

RELAZIONE CONCLUSIVA PROGETTO "MONITORAGGIO VAL D'AGRI"

IZS-PUGLIA E BASILICATA (S.C. "CHIMICA" – FOGGIA)

Il campionamento relativo al piano di monitoraggio di contaminanti inorganici in matrici di origine vegetale e animale prelevate nella Val d'Agri è iniziato il 29/11/2012 e terminato il 14/05/2013, nei comuni di Viggiano, Grumento Nova, Corleto Perticara e Chiaromonte (solo per i 2 campioni di cinghiali). L'attività analitica ha visto impegnato il laboratorio per i primi 8 mesi del 2013.

Nella seguente Tabella sono riportati i campioni prelevati, divisi per tipologia. Ad essi vanno aggiunti 1 campione di coniglio (con organi) e 1 campione di colombo (con organi), non discussi nelle seguenti considerazioni a causa del limitato numero e della mancanza di dati tossicologici di riferimento. Come appare chiaro dalla tabella, la maggior parte del campionamento si è concentrato su organi (polmone fegato e rene) di specie animali: 16 bovini, 11 ovini, 3 bufali e 2 cinghiali. Nell'allegato A sono riportati tutti i dettagli relativi al campionamento: data, identificativo, luogo di prelievo con coordinate geografiche e descrizione del campione.

Tipologia Campioni	Numero Campioni	Note
Latte di massa	5	4 bovini e 1 ovino
Derivati del latte	1	Ricotta
Uova	1	
Miele	2	
Vegetali di varia tipologia	31	
Lombrichi	1	
Organi di Bovino	16	Fegato, Rene, Polmone
Organi di Ovino	11	Fegato, Rene, Polmone
Organi di Bufalo	3	Fegato, Rene, Polmone
Organi di Cinghiale	2	Fegato, Rene, Polmone, Milza, Cuore

Ove il tipo di matrice e le condizioni del campione lo hanno reso possibile, si è proceduto a sezionare i vari organi animali allo scopo di differenziare i livelli di concentrazione degli analiti nei diversi sub-comparti dei tessuti in esame: ad esempio rene corticale e midollare, lobo polmonare caudale o craniale.



[Handwritten signature]

In totale sono stati processati 199 campioni, ognuno dei quali analizzato in doppio. Gli analiti presi in considerazione sono sia i contaminanti (Pb, Cd, Hg, U, As, Sr, Cr, Sn, V, Ni, Mo, Co e Al) che gli oligoelementi (Se, Cu, Zn, Ca, Mn e Fe), per un totale di 19 elementi. È stato adoperato un metodo analitico accreditato presso il laboratorio dal 2010, opportunamente modificato allo scopo di includere in un'unica corsa analitica un così elevato numero di elementi. Il metodo analitico, basato su una mineralizzazione acida in microonde e successiva determinazione strumentale mediante spettrometria di massa al plasma induttivamente accoppiato (ICP-MS), è descritto di seguito.

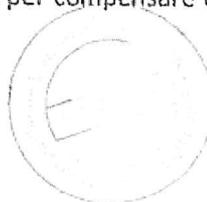
a) Preparazione

Per garantire la rappresentatività dell'aliquota da sottoporre ad analisi (circa 1,0 g), i vari campioni, riportati a temperatura ambiente, sono stati omogeneizzati mediante mixer a lame rotanti. Una volta omogeneizzato, ciascun campione è stato mineralizzato con forno a microonde (mod. ETHOS-ONE della Milestone s.r.l., Sorisole, Bergamo). La procedura è consistita nel pesare una massa di circa 1.0 g di campione direttamente nei contenitori del microonde, detti comunemente vessel, utilizzando una bilancia analitica con precisione di 0,01 mg. All'interno di ogni contenitore sono stati aggiunti 6 ml di acido nitrico (68 % v/v) e 2 ml di perossido di idrogeno 120 volumi. Tutti i reagenti utilizzati sono di grado Ultrapuro. Il processo di mineralizzazione viene controllato per mezzo di una sonda di temperatura inserita all'interno di un contenitore. Il programma utilizzato per la mineralizzazione è il seguente: fino a 120°C in 15 min e a T costante per 10 min; fino a 190°C in 15 min e T costante per 20 min; infine lo step di raffreddamento (30 min) per raggiungere la temperatura ambiente. Al termine della mineralizzazione, la risultante soluzione idrolizzata viene trasferita in contenitori in polipropilene e diluita fino a 50 mL con acqua ultrapura per la successiva determinazione mediante ICP/MS.

b) Analisi strumentale mediante ICP-MS

Per questo lavoro è stato utilizzato l'ICP-MS Modello ELAN DRC II della Perkin Elmer, con nebulizzatore concentrico, una camera ciclonica, torcia in quarzo ed iniettore in quarzo da 2 mm. Lo spettrometro di massa di tipo quadrupolare è dotato di cella dinamica di reazione per l'abbattimento delle interferenze isobare. Tutte le operazioni (Introduzione del campione, ionizzazione e determinazione degli elementi) sono gestite e tenute sotto controllo dal computer del sistema.

La taratura dello strumento è stata effettuata mediante la costruzione di una curva di taratura a 5 punti (compreso il bianco), con intervalli di concentrazione specifici per ciascun analita, in modo da analizzare in una unica corsa analitica sia i metalli pesanti presenti in ultratracce che gli oligoelementi che hanno notoriamente livelli di concentrazione molto più elevati. Tali standard di taratura sono stati preparati mediante opportune diluizioni a partire da standard mono-elemento da 1000 mg/l. Il Bismuto e il Rodio, aggiunti on-line, sono stati utilizzati come standard interni allo scopo di tenere sotto controllo eventuali derive del segnale e per compensare eventuali variazioni nella composizione dei campioni (effetto matrice).



RISULTATI

Nell' **allegato B** sono riportati i risultati analitici di tutti i campioni, sia di origine vegetale che animale. Si precisa che le unità di misura sono in ng/g di peso fresco per tutti gli analiti tranne che per rame, zinco, calcio, manganese, ferro e alluminio, riportati, invece, in mg/kg di peso fresco. Sono inoltre specificati i limiti di quantificazione del metodo e l'incertezza estesa ($n=2$, $k=2$, $p=0.95$) per ciascun analita.

Vegetali

Dall'analisi delle matrici vegetali, seppur appartenenti a classi così diversificate (frutta, erba, olio, ghiande, funghi, licheni, etc...), è emerso un livello di contaminazione da metalli pesanti (piombo, cadmio, mercurio, arsenico e cromo) abbastanza basso. Infatti, non si è registrata nessuna "non conformità" per quanto concerne il piombo e il cadmio (unici 2 contaminanti regolamentati dal Reg. CE 1881/2006 e s.m.i.). Da segnalare, tuttavia, il campione di licheni, notoriamente un buon indicatore dello stato di contaminazione ambientale grazie alle sue capacità di bio-accumulazione, nel quale sono stati riscontrati livelli di piombo, arsenico, cobalto, vanadio e cromo sensibilmente più elevati rispetto agli altri tipi di vegetali. Inoltre, anche nel campione di lombrichi sono state riscontrate concentrazioni di piombo, cadmio, arsenico e cobalto alquanto elevate. Ciò è sicuramente da attribuire alla tipologia del campione, in quanto a diretto contatto con il terreno dove i livelli di questi contaminanti possono raggiungere valori molto elevati.

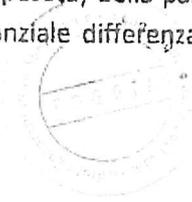
Latte

Nei 5 campioni di latte e nel campione di ricotta di latte ovino non è emerso alcun problema di contaminazione: infatti, i metalli pesanti più tossici come il mercurio e il cadmio sono risultati sempre sotto il limite di quantificazione (LOQ) del metodo; il piombo, unico elemento ad essere regolamentato in questa matrice (Reg. CE 1881/2006) non ha mai superato il limite previsto, pari a 0,020 mg/kg di peso fresco.

Organi animali

La maggior parte dei campioni esaminati nel presente monitoraggio rientra in questa categoria: in particolare, sono stati campionati, presso il Macello "Barbella" di Tramutola, polmoni, fegato e reni di esemplari bovini, bufalini ed ovini, i cui dettagli anagrafici sono riportati in **allegato A**.

Negli organi bovini sono stati rilevati livelli di piombo abbastanza contenuti; infatti, non è stata registrata nessuna "non conformità" (Limite di legge pari a 0,50 mg/kg, secondo il Reg. CE 1881/2006). Per quanto riguarda il cadmio, pur non avendo riscontrato campioni con valori oltre i limiti di legge (0,50 mg/kg per il fegato e 1,0 mg/kg per il rene), è da sottolineare, tuttavia, una certa contaminazione a danno dei reni, soprattutto negli animali di età più avanzata: infatti, in diversi casi il valore riscontrato nella parte corticale del rene si è avvicinato al limite di legge. Da precisare, però, che mediando le concentrazioni (media pesata) della parte midollare e corticale, tali valori al limite si abbassano sensibilmente. La sostanziale differenza dei 2 sub-tessuti (rene



[Handwritten signature]

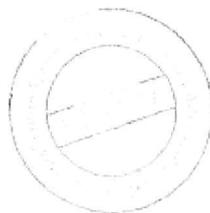
midollare e rene corticale) nell'accumulare cadmio è da ricondurre probabilmente alla loro diversa funzione fisiologica, con caratteristiche metaboliche diverse. Nei campioni di polmone i livelli di piombo e cadmio sono molto bassi, senza una differenza sostanziale nei diversi comparti polmonari. Infine, anche nei campioni di fegato, notoriamente un organo dalla notevole capacità metabolica, non sono emersi particolari livelli di contaminazione.

Per quanto riguarda gli organi di ovini valgono generalmente le stesse considerazioni: i valori di piombo sono sempre al di sotto dei limiti di legge, con tenori medi decisamente bassi, del tutto confrontabili con campioni simili provenienti da aree geografiche lontane da potenziali fonti di contaminazione. La situazione si presenta leggermente diversa per quanto concerne il cadmio: infatti, sugli 11 esemplari ovini è stata riscontrata una "non conformità": un campione di rene ovino con tenore di cadmio pari a 2,3 mg/kg, pertanto oltre il limite di legge fissato a 1,0 mg/kg. Si tratta di un esemplare in età molto avanzata (10 anni) proveniente dal comune di Grumento Nova. Tale livello elevato di cadmio potrebbe essere dovuto proprio all'età dell'animale, oltre che a fattori di tipo ambientale. In un altro campione di rene ovino (11 anni, Grumento Nova) è stato registrato un livello di cadmio pari a 2,3 mg/kg, ma relativamente alla sola parte corticale, tanto da non superare il limite considerando l'intero organo. Infine, occorre sottolineare che nei reni ovini la differenziazione rene corticale/rene midollare sembra più marcata rispetto alla specie bovina.

Considerazioni sugli organi di cinghiale sono difficili da formulare a causa del limitato numero di esemplari analizzati (2) e a causa della limitata casistica riguardo ai dati di contaminazione in tali animali. Appare curioso, tuttavia, il comportamento totalmente differente dei reni, in quanto, limitatamente all'accumulo di cadmio, la parte midollare sembra avere una propensione al bioaccumulo maggiore rispetto alla parte corticale.

In conclusione, seppur nella limitazione di un campionamento che non ha incluso nessuna zona di prelievo lontana da potenziali fonti di contaminazione e nonostante il numero di campioni non sia stato sufficientemente elevato tale da garantire una buona rappresentatività statistica, i livelli di contaminazione dei metalli pesanti più tossici per i quali esiste una regolamentazione europea, sono abbastanza bassi, confrontabili con i dati di matrici simili provenienti da aree geografiche non contaminate. Infine, anche per i metalli per i quali non esiste un limite di legge (ad es. arsenico, cromo, uranio) i valori registrati sembrano rientrare nei livelli propri del fondo ambientale.

A conclusione del presente lavoro di monitoraggio è stato prodotto un articolo scientifico in procinto di essere sottoposto a rivista internazionale specialistica del settore (contaminazione ambientale e monitoraggio). Tale lavoro si basa sull'analisi statistica dei dati di concentrazione di tutti gli elementi in traccia, utilizzando gli strumenti dell'analisi multivariata. Sono state prese in considerazione le matrici di origine animale, in particolare della specie bovina ed ovina, in quanto campionate in maggior numero. Non sono emerse differenze significative riguardo le tre aree di campionamento (Viggiano, Grumento Nova e Corleto Perticara). Inoltre i livelli di concentrazione medi della maggior parte dei contaminanti suggeriscono un basso livello di contaminazione delle aree in esame, con conseguente limitato rischio per l'esposizione a metalli tossici in traccia da parte della popolazione.



Da menzionare, inoltre, un'altra evidenza scientifica: alcuni elementi in traccia, come Mn, Co, Mo, Zn, Cu e Pb mostrano un grado di accumulo più marcato nel fegato; invece, altri elementi, tra cui soprattutto il Cd, prediligono il rene come organo bersaglio. Infine si è visto che l'Al si accumula prevalentemente nel polmone.

Infine, è emersa una differenza sostanziale tra le due specie animali coinvolte: nei campioni di organi ovini 10 elementi hanno mostrato differenze significative tra le tre aree di campionamento, a dimostrazione che i livelli di contaminazione nella specie ovina correlano maggiormente con le aree geografiche in cui risiede l'allevamento. Pertanto, gli organi ovini possono essere adoperati come bioindicatori per il monitoraggio della contaminazione causata da specifici elementi tossici in aree esposte a determinati problemi di inquinamento.

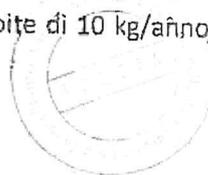
RADIOCONTAMINANTI

La radiocontaminazione dei campioni soggetti ad analisi è stata condotta con uno spettrometro gamma ORTEC modello GEM70P2 con una efficienza relativa del 70%. La procedura di taratura in energia è stata effettuata, all'occorrenza, tramite una sorgente puntiforme di Europio-152 da 34kBq, mentre le tarature in efficienza sono state condotte per mezzo di soluzioni acquose multigamma in geometria Marinelli da 1000cc e 500cc.

La lettura dei campioni è stata preceduta dalla fase di preparativa degli stessi, consistente nel taglio di ogni singolo campione in piccoli pezzi e nella successiva loro omogenizzazione in mixer. La lettura in spettrometria gamma diretta è stata quindi condotta inserendo il campione omogenizzato nel beaker di Marinelli di volume appropriato. Le librerie utilizzate dal software ORTEC GammaVision (che ha proceduto di volta in volta ad identificare i picchi fotoelettrici ed a valutarne l'attività specifica) contenevano le energie di emissione dei principali radionuclidi gamma emettitori naturali ed artificiali.

I risultati delle misurazioni hanno evidenziato che la maggioranza dei campioni, indipendentemente dalla loro natura (carni, vegetali, ecc.) evidenziavano la sola presenza di radionuclidi naturali (isotopi del piombo e del bismuto, facenti parte della catena di decadimento dell'uranio), i cui rapporti isotopici sono risultati compatibili con quelli riportati in letteratura. Ciononostante i livelli di radioattività naturale non destano preoccupazione a livello sanitario, anche a seguito della loro assunzione.

Nondimeno, alcuni campioni di licheni, funghi e sul campione di lombrico è stata rilevata la presenza del radiocontaminante Cesio-137 di origine artificiale (si tratta di un residuo della contaminazione a seguito dell'incidente di Chernobyl), quantificabile mediamente in 12 Bq/kg. Ad ogni modo, è nota la tendenza di licheni e funghi ad accumulare cesio e per questo sono usati come bioindicatori della radiocontaminazione superficiale. Tuttavia, anche a seguito della loro eventuale ingestione, assumendo un consumo pro capite di 10 kg/anno da parte di un adulto, la



dose assorbita dall'organismo non eccederebbe i limiti legali stabiliti, attestandosi attorno al $\mu\text{Sv}/\text{anno}$.

In tutti gli altri casi i campioni in esame, indipendentemente dalla loro natura, hanno mostrato valori di contaminazione da cesio e da altri radionuclidi artificiali inferiori alla minima attività rivelabile, individuata in 0,1 Bq/kg prima dell'inizio della campagna di letture.

Particolare attenzione va posta sul risultato relativo ai campioni di fegato e di interiora dei cinghiali, che sono noti accumulatori di cesio. Il non aver trovato livelli di radiocontaminazione rivelabili è una evidente indicazione della non contaminazione dell'ambiente rurale.

Il Dirigente delle Strutture Semplici
"CRN-Radioattività" e "Metalli Pesanti e Mangimi"
(Dott. A. Eugenio Chiaravalle)

