proviene da un'azienda che produce biologico ed utilizzato come campione di confronto.

I campioni [7, 8, 9 e 10] provenienti dagli impianti serricoli presentano valori di cadmio e piombo abbastanza simili tra loro [Tab.4]. Dalle analisi effettuate emergono tenori di 28,97 ppb per il cadmio, di 183,54 ppb per il piombo, di 1936,97 ppb per il rame e di 147,92 ppb per il selenio.

Tali valori sono stati confrontati con quelli ottenuti dal campione [12] proveniente da agricoltura biologica proveniente da zone non contaminate da attività antropiche.

Emerge una netta differenza tra i due prodotti:

- il *cadmio* trovato nei campioni di Gela è superiore di oltre dieci volte a quello trovato nel campione biologico;
- per il *piombo* le analisi effettuate hanno evidenziato valori addirittura cento volte superiori al campione di riferimento;

Confrontando i risultati ottenuti con i limiti stabiliti dal Reg. CE n° 466/2001, per gli ortaggi i valori trovati per il cadmio rientrano nei parametri di legge (50 ppb) mentre il piombo risulta in tutti i campioni superiore, con valori fino ad oltre cinque volte superiori ai limiti di legge come si evidenzia per il campione [5].

Per quanto riguarda il campione commerciale [11] prelevato presso un banco vendita di Gela presenta valori medi abbastanza simili agli altri campioni, da cui si può affermare che il campione proviene dalla stessa area come confermato dalle informazioni presenti sull'etichetta.

Il campionamento dei *carciofi* è stato attuato su diversi impianti di coltivazione, sparsi nella Piana di Gela e ricadenti nei comuni di Gela e Niscemi. Gli impianti sono in gran parte localizzati nell'area Nord e Nord/ Est rispetto alla città e prelevati a varie distanze dal petrolchimico.

Tre campioni [15-19-20] sono stati prelevati in tre località (Roccazzelle, bivio Niscemi e Ponte Dirillo ) situate rispettivamente ad Est, Nord ed Ovest in un'area compresa fra 20-25 km, rispetto al sito industriale. Tale campionamento è stato effettuato per valutare la presenza e la distribuzione in concentrazione di metalli pesanti, rispetto all'area di ricaduta dei fumi, dalla presenza di discariche e pozzi petroliferi di estrazione.

Il campione [21] proveniente dal Comune di Riesi in vicinanza della SS 626, in posizione Nord-Ovest ad oltre 20 km dal petrolchimico. Non essendo soggetto a polveri di ricaduta provenienti dal sito industriale, è stato utilizzato come campione di riferimento. Anch'esso è stato prelevato nelle stesse condizioni in cui sono stati prelevati gli altri campioni [Tab.3].

I campioni di carciofi [13, 14 e 15], prelevati nella zona Nord ad una distanza da 2 a 20 km, presentano valori medi di metalli abbastanza elevati.

I tenori medi in cadmio riscontrati sono infatti pari a 127,10 ppb, quelli per il piombo 153,63 ppb e per il rame e il selenio 2.777,82 ppb e 71,56 ppb, rispettivamente. Tali valori risultano superiori rispetto ai limiti stabiliti dal regolamento CE n° 466/01 per il carciofo che, classificato come ortaggio a stelo, sono pari a 100 ppb sia per il cadmio che per il piombo.

I carciofi [16, 17 e 18] prelevati nella zona Nord-Est, a circa 5-7 km dal sito industriale, presentano dei valori di rame molto elevati, con un valore medio di 3.233,91 ppb. Valore che potrebbe essere ricondotto al trattamento con prodotti fitosanitari a base di rame.

I valori più elevati si hanno nei campione prelevati nell'area a Nord-Est, soprattutto se si utilizza come paragone il tenore in rame per i carciofi, fornito dalla banca dati INRAN, il quale è più basso e pari a 2.400 ppb.

Valori particolarmente elevati e anomali si hanno per il campione [19] posto a 25 km ad est rispetto al sito (Cu (II) 5602,76 ppb) simile al campione [15] posto a 20 km a Nord.

Le concentrazioni di selenio, invece si mantengono uniformi in entrambi i campioni. I dati ottenuti assumono una connotazione diversa nel momento in cui vengono confrontati con i campioni prelevati nelle stesse condizioni podologiche ma in diverse posizione rispetto alle zone contaminate.

Il campione [20], prelevato nell'area ad **ovest** rispetto alla Città (C/da Roccazzelle) e quindi non soggetto a notevoli ricadute dei fumi provenienti dal petrolchimico o a altre fonti inquinanti, a parte il traffico veicolare, presenta, come previsto, valori di Cadmio (9,12 ppb), Piombo (56,10 ppb) e Rame (1586,29 ppb) notevolmente bassi rispetto ai campioni delle zone maggiormente interessate alla contaminazione. Soltanto il selenio presenta una discordanza in quanto più elevato.

Come previsto valori bassi si riscontrano anche per il campione [21], utilizzato come riferimento, in quanto proveniente da una piccola coltivazione situata nell'entroterra del nisseno (Comune di Riesi) ad oltre 20 km a **Nord - Ovest** dall'area oggetto di studio.

In quest'ultimo campione i valori di selenio sono estremamente bassi (10,04 ppb) mentre si mantiene alto il valore di Cu (3.560 ppb)

Invece il campione [19] proveniente da un carciofeto distante 20 km ad Est rispetto all'area industriale, presenta valori in metalli pesanti elevati soprattutto per quanto riguarda il piombo (96,54 ppb), che è al limite con quanto previsto dal Reg. CE 466/01, il rame (5602,76 ppb) e il selenio che risulta molto elevato (961,51 ppb).

Stessa situazione si riscontra ad una distanza di 20 km a Nord rispetto al sito industriale [campione 15], dove i valori in metalli pesanti sono molto più elevati

rispetto a quelli prelevati a distanze minori (2-5 km) superando di addirittura il doppio il limite per il piombo (211,91 ppb) e di quasi la metà il limite per il cadmio (144,41 ppb) mentre sono estremamente elevati i valori relativi al selenio (2.803,68 ppb) rispetto agli altri riscontrati in tutti i campioni analizzati.

I risultati delle analisi eseguite sui tre campioni di *ricotta fresca* hanno dato valori in alcuni casi contraddittori [Tab. 5].

Il campione [22] di ricotta ovina, proveniente dall'area Ovest in cui non dovrebbero ricadere sostanze inquinanti provenienti dal sito industriale, ha effettivamente mostrato i valori più bassi di contaminanti, tranne che per il rame (3.451,99 ppb).

I valori trovati per il campione [23], proveniente da un allevamento che ha come sito di pascolo un'area adiacente al sito industriale e alla discarica di fosfogessi (Est), sono risultati tutti più elevati rispetto al campione [22], soprattutto per rame (5.981,53 ppb), fra tutti i campioni indagati.

Il campione [24], proveniente dalla zona Nord – Nord/Est di Gela, e quindi anche questa nell'area di ricaduta dei fumi e in aree in cui sarebbero presenti discariche presenta valori molto elevati di tutti i componenti, in particolare il Se pari a 206,53 ppb e addirittura per cadmio e piombo, valori 10 volte superiori rispetto ai campioni precedenti.

Soltanto il rame è presente in concentrazioni più basse rispetto agli altri campioni.

Da quest'ultimo allevamento [24] è stata effettuata l'analisi dei metalli anche sul *latte ovino* [latte 25] appena munto, il quale presenta valori più bassi rispetto al suo derivato, la ricotta, ma più elevati rispetto agli altri campioni di ricotta. La normativa vigente non ha ancora fissato limiti per il latte ovino e i derivati.

È stato effettuato un paragone con un campione di latte di mucca UHT commerciale [27] che ha dato valori molto bassi soprattutto in rame (Cd 29,62 ppb, Pb 16,6 ppb, Cu 86,11 ppb).

## Conclusioni

L'obiettivo delle nostre indagini è stato quello di quantificare l'impatto che hanno gli insediamenti industriali sui prodotti dell'agricoltura e dell'allevamento, indagando sul contenuto di alcuni metalli pesanti e non (Cd, Pb, Cu, e Se) riconducibili alle attività antropiche ed individuare le possibili fonti responsabili della contaminazione.

La suddivisione in aree da noi effettuata, in funzione della distanza dal polo industriale e, soprattutto, tenendo conto delle zone sottovento di ricaduta delle emissioni inquinanti (da nord ad est), ha confermato la massiccia concentrazione di metalli pesanti nelle varie matrici.

I risultati ottenuti nei campioni di matrici ambientali ed alimentari hanno evidenziato il rischio per i residenti nella Piana di Gela e per il consumatore, visto che tali prodotti vengono immessi sul mercato.

La serricoltura dei *pomodori*, ricadente nell'area di Contrada Bulala, posta ad Est rispetto al petrolchimico, quindi sotto vento, è soggetta al fenomeno di ricaduta dei fumi, soprattutto durante le precipitazioni. Il contributo di metalli legato alla ricaduta potrebbe non essere predominante in quanto gli impianti serricoli, essendo coperti con teli in plastica, ne limitano il contatto diretto con le colture.

Si può quindi ipotizzare che gli elevati valori di *cadmio* e soprattutto di *piombo* possono essere associati, all'utilizzo di prodotti agricoli contenenti residui metallici e prevalentemente all'impiego dell'*acqua di falda* per l'irrigazione che, come è emerso sia dalle indagini effettuate che dalla letteratura, risulta contaminata da *piombo* e da altri composti cancerogeni.

Un altro fattore di contaminazione è rappresentato dal particolato atmosferico, costituito dalle emissioni industriali e dal traffico veicolare che, eliminato dall'atmosfera viene ricondotto al suolo mediante le precipitazioni.

Alla luce di ciò, emerge un notevole rischio per la sicurezza degli alimenti, in quanto per l'*acqua di falda*, utilizzata per l'irrigazione delle colture serricole, è stata riscontrata una contaminazione da metalli, tri- e quintuplicata per quanto attiene ai valori di *cadmio* e di *piombo*, rispetto al D.lgs 471/99.

Tale scenario è aggravato, ulteriormente, se consideriamo che, dagli studi e dalle indagini di caratterizzazione operate nell'ambito degli interventi di bonifica, la contaminazione della falda è legata anche alla presenza di composti organo clorurati cancerogeni, arsenico e mercurio.

Per quanto attiene alle ortive a pieno campo (*carciofi*), le attività di emissione in atmosfera, legate al petrolchimico, hanno ripercussioni nell'area posta sotto vento e soprattutto a notevole distanza (25 km) considerato anche che, in media, i venti prevalenti provengono da Ovest e Sud-Ovest; pertanto le polveri ed i fumi tendono ad essere trasportati a notevoli distanze ed a ricadere con le precipitazioni o mediante deposizione proprio nell'area ad Est rispetto al petrolchimico.

I valori medi di *piombo* e *cadmio* nei carciofi, soprattutto nell'area Nord ed Est, oltrepassano i limiti previsti dal Reg. CE 466/01. Tale contaminazione può essere associata a contributi provenienti dal traffico veicolare, ma in particolare dal fall out dei fumi provenienti dal sito industriale e dai numerosi pozzi di estrazione di petrolio presenti nella Piana di Gela, in alcuni casi, situati a pochi metri dagli stessi campi di carciofo (figg.7-8).



Fig. 7 Vista di pozzi di estrazione nella Piana di Gela all'interno di campi coltivati a carciofi



Fig. 8 altro pozzo di estrazione nella Piana di Gela all'interno di campi coltivati a carciofi

Di contro i campioni prelevati nelle aree non sottovento e privi di influenze di carattere industriale presentano tenori di metalli pesanti che rientrano nei limiti di legge.

Le variazioni di concentrazioni di *selenio*, nelle varie matrici, permettono di affermare che, in funzione della zona e della distanza dal sito,

tale contaminante è di origine antropica (in quanto legato alla combustione di derivati del petrolio) e può essere utilizzato come tracciante dell'inquinamento industriale prodotto dal petrolchimico.

I valori medi in selenio, in Italia, stabiliti dal LARN per pomodori e latte caprino sono riportati nella tabella A.

Uno studio condotto sulle foglie del *Pino Halepensis*, utilizzate come bioindicatore dell'impatto determinato dall'inquinamento dell'aria, ha confermato la presenza di elevate quantità di selenio e arsenico, la cui origine è da attribuirsi all'impianto industriale (16).

Metalli volatili in tracce, come il *selenio*, vengono completamente vaporizzati alla temperatura di combustione; altri elementi come *piombo* ed arsenico vaporizzano parzialmente e si condensano sulla superficie delle particelle volatili generate dalla combustione. A tal riguardo un precipitatore elettrostatico, come lo SNOX impiegato a Gela, utilizzato per abbattere le particelle volatili con un diametro fra 0,1 ed 1  $\mu\text{m}$ , dovrebbe avere un'efficienza più elevata rispetto a quella di abbattimento del particolato, per catturare gli elementi come *selenio* ed arsenico (42).

Un particolare sguardo è da incentrare sui prodotti lattiero-caseari del gelese. Non potendo riferirsi ad una normativa sul latte ovino e, conseguentemente sui prodotti caseari, possiamo soltanto tenere presente i valori di cadmio e piombo



riscontrati in letteratura. È da tenere presente, inoltre, che la concentrazione di questi metalli pesanti nel latte, non sembra legata alla differenza tra le specie animali che lo producono, ma ad una differente situazione ambientale locale (61,62).

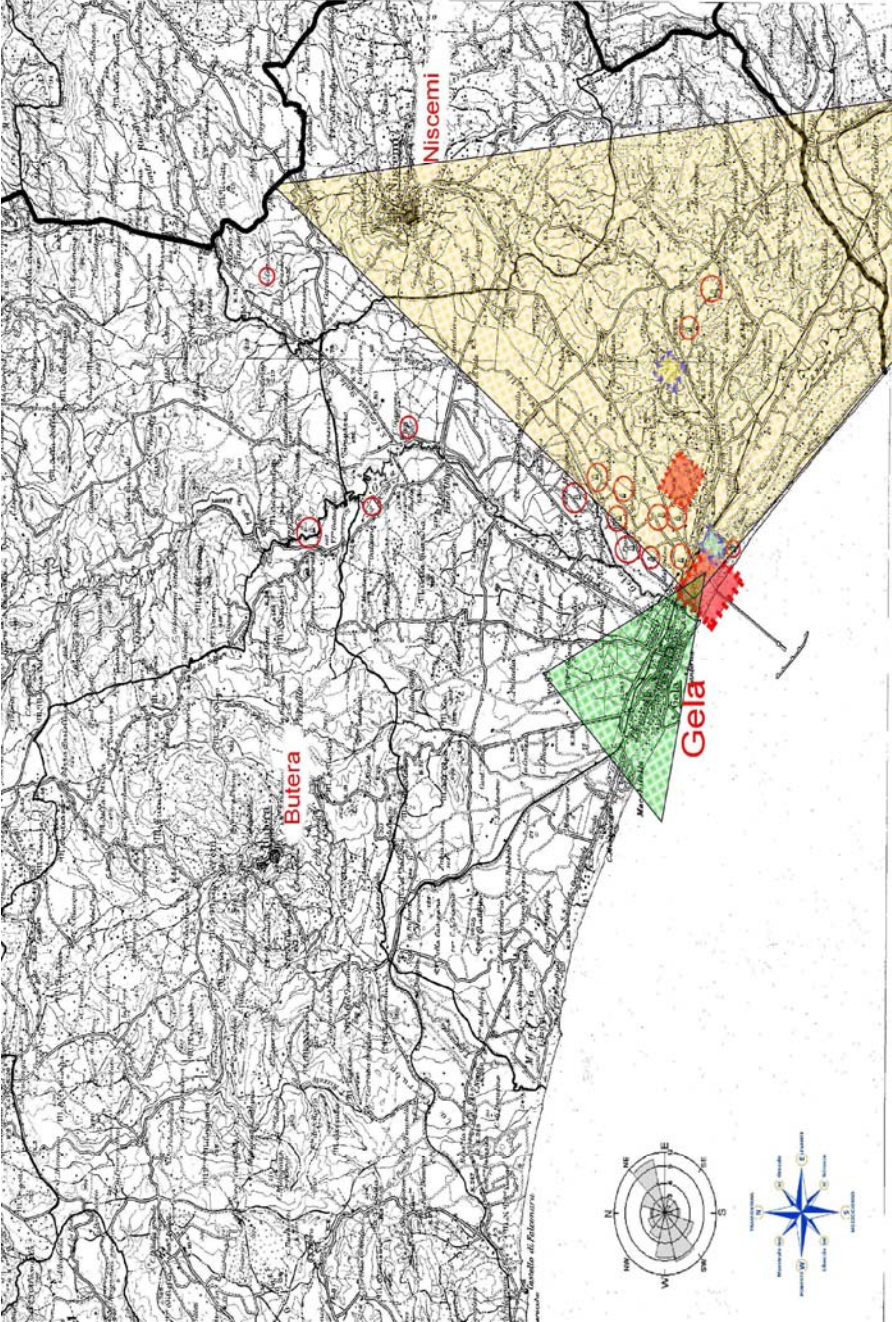
I dati ottenuti dalle nostre indagini sui campioni di ricotta, diventano allarmanti nel momento in cui vengono confrontati con i dati riportati in letteratura. Da uno studio condotto per indagare i tenori di *piombo* e *cadmio* in prodotti lattiero caseari è emerso che per la ricotta i valori medi sono pari a 13 ppb per il cadmio e 48 ppb per il piombo, cioè la metà dei valori medi ottenuti dall'indagine effettuata sulla Piana di Gela, in cui si riscontrano valori pari a 25, 647 ppb per il piombo e 82,143 ppb per il cadmio (63).

Alla luce di quanto è emerso dalle nostre indagini, si può affermare che la nostra ricerca effettuata nella Piana di Gela è stata soltanto un primo approccio al problema dell'impatto ambientale e sanitario sulla coesistenza di agricoltura e industria.

Al fine di garantire sia un più elevato livello di sicurezza alimentare per il consumatore, che la presenza dell'agricoltura della Piana di Gela sul mercato europeo, appare necessario intraprendere una serie di iniziative e di comportamenti per far rientrare la produzione nei limiti di legge.

Le rilevanti, ma ancora insufficienti informazioni che abbiamo potuto ottenere da questa ricerca suggeriscono la necessità di approfondire le situazioni critiche che ne sono emerse, accelerando ed avviando gli interventi previsti di bonifica della falda acquifera e dell'intero territorio; limitare l'utilizzo di prodotti fitosanitari; evitare di impiantare produzioni agricole in aree sottovento e in prossimità di discariche ed impianti di estrazione del petrolio; abbattere le stesse emissioni di sostanze inquinanti, mediante l'impiego di nuove tecnologie e la periodica manutenzione degli impianti industriali.

## **PIANO DI CAMPIONAMENTO E TABELLE ANALISI**



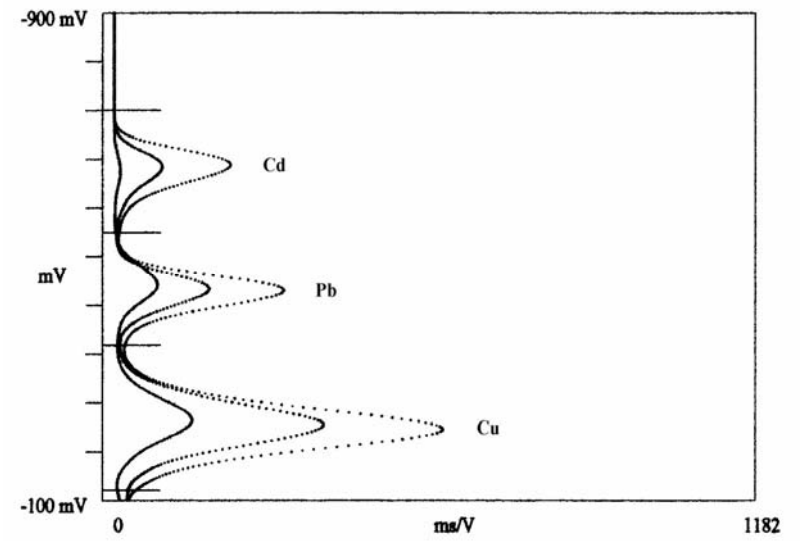
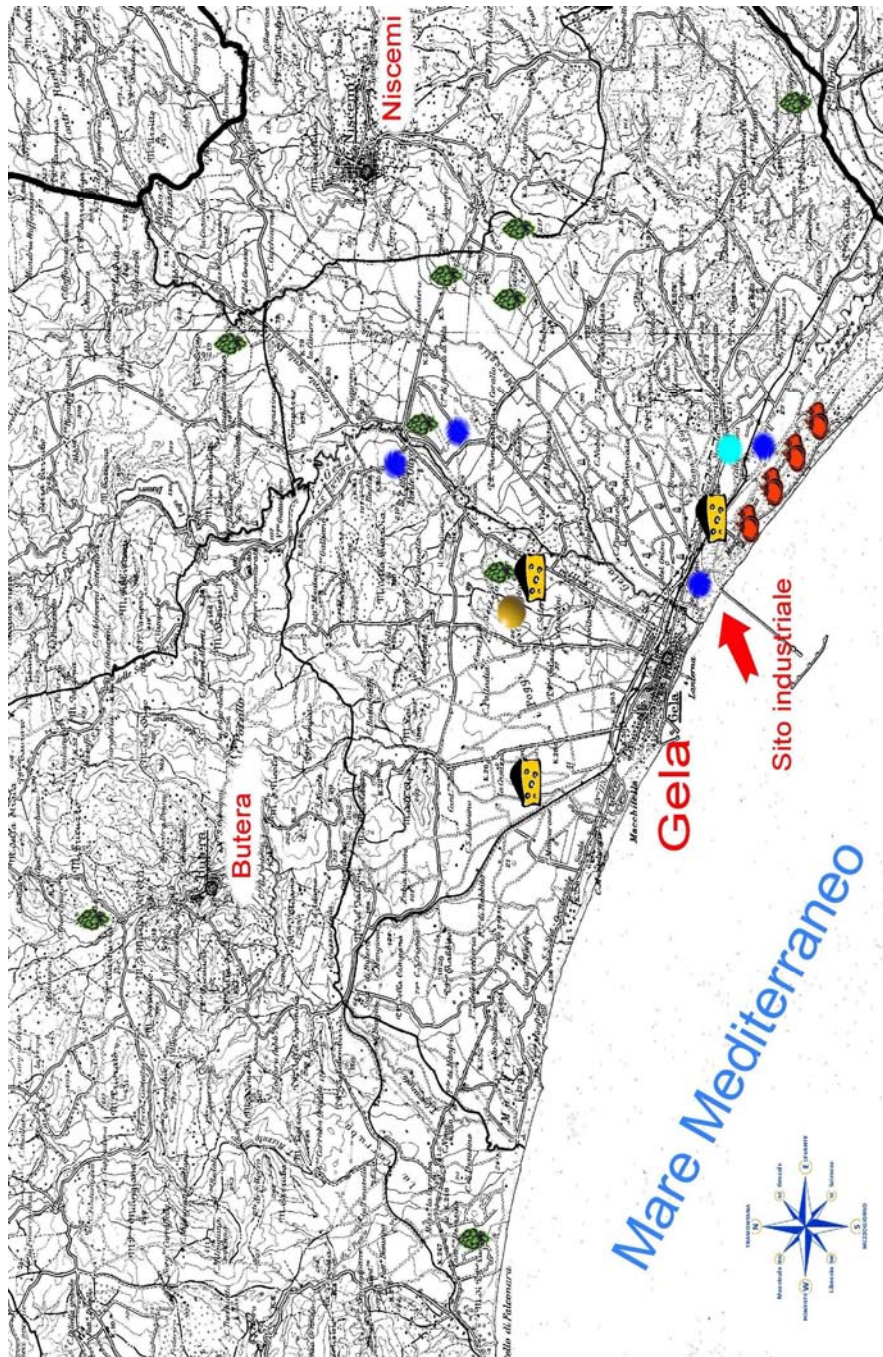


Fig. 11 curve potenziometriche di Cd(II), Pb(II) e Cu(II)

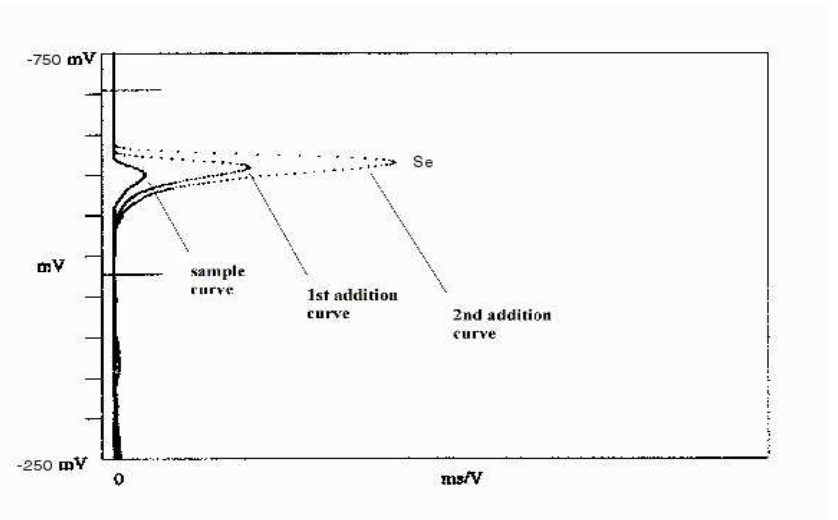


Fig. 12 curva potenziometrica del Se(IV)

**Tab. 1 CORRELAZIONE PATOLOGIA –RISCHIO AMBIENTALE**

PATOLOGIA	SOSTANZE	PRODUZIONI INDUSTRIALI	RISCHI AMBIENTALI
Tumore alla laringe	Isopropanolo, vapori di acidi forti, asbesto	Industria della gomma, impianti di incenerimento e discariche*	Presenza di discariche*
Tumore alla vescica	4-amminobifenile, benzopirene e β-naftilamina	Industria della gomma, raffinazione del petrolio, produzione di oli minerali e vernici.	Presenza di discariche*/***
Linfomi non - Hodgkin	Insetticidi arsenicati, erbicidi (fenossiacidi), solventi clorurati e diossine	Professione parrucchiere/barbiere	
Tumore allo stomaco			Presenza di discariche */**/**
Tumore al fegato			Presenza di discariche RSU**/**
Tumore al polmone			Presenza di discariche*/***

Note:  
 \* Studi nell'area di Malagrotta (Roma) e Griffith et al. (USA) hanno evidenziato associazioni significative tra presenza di discariche e tumore al polmone, vescica, stomaco, colon e retto, al seno.  
 \*\* Studio canadese sull'incidenza di tumori nella popolazione residente in prossimità di una discarica di rifiuti solidi urbani.  
 \*\*\*Studio recente condotto su alcuni comuni della provincia di Napoli e Caserta, contaminati da rifiuti tossici

<b>Tabella 2 CARCIOFI: precisione e ripetibilità</b>	<b>Cadmio (ppb)</b>	<b>Piombo (ppb)</b>	<b>Rame (ppb)</b>	<b>Selenio (ppb)</b>
<b>Prima estrazione</b>	12,91	133,33	6,23	26,57
Media ±SD	12,91±0,45	133,33±0,04	6,23±0,21	26,57±0,18
RSD %	3,48	0,03	3,37	0,67
<b>Seconda estrazione</b>	13,54	133,18	6,35	23,93
Media ±SD	13,54±0,14	133,18±0,04	6,35±0,29	23,93±0,11
RSD %	1,03	0,03	4,56	0,46
<b>Terza estrazione</b>	14,92	133,36	6,82	25,85
Media ±SD	14,92±0,52	133,36±0,03	6,82±0,22	25,85±0,15
RSD %	3,49	0,02	3,23	0,58
Precisione (media RSD%)	2,7	0,03	3,72	0,57
<b>Media totale SD</b>	0,37	0,04	0,24	0,15
<b>Ripetibilità (RSD<sub>tot</sub> %)</b>	<b>2,7</b>	<b>0,03</b>	<b>3,82</b>	<b>0,59</b>
Precisione strumentale (media RSD %) e ripetibilità del metodo (RSD totale %) per la determinazione di Cd (II), Pb (II), Cu (II) e Se (IV) nei carciofi PSA e CSP				

<b>Tabella 3 POMODORI: precisione e ripetibilità</b>	<b>Cadmio (ppb)</b>	<b>Piombo (ppb)</b>	<b>Rame (ppb)</b>	<b>Selenio (ppb)</b>
<b>Prima estrazione</b>	2,13	9,15	399,65	124,51
Media ±SD	2,13±0,04	9,15±0,07	399,65±0,78	124,51±1,17
RSD %	1,88	0,76	0,19	0,94
<b>Seconda estrazione</b>	2,00	9,80	426,27	154,00
Media ±SD	2,00±0,01	9,80±0,06	426,27±3,37	154,00±1,77
RSD %	0,50	0,61	0,79	1,15
<b>Terza estrazione</b>	2,74	9,49	388,12	121,69
Media ±SD	2,74±0,14	9,49±0,14	388,12±0,52	121,69±2,35
RSD %	5,11	1,47	0,14	1,93
Precisione (media RSD%)	2,50	0,95	0,37	1,03
<b>Media totale SD</b>	0,06	0,09	1,56	1,76
<b>Ripetibilità (RSD<sub>tot</sub> %)</b>	<b>2,62</b>	<b>0,95</b>	<b>0,39</b>	<b>1,32</b>
Precisione strumentale (media RSD %) e ripetibilità del metodo (RSD totale %) per la determinazione di Cd (II), Pb (II), Cu (II) e Se (IV) nei pomodori PSA e CSP				

<b>Tabella 4 LATTE: precisione e ripetibilità</b>	<b>Cadmio (ppb)</b>	<b>Piombo (ppb)</b>	<b>Rame (ppb)</b>	<b>Selenio (ppb)</b>
<b>Prima estrazione</b>	23,38	16,43	86,22	52,35
Media $\pm$ SD	23,38 $\pm$ 0,04	16,43 $\pm$ 0,11	86,22 $\pm$ 0,04	52,35 $\pm$ 2,38
RSD %	0,18	0,65	0,05	4,54
<b>Seconda estrazione</b>	23,23	16,69	86,18	52,67
Media $\pm$ SD	23,23 $\pm$ 0,06	16,69 $\pm$ 0,09	86,18 $\pm$ 0,04	52,67 $\pm$ 1,73
RSD %	0,24	0,55	0,04	3,28
<b>Terza estrazione</b>	23,32	16,68	85,93	50,42
Media $\pm$ SD	23,32 $\pm$ 0,03	16,68 $\pm$ 0,04	85,93 $\pm$ 0,02	50,42 $\pm$ 0,90
RSD %	0,12	0,25	0,02	1,78
Precisione (media RSD%)	0,18	0,48	0,037	3,2
<b>Media totale SD</b>	0,04	0,08	0,03	1,67
<b>Ripetibilità (RSD<sub>tot</sub> %)</b>	<b>0,17</b>	<b>0,48</b>	<b>0,03</b>	<b>3,2</b>
Precisione strumentale (media RSD %) e ripetibilità del metodo (RSD totale %) per la determinazione di Cd (II), Pb (II), Cu (II) e Se (IV) nei latte PSA e CSP				

<b>Tabella 5 RICOTTA: precisione e ripetibilità</b>	<b>Cadmio (ppb)</b>	<b>Piombo (ppb)</b>	<b>Rame (ppm)</b>	<b>Selenio (ppb)</b>
<b>Prima estrazione</b>	19,78	98,28	1,82	45,79
Media $\pm$ SD	19,78 $\pm$ 0,04	98,28 $\pm$ 0,04	1,82 $\pm$ 0,03	45,79 $\pm$ 0,15
RSD %	0,18	0,04	1,64	0,33
<b>Seconda estrazione</b>	19,58	98,23	1,73	52,18
Media $\pm$ SD	19,58 $\pm$ 0,05	98,23 $\pm$ 0,04	1,73 $\pm$ 0,04	52,18 $\pm$ 0,11
RSD %	0,25	0,04	2,31	0,21
<b>Terza estrazione</b>	19,65	97,94	1,67	52,16
Media $\pm$ SD	19,65 $\pm$ 0,01	97,94 $\pm$ 0,06	1,67 $\pm$ 0,03	52,16 $\pm$ 0,07
RSD %	0,07	0,06	1,79	0,13
Precisione (media RSD%)	0,17	0,05	1,91	0,22
<b>Media totale SD</b>	0,03	0,05	0,03	0,11
<b>Ripetibilità (RSD<sub>tot</sub> %)</b>	<b>0,15</b>	<b>0,05</b>	<b>1,72</b>	<b>0,22</b>
Precisione strumentale (media RSD %) e ripetibilità del metodo (RSD totale %) per la determinazione di Cd (II), Pb (II), Cu (II) e Se (IV) nei ricotta PSA e CSP				

**Tabella 6.** Test di recupero sui carciofi. Ogni risultato è la media di tre analisi condotte sullo stesso campione.

	[M]	Aggiunto	Aspettato	Trovato	Recupero %
Cd ( $\mu\text{g Kg}^{-1}$ )	44.76	10.0	54.76	50.23 $\pm$ 0.11	91.70
	44.76	50.0	94.76	90.32 $\pm$ 0.24	95.30
	44.76	100.0	144.76	140.60 $\pm$ 0.21	97.13
Pb ( $\mu\text{g Kg}^{-1}$ )	96.54	10.0	106.54	100.60 $\pm$ 0.49	94.40
	96.54	50.0	146.54	139.60 $\pm$ 0.30	95.30
	96.54	100.0	196.54	190.70 $\pm$ 0.40	97.00
Cu ( $\text{mg Kg}^{-1}$ )	5.60	0.3	5.90	5.81 $\pm$ 0.23	98.47
	5.60	0.8	6.40	6.20 $\pm$ 0.30	96.87
	5.60	1.5	7.10	6.90 $\pm$ 0.21	97.18
Se ( $\mu\text{g Kg}^{-1}$ )	0.96	10.0	10.96	10.23 $\pm$ 0.62	93.30
	0.96	50.0	50.96	47.28 $\pm$ 1.05	92.78
	0.96	100.0	100.96	98.35 $\pm$ 0.35	97.41

**Tabella 7.** Test di recupero sui pomodori. Ogni risultato è la media di tre analisi condotte sullo stesso campione.

	[M]	Aggiunto	Aspettato	Trovato	Recupero %
Cd ( $\mu\text{g Kg}^{-1}$ )	2.29	10.0	12.29	11.40 $\pm$ 0.14	92.76
	2.29	50.0	52.29	49.89 $\pm$ 0.98	95.41
	2.29	100.0	102.29	100.50 $\pm$ 0.14	98.25
Pb ( $\mu\text{g Kg}^{-1}$ )	9.48	10.0	19.48	17.23 $\pm$ 0.23	88.45
	9.48	50.0	59.48	57.02 $\pm$ 0.81	95.86
	9.48	100.0	109.48	100.62 $\pm$ 0.20	91.90
Cu ( $\text{mg Kg}^{-1}$ )	0.40	0.3	0.70	0.68 $\pm$ 0.23	97.14
	0.40	0.8	1.20	1.18 $\pm$ 0.18	98.33
	0.40	1.5	1.90	1.85 $\pm$ 0.38	97.37
Se ( $\mu\text{g Kg}^{-1}$ )	133.40	10.0	143.40	139.67 $\pm$ 1.16	97.39
	133.40	50.0	183.40	178.95 $\pm$ 0.51	97.57
	133.40	100.0	233.40	228.60 $\pm$ 0.61	97.94

**Tabella 8.** Test di recupero sulla ricotta. Ogni risultato è la media di tre analisi condotte sullo stesso campione.

	[M]	Aggiunto	Aspettato	Trovato	Recupero %
Cd ( $\mu\text{g Kg}^{-1}$ )	19.67	10.0	29.67	27.64 $\pm$ 0.41	93.16
	19.67	50.0	69.67	65.73 $\pm$ 0.55	94.34
	19.67	100.0	119.67	117.15 $\pm$ 0.24	97.89
Pb ( $\mu\text{g Kg}^{-1}$ )	98.15	10.0	108.15	107.05 $\pm$ 0.57	98.98
	98.15	50.0	148.15	143.89 $\pm$ 0.76	97.12
	98.15	100.0	198.15	190.98 $\pm$ 2.01	96.38
Cu ( $\text{mg Kg}^{-1}$ )	1.74	0.3	2.04	1.99 $\pm$ 0.38	97.55
	1.74	0.8	2.54	2.48 $\pm$ 0.24	97.63
	1.74	1.5	3.24	3.18 $\pm$ 0.31	98.14
Se ( $\mu\text{g Kg}^{-1}$ )	50.04	10.0	60.04	55.35 $\pm$ 2.09	92.18
	50.04	50.0	100.04	98.24 $\pm$ 0.65	98.20
	50.04	100.0	150.04	145.67 $\pm$ 1.54	97.09

**Tabella 9.** Test di recupero sul latte. Ogni risultato è la media di tre analisi condotte sullo stesso campione.

	[M]	Aggiunto	Aspettato	Trovato	Recupero %
Cd ( $\mu\text{g Kg}^{-1}$ )	17.73	10.0	27.73	26.70 $\pm$ 0.85	96.28
	17.73	50.0	67.73	62.54 $\pm$ 1.41	92.34
	17.73	100.0	117.73	113.85 $\pm$ 0.76	96.70
Pb ( $\mu\text{g Kg}^{-1}$ )	187.94	10.0	197.94	190.56 $\pm$ 1.37	96.27
	187.94	50.0	237.94	232.48 $\pm$ 1.53	97.71
	187.94	100.0	287.94	283.69 $\pm$ 0.98	98.52
Cu ( $\text{mg Kg}^{-1}$ )	0.72	0.3	1.02	0.99 $\pm$ 0.10	97.06
	0.72	0.8	1.52	1.49 $\pm$ 0.27	98.02
	0.72	1.5	2.22	2.20 $\pm$ 0.14	99.10
Se ( $\mu\text{g Kg}^{-1}$ )	69.28	10.0	79.28	78.06 $\pm$ 0.24	98.46
	69.28	50.0	119.28	115.30 $\pm$ 1.41	96.66
	69.28	100.0	169.28	160.12 $\pm$ 2.56	94.59

## TABELLE RISULTATI ANALISI

Tabella 12 Risultati analisi: POMODORI							
Campione POMODORI	Cadmio (ppb)	Piombo (ppb)	Rame (ppb)	Selenio (ppb)	Area prelievo	Ricaduta fumi	Irrigaz. falda
Pomodoro 7	42	263,27	1.454,27	245,22	Est	Si	Si
Pomodoro 8	23,30	166,82	2.023,80	171,79	Est	Si	Si
Pomodoro 9	30,69	259,73	2.428,24	130,21	Est	Si	Si
Pomodoro 10	24,25	44,31	1.826,56	44,46	Est	Si	Si
<b>Media</b>	<b>28,97</b>	<b>183,53</b>	<b>1936,97</b>	<b>147,92</b>	<b>Est</b>	<b>Si</b>	<b>Si</b>
Pomodoro 11	37,15	165,25	1314,91	19,22	Random		
Pomodoro 12	2,29	9,48	404,68	133,40	BIO	SI	SI

Tabella 10 Risultati analisi: ACQUE						
Campione acqua	Cadmio (ppb)	Piombo (ppb)	Rame (ppb)	Selenio (ppb)	Area prelievo	
Acqua 1	3,04	1,76	9,06	74,39	BIANCO	
Acqua 2	1,12	0,37	86,58	6,08	Nord	
Acqua 3	1,23	11,61	12,91	n.d	Nord	
Acqua 4	1,38	2,61	2,74	n.d	Dissalatore	
Falda 5	17,52	54,05	66,61	42,36	Est	
Acqua piovana 6	20,5	27,53	11,88	n.d.	Est	

**Tabella 11 Risultati analisi: CARCIOFI**

Campione CARCIOFO	Cadmio (ppb)	Piombo (ppb)	Rame (ppb)	Selenio (ppb)	Area prelievo	Ricaduta fumi	Distanza dal sito
Carciofo 13	226,22	202,71	1374,88	43,73	nord	SI	2 km
Carciofo 14	27,99	104,55	4180,76	99,39	nord	SI	5 km
Carciofo 15	144,41	211,91	5.717,31	2.803,68	nord	SI	20 km
<b>MEDIA</b>	<b>127,10</b>	<b>153,63</b>	<b>2.777,82</b>	<b>71,56</b>	<b>nord</b>	<b>SI</b>	<b>2-20 km</b>
Carciofo 16	12,91	28,52	1684,30	91,47	nord-est	SI	5 km
Carciofo 17	13,79	133,29	6290,35	25,45	nord-est	SI	5 km
Carciofo 18	29,53	6,34	1727,07	7,35	nord-est	SI	7 km
<b>MEDIA</b>	<b>18,74</b>	<b>56,05</b>	<b>3.233,91</b>	<b>41,42</b>	<b>nord est</b>	<b>Sez. I</b>	<b>5-7 km</b>
Carciofo 19	44,76	96,54	5.602,76	961,51	est	SI	25 km
Carciofo 20	9,12	56,10	1.586,29	405,27	ovest	No	20 km
Carciofo 21	24,94	34,75	3.560,00	10,04	nord-ovest (BIANCO)	No	20 km

**Tabella A :tenore di Selenio negli alimenti**

Cereali e Derivati	Quantità
Mais	155
Riso parboiled crudo	14
Riso brillato crudo	100
Crusca di frumento	43
Frumento duro	38
Pasta di semola cruda	27
Farina di frumento duro	23
<b>2- Legumi</b>	
Fagioli – Borlotti secchi crudi	160
Lenticchie secche crude	105
Fagioli – Borlotti in scatola, scolati o secchi,	60
Lenticchie in scatola, scolate o secche, cotte	40
Ceci secchi crudi	20
Fagioli, cotti	14
Ceci in scatola, scolati o secchi	10
<b>3 – Verdure e Ortaggi</b>	
Funghi coltivati prataioli crudi	75
Sedano, crudo o cotto	30
<b>Pomodori maturi</b>	<b>23</b>
Carote, crude o cotte Spinaci, crudi o cotti, Patate novelle crude o cotte	10
Finocchi crudi o cotti in forno a microonde senza aggiunta di acqua e di sale)	10
Bieta, cruda o cotta ,Cavolfiore, crudo o cotto, Cavolo broccolo verde ramoso, crudo o cotto, Patate, crude o cotte	tracce
<b>4- Frutta</b>	
Anacardi	120
Pistacchi	80
Noci pecan	60
Noci, secche	31
Nocciole, secche	20
Mandorle dolci, secche	15
<b>5 – Latte, yogurt, formaggi</b>	
Yogurt da latte, intero	20
<b>Latte di capra</b>	<b>19</b>
Latte di vacca UHT o pastorizzato, parzialmente scremato, intero	16
Provolone	131
Parmigiano/Grana	120
Caciotta mista	77
Gorgonzola	73
Pecorino	63
Ricotta di vacca	39
Mozzarella di vacca	25
<b>6 – Uova</b>	
Uova di gallina, tuorlo	96
Uova di gallina, intero	58
Uova di gallina, albume	32
<b>7 – Oli</b>	
Oli vegetali (oliva, oliva extravergine, soia, mais, girasole, arachide ecc.)	tracce

**Tabella 13 Risultati analisi: LATTE e RICOTTA OVINA**

Campione	Cadmio (ppb)	Piombo (ppb)	Rame (ppb)	Selenio (ppb)	Area prelievo	Ricaduta fumi
<b>RICOTTA</b>						
Ricotta 22	5,49	16,39	3.451,99	101,83	ovest	no
Ricotta 23	18,42	27,10	5.981,53	53,2	Est	si
Ricotta 24	53,172	250,05	1082,82	206,53	Nord	si
<b>MEDIA</b>	<b>25,69</b>	<b>97,84</b>	<b>3.505,45</b>	<b>120,52</b>		
<b>Bianco 26</b>	<b>19,69</b>	<b>98,15</b>	<b>1.740</b>	<b>50,04</b>		
<b>Campione LATTE</b>						
Latte 25	15,60	203,12	729,17	94,20	Nord	si
Latte UHT 27	23,31	16,6	86,11	51,81		