



Azienda U.S.L. n. 9
Dipartimento della Prevenzione
Zona 1 "Colline Metallifere"



Dipartimento ARPAT
Grosseto

**Monitoraggio
su matrici organiche
in territori vicini
ad inceneritori
e/o impianti di
termovalorizzazione
di rifiuti**



Università
degli Studi
di Siena
www.unisi.it

Centro
per lo studio
dei Sistemi
Complessi
csc.unisi.it



via T. Pendola, 37 - 53100 Siena - tel. +39 0577 233547 fax. +39 0577 233548 - sysadmin@csc.unisi.it

Con la collaborazione
"Istituto Superiore di Sanità"



Provincia di Grosseto



FONDAZIONE
MONTE DEI PASCHI
DI SIENA

INDICE

Premessa	pag. 03
Articolazione ed azioni	pag. 04
Prima e seconda fase (studio dispersione atmosferica)	pag. 06
Terza fase (individuazione allevamenti e prelievi)	pag. 17
Quarta fase (individuazione aree e prelievi ematici)	pag. 20
Risultati e commenti – metalli pesanti	pag. 22
Risultati e commenti – PCDD, PCDF, PCB	pag. 27
Allegato 1 “biotossicologia elementi analizzati”	pag. 40
Allegato 2 “questionario”	pag. 55
Allegato 3 “informativa privacy”	pag. 60
Allegato 4 “bibliografia”	pag. 63
Allegato 5 “personale coinvolto”	pag. 64

PREMESSA

Il Rapporto di Greenpeace dal titolo "***Diossine e metalli nel latte vaccino in prossimità di impianti di incenerimento***" determinò nel Consiglio Provinciale di Grosseto comprensibili preoccupazioni per la salute dei cittadini, stimolando una riflessione sulla qualità e sulla sostenibilità dello sviluppo del territorio.

Infatti, il Consiglio Provinciale di Grosseto nella seduta del 5 novembre 2002 approvò una mozione con la quale si impegnava a sollecitare il Ministero per l'Ambiente, l'ARPAT, i Comuni e l'Azienda U.S.L. ad attivare delle indagini sul territorio delle Colline Metallifere volte a valutare le concentrazioni nel latte vaccino ed in fluidi organici umani dei composti rilasciati dall'inceneritore di Valpiana e dal cogeneratore di Scarlino.

A partire, quindi, dalla sensibilità del Consiglio Provinciale di Grosseto, fu proposta la presente indagine per determinare il livello di concentrazione di diossine, PCB e metalli pesanti nel latte di origine animale, prelevato in allevamenti ubicati nei dintorni degli impianti di Valpiana e di Scarlino, estendendo le indagini a campioni di sangue da prelevare a soggetti volontari che vivevano nei comuni del comprensorio.

Follonica 22 febbraio 2008

ARTICOLAZIONE ED AZIONI

Il progetto, pertanto, si è articolato in più fasi ove i soggetti attuatori hanno approfondito gli specifici compiti assegnati condividendo i risultati e lo stato di avanzamento dei lavori in apposite riunioni di coordinamento.

Nel dettaglio le fasi hanno avuto il seguente sviluppo:

A) prima fase - definizione, da parte del Centro per lo Studio dei Sistemi Complessi dell'Università degli Studi di Siena, delle caratteristiche degli impianti tecnologici, con particolare attenzione ai materiali trattati ed alla tecnologia del trattamento. Tale fase è stata propedeutica alla definizione dei bilanci ambientali degli impianti analizzati in condizioni nominali ed in quelle sia di gestione ordinaria che straordinaria. Inoltre, in collaborazione con ARPAT, è stata verificata l'esistenza di altre sorgenti di emissioni significative eventualmente presenti nell'area in studio.

B) Seconda fase - definizione delle aree sottoposte a maggiore carico ambientale in base alla predisposizione di adeguati modelli matematici rappresentativi delle condizioni di impatto in atmosfera dei sistemi antropici presi in esame, elaborati all'interno di modelli numerici di simulazione della diffusione atmosferica predisposti ed elaborati dal Centro per lo Studio dei Sistemi Complessi dell'Università degli Studi di Siena. La predisposizione dei modelli di simulazione dei fenomeni diffusionali e di cumulata degli impatti al suolo, per gli inquinanti presi in considerazione, si è basato sulla ricostruzione preliminare del campo meteorologico di riferimento per il periodo rappresentativo di indagine prescelto.

C) Terza fase – individuazione di:

- 3 allevamenti ovini/bovini entro il raggio di 3 km. dal cogeneratore del Casone Scarlino,
- 3 allevamenti ovini/bovini entro il raggio di 3 km. dall'inceneritore di Valpiana Massa M/ma,
- 2 allevamenti ovini/bovini in zone non interessate dalle ricadute degli impianti oggetto dell'indagine.

In tali allevamenti sono stati effettuati i prelievi di latte e mangimi.

D) Quarta fase – suddivisione del comprensorio in aree distinte sulla base delle distanze dagli impianti oggetto dell'indagine, ricerca dei volontari, prelievo del sangue e costituzione di pool omogenei per luogo di abitazione ed età. Effettuazione delle analisi nei laboratori ARPAT per la determinazione dei *metalli pesanti (cadmio, cromo totale, mercurio, piombo, vanadio e zinco - allegato 1)* e ISS per la determinazione delle *policlorodibenzodiossine (PCDD), policlorodibenzofurani (PCDF) e policlorobifenili (PCB) (allegato 1)* nel latte, nei mangimi e nel sangue umano.

E' evidente che lo studio di dispersione atmosferica degli inquinanti ha indirizzato l'individuazione delle aree sensibili a maggior ricaduta e quelle di "bianco" ove si è provveduto a localizzare gli allevamenti e campionare le matrici latte e mangimi.

Per quanto riguarda la popolazione coinvolta nello studio, si è scelto di individuarla, comunque, nei centri abitati del comprensorio (Follonica, Scarlino e Valpiana).

PRIMA - SECONDA FASE (STUDIO DI DISPERSIONE ATMOSFERICA)

Scopo della presente fase di approfondimento è quello di determinare nel territorio circostante gli impianti di incenerimento e/o termovalorizzazione di rifiuti di Valpiana Massa M/ma (inattivo dal 2000) e Casone Scarlino (attivo con alterne chiusure da fine 1997) le aree sottoposte a maggiore e a minore carico ambientale di diossine, furani e metalli pesanti.

Tale attività risulta propedeutica all'individuazione degli effetti diretti ed indiretti che può avere avuto l'esposizione prolungata nel tempo alle ricadute dei microinquinanti.

Tale fase di studio ha, quindi, la finalità dell'individuazione degli areali di intervento per il prelievo e la successiva analisi di campioni biologici ed ambientali caratterizzanti lo stato ambientale e sanitario.

Per effettuare tale valutazione in merito alle aree sottoposte a maggiore carico ambientale e quindi esposte in misura prioritaria all'accumulo di microinquinanti, è stato realizzato uno studio di dispersione atmosferica degli inquinanti tramite il sistema modellistico CALMET-CALPUFF [1] [2].

La scelta di tale approccio modellistico risulta appropriata sotto diversi profili caratterizzanti il tipo di studio messo a punto:

- . specificità geografica e morfologica del sito, avente palesi condizioni di orografia complessa;
- . tipologia di sorgenti considerate: sorgenti puntuali multiple;
- . intervallo spaziale e temporale di analisi, che rende necessaria l'applicazione di un modello di mesoscala;
- . tipologia di inquinanti trattati, caratterizzati da stati fisici di prevalenza degli stati particellari (in virtù di fenomeni di condensazione solida o per adsorbimento sul particolato emesso) rispetto agli stati fisici gassosi.

Rispetto agli aspetti sopraelencati, CALPUFF è un modello a puff, indicato per condizioni di orografia complessa, situazioni meteorologiche critiche come le calme di vento e domini spaziali anche di grandi dimensioni (raggi d'influenza compresi tra e 10 e i 100 km).

Il modello, inoltre, è inserito tra i *"preferred/recommended models"* indicati dall'agenzia americana per la protezione dell'ambiente (EPA, *Environmental Protection Agency*) [3] ed è anche per gli elementi richiamati tra i modelli più utilizzati e universalmente riconosciuti come supporto alla previsione e gestione dello stato della qualità dell'aria.

La base dati meteorologica e territoriale utilizzata per la realizzazione dello studio è composta da: parametri meteo a terra (temperatura, velocità e direzione del vento, pressione atmosferica, umidità relativa e radiazione netta) relativi all'anno 2002 (base oraria) delle stazioni di rilevamento di Grosseto (stazione ARPAT – Parco di Grosseto) e Torre del Sale (stazione Enel), profili verticali di vento e temperatura del modello RAMS elaborati dal LaMMA (Laboratorio di Meteorologia e Modellistica Ambientale della Regione Toscana), dati orografici del DTM 1:25000 (dettaglio a 100 m) e dati di uso del suolo del Corine Landcover della Regione Toscana.

Data la finalità del progetto (caratterizzazione del rischio per la salute umana correlato all'esposizione di diossine, furani e metalli pesanti in aree influenzate dalla presenza di emissioni di termovalorizzazione), la scelta degli inquinanti da valutare, anche in considerazione delle principali criticità ambientali antropizzanti che caratterizzano le aree indagate, è stata la seguente:

- (a) polveri fini (PM10);
- (b) metalli pesanti totali;
- (c) piombo (Pb);
- (d) cadmio (Cd);
- (e) mercurio (Hg);
- (f) zinco (Zn);
- (g) nichel (Ni);
- (h) arsenico (As);
- (i) vanadio (Vn);
- (j) diossine e furani (PCDD/F).

Le polveri fini vengono trattate dal presente studio, pur non essendo oggetto dei campionamenti finalizzati al monitoraggio delle matrici biologiche, in quanto prese a riferimento come principale veicolo di trasporto e dispersione in atmosfera delle diverse specie di microinquinanti organici ed inorganici presi in esame.

Per la stima delle aree di massima ricaduta, e per la valutazione quantitativa dei potenziali livelli di esposizione diretti e cumulati, si è provveduto alla esecuzione, con il supporto anche degli uffici provinciali ARPAT, delle seguenti azioni:

- (a) determinazione dell'area di indagine;
- (b) censimento delle sorgenti emissive significative presenti nell'area limitrofa agli impianti di termovalorizzazione o comunque rappresentabili come potenziale fonte di impatto entro l'areale di interesse;
- (c) definizione delle caratteristiche fisiche e geometriche dei punti di emissione oltre alla loro georeferenziazione come input di modello;
- (d) definizione delle condizioni di funzionamento e dei fattori di emissione delle sorgenti individuate;
- (e) caratterizzazione degli scenari di analisi.

La base dati presa a riferimento per le attività sopraindicate è stata la seguente:

- (a) autorizzazioni alle emissioni in atmosfera ai sensi del D.P.R. 203/88;
- (b) analisi delle emissioni in atmosfera commissionate dalla sezione provinciale di Grosseto dell'ARPAT;
- (c) schede di rilevazione delle sorgenti puntuali significative appartenenti all'Inventario Regionale delle Sorgenti di Emissione in aria ambiente (I.R.S.E.) del 2003 (ultimo anno disponibile di dati validati dalla Regione Toscana);
- (d) inventario nazionale dei fattori di emissione specifici per tipo di combustibile e tipologia di impianto redatto da APAT.

Il censimento delle sorgenti significative è stato realizzato attraverso l'analisi dei documenti precedentemente citati, sulla base dei quali, oltre ai termovalorizzatori di Valpiana e Casone, è stato possibile individuare altre tre sorgenti rilevanti, ovvero:

- impianto per la produzione di biossido di Titanio della ditta Huntsman Tioxide in località Casone, comune di Scarlino;
- impianto per la produzione di acido solforico della ditta Nuova Solmine in località Casone, comune di Scarlino;
- centrale elettrica Enel in località Torre del Sale, comune di Piombino.

Nell'ambito di tale fase di studio si è deciso di non tenere conto dello stato di antropizzazione determinato dalla presenza in modo articolato e diversificato delle aree produttive legate al ciclo siderurgico di Piombino, anche in ragione della minore caratteristica di diffusività, rispetto agli areali di interesse, di tali punti di emissione per effetto della tipicità fisico geometrica degli stessi.

Per la caratterizzazione dei parametri geometrici e delle condizioni di emissione dei fumi in atmosfera delle sorgenti, si è fatto riferimento alle autorizzazioni alle emissioni in atmosfera ed alle schede di rilevazione delle sorgenti puntuali dell'inventario regionale delle emissioni I.R.S.E., in cui sono riportate le condizioni di marcia a pieno regime (vedi tabella 1).

Per quanto riguarda invece le emissioni di inquinanti, si è fatto riferimento ai fattori di emissione medi orari relativi alle singole sorgenti ottenuti a partire dalle campagne di monitoraggio delle emissioni in atmosfera commissionate dalla sezione provinciale di Grosseto dell'ARPAT, dalle schede di rilevazione delle sorgenti puntuali dell'I.R.S.E. e dall'inventario nazionale APAT dei fattori di emissione specifici per tipo di combustibile e tipologia di impianto.

Per brevità si riportano in tabella 1 soltanto i fattori di emissione relativi a PM10, metalli pesanti totali, diossine e furani in termini di tossicità equivalente.

Tabella 1 – Caratteristiche geometriche, condizioni di funzionamento e fattori di emissione delle sorgenti individuate per lo studio modellistico.

Sorgenti	Portata fumi secca [Nm ³ /h]	Temp fumi [K]	Velocità fumi [m/s]	Altezza Camino [m]	Sezione Camino [m ²]	PM ₁₀ [g/s]	Metalli pesanti [g/s]	PCDD/F [gTE/s]
Inceneritore Valpiana Linea 1	11709	447,7	11,8	30	0,5	1,2*10 ⁻²	2,5*10 ⁻³	2,7*10 ⁻¹¹
Inceneritore Valpiana Linea 2	13515	437,4	14,3	30	0,5	6,0*10 ⁻³	3,5*10 ⁻³	9,1*10 ⁻¹²
Termo-valorizzatore Casone Linea 1	36872	325,9	11,0	30	1,1	4,9*10 ⁻³	1,7*10 ⁻³	1,4*10 ⁻¹⁰
Termo-valorizzatore Casone Linea 2/3	66885	325,0	7,3	30	1,1	4,6*10 ⁻³	5,6*10 ⁻³	5,6*10 ⁻¹⁰
Tioxide	45000	373,0	10,0	162	2,3	0,196		
Centrale Elettrica Linea 1	1600000	398,0	20,8	195	32,4	23,260	8,7*10 ⁻⁴	---
Centrale Elettrica Linea 2	1600000	398,0	20,8	195	32,4	8,440	1,3*10 ⁻³	---

Sulla base degli elementi conoscitivi bibliografici disponibili rispetto al processo produttivo, si è determinato come nullo il contributo della sorgente Nuova Solmine in termini di emissioni di microinquinanti in atmosfera; pertanto tale sorgente non è stata considerata per la definizione degli scenari di analisi.

Per la valutazione delle aree a massimo carico ambientale sono stati considerati due diversi scenari di analisi:

- un primo scenario (indicato in seguito come "stato pregresso"), che si riferisce al periodo di attività dell'inceneritore di Valpiana (periodo nel quale il termovalorizzatore di Casone non era ancora in funzione) e tiene conto delle emissioni relative alla presenza sul territorio dell'impianto Huntsman Tioxide, della centrale elettrica di Torre del Sale e dello stesso inceneritore di Valpiana.
- un secondo scenario (indicato in seguito come "stato attuale") che si riferisce all'attuale stato di antropizzazione dell'area d'indagine, nel quale si è simulato gli effetti dell'attività contemporanea del termovalorizzatore in località Casone, dell'impianto Huntsman Tioxide e della centrale elettrica di Torre del Sale.

Lo scopo dell'individuazione dei due scenari è quindi quello di fornire indicazioni sulle aree che rispetto a due istanti temporali diversi di concentrazione di impianti rispetto all'areale di interesse, possono aver subito gli effetti maggiori di ricaduta a terra e quindi di contaminazione ambientale rispetto alle tipologie di microinquinanti richiamati.

L'area d'indagine è stata determinata sulla base della valutazione delle aree di influenza significativa delle singole sorgenti considerate attraverso l'applicazione di modelli di screening.

Il dominio di calcolo finale definito come area di interesse o area di impatto principale è risultato essere un quadrato di 15 km x 17 km con il vertice in basso a sinistra di coordinate UTM E 6°38'00.0", N 47°48'00.0" (vedi figura 1).

All'interno di tale dominio è stata definita una griglia di recettori (30x35) con passo di 500 m.

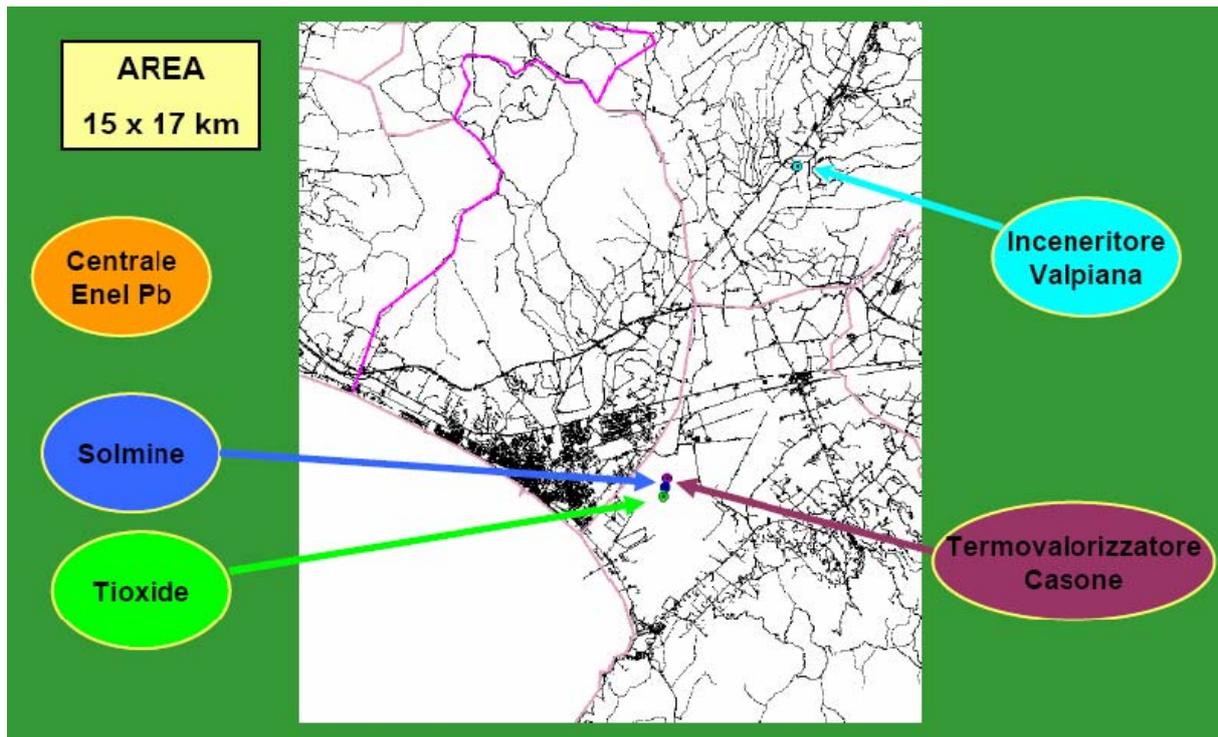


Figura 1 – Area di indagine individuata per lo studio di dispersione degli inquinanti in atmosfera

I risultati ottenuti dalle simulazioni applicando il modello di dispersione atmosferica agli scenari di analisi sopra richiamati, sono riassunti di seguito.

Rispetto all'obiettivo di individuazione delle zone a massimo carico ambientale si è ritenuto opportuno andare a ricavare i seguenti parametri di rielaborazione:

- $\frac{3}{4}$ mappe di isoconcentrazione media annuale a 3 m dal suolo valutate sulle griglie di recettori 15x17 km² (per tutti gli inquinanti considerati);
- $\frac{3}{4}$ mappe di deposizione media annuale al suolo valutate sulle griglie di recettori 15x17 km² (per tutti gli inquinanti considerati).

La prima tipologia di risultati consente di determinare le zone in cui è massimo l'impatto diretto per inalazione sull'uomo e sugli animali, mentre la seconda tipologia permette di valutare le zone di massimo accumulo di microinquinanti nel suolo e conseguentemente nei sistemi biologici connessi, ovvero di valutare le zone caratterizzate dal massimo potenziale di contaminazione degli ecosistemi residenti.

Per brevità nelle figure 2-7 si riportano i risultati relativi a:

- polveri fini (PM10);
- diossine e furani analizzati in termini di tossicità equivalente;
- metalli pesanti totali.

Tutte le mappe relative ai singoli metalli (Cd, Hg, Pb, Zn, Vn, As,...), pur essendo caratterizzati da valori diversificati, mostrano andamenti qualitativi analoghi a quelli dei metalli pesanti totali e pertanto non sono riportate.

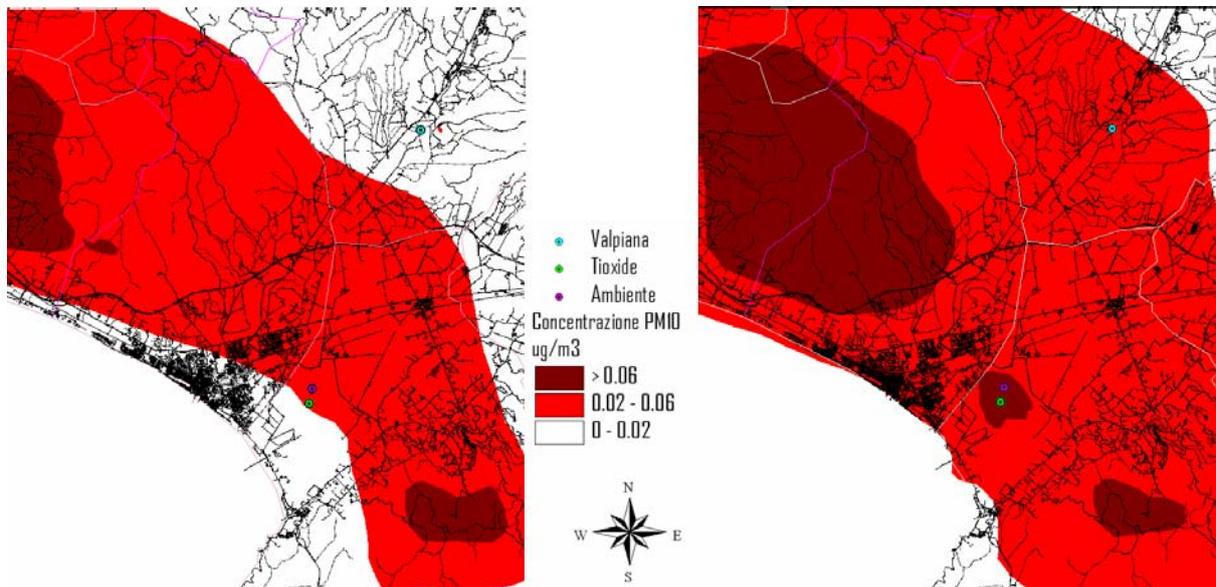


Figura 2 – Mappe di concentrazione media annuale di PM10: stato pregresso (sinistra) e stato attuale (destra).

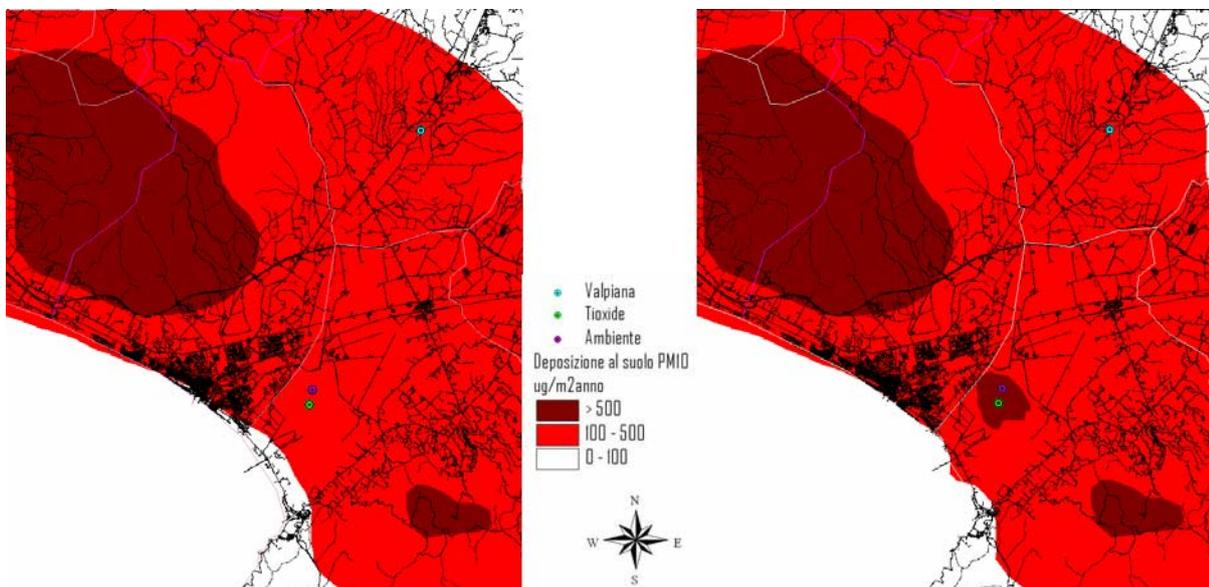


Figura 3 – Mappe di deposizione media annuale al suolo di PM10 : stato pregresso (sinistra) e stato attuale (destra).

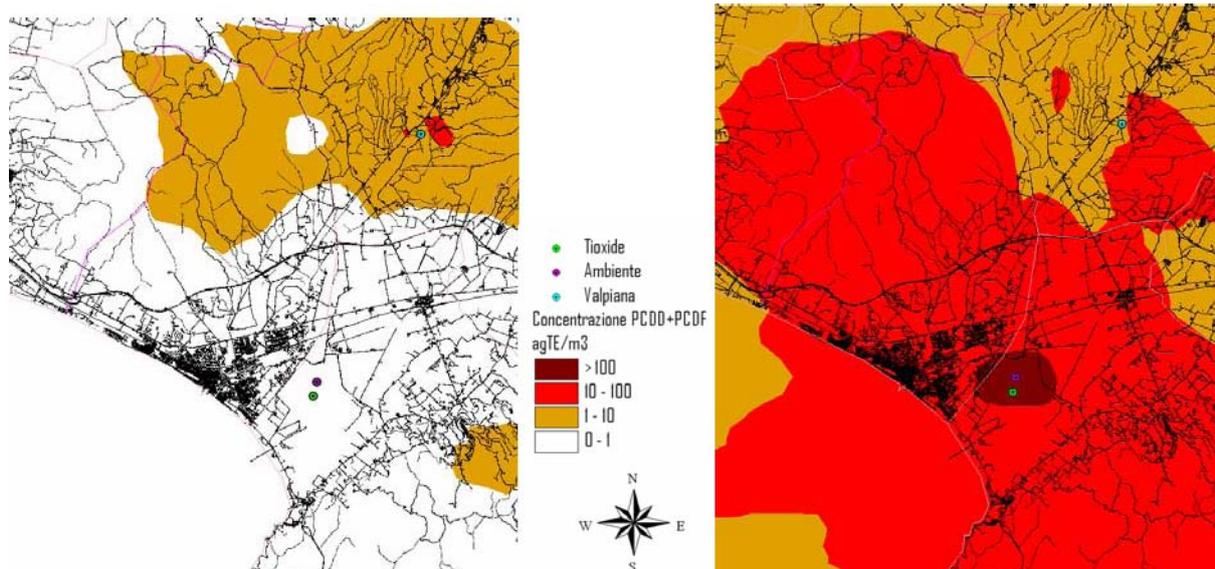


Figura 4 - Mappe di concentrazione media annuale di diossine e furani (PCDD+PCDF): stato progressivo (sinistra) e stato attuale (destra).

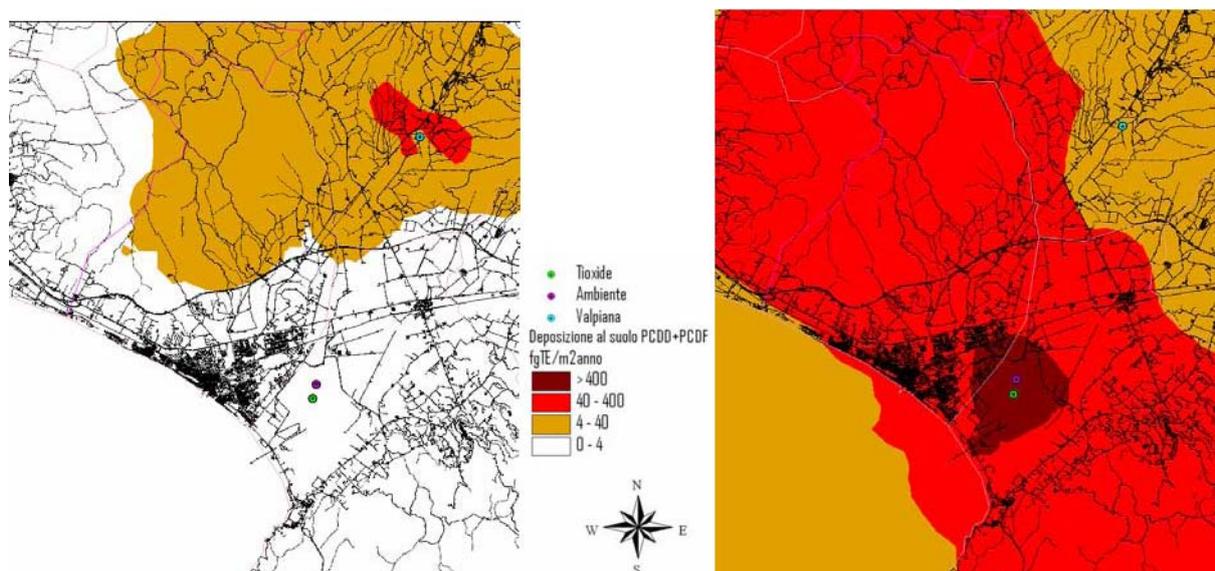


Figura 5 - Mappe di deposizione media annuale al suolo di diossine e furani (PCDD+PCDF): stato progressivo (sinistra) e stato attuale (destra).

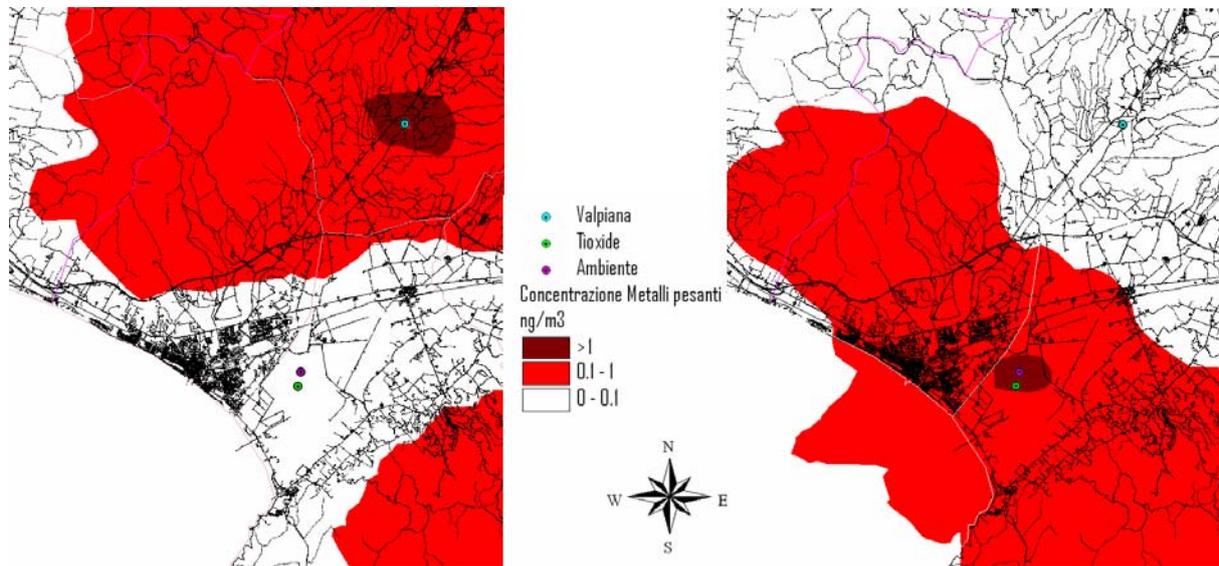


Figura 6 – Mappe di concentrazione media annuale di metalli pesanti totali: stato progressivo (sinistra) e stato attuale (destra).

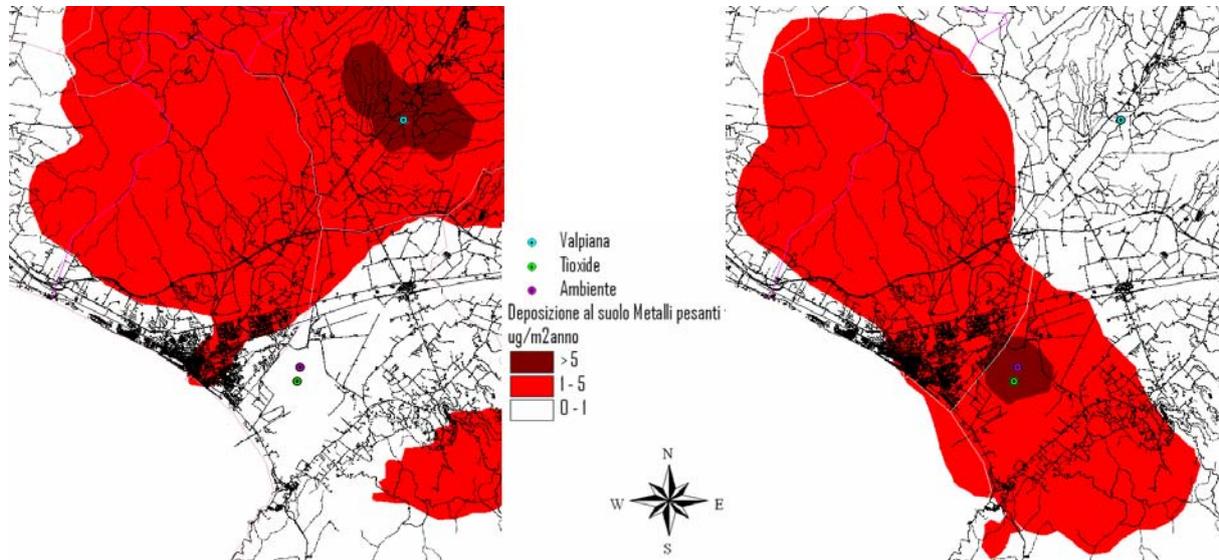


Figura 7 – Mappe di deposizione media annuale al suolo di metalli pesanti totali: stato progressivo (sinistra) e stato attuale (destra).

Dalle simulazioni previsionali effettuate è possibile apprezzare una serie di elementi che sono di seguito riassunti per punti:

- per quanto riguarda metalli pesanti e diossine le zone a massimo carico ambientale risultano essere, sia per lo scenario passato che per lo scenario attuale, le aree in prossimità dei termovalorizzatori (zone entro un raggio di 1-2 km dal camino); in particolare per lo stato pregresso i massimi carichi si riscontrano nell'area meridionale del comune di Massa Marittima e lungo la via Sarzanese, mentre per lo scenario attuale sono localizzabili lungo tutta la fascia costiera che si addentra nell'interno fino a Scarlino Scalo.

- Le zone meno caricate ambientalmente, invece, risultano essere per lo scenario passato, Follonica, Scarlino Scalo e Bagno di Gavorrano, mentre per lo scenario attuale, Valpiana e Bagno di Gavorrano.

- Le zone a massimo e minimo carico ambientale risultano essere analoghe per metalli pesanti e diossine, mentre diversa è la situazione per le polveri fini.

Infatti, il contributo della centrale elettrica di Torre del Sale, per quest'ultimo inquinante, risulta essere predominante rispetto a quello degli impianti di termovalorizzazione considerati, che contribuiscono solo marginalmente ad incrementare i valori di concentrazione e deposizione per le polveri.

Tale risultato è, comunque, dovuto anche alla scelta, per la centrale elettrica di Torre del Sale, di un livello di emissione per una tipologia di inquinante (polveri) rispetto all'impiego di un fattore di emissione medio ricavato dall'inventario nazionale delle emissioni dell'APAT per gli altri inquinanti (diossine e metalli pesanti), essendo questa fonte l'unica reperibile in assenza di limiti normativi di emissione e dell'obbligatorietà di campionamenti periodici per tali inquinanti.

Sotto questo profilo si ritiene opportuno al fine della scelta delle aree a minimo carico ambientale (bianco) per il prelievo di campioni da prendere come riferimento, tenere in considerazione anche i risultati delle simulazioni effettuate per le PM10, in quanto queste rappresentano, a prescindere dalle valutazioni quantitative di merito, il principale veicolo dei microinquinanti considerati (diossine e metalli pesanti).

I massimi valori di concentrazione e deposizione risultano analoghi nei due diversi scenari se si considerano i metalli pesanti e le polveri, mentre per le diossine si osservano valori di un ordine di grandezza più piccoli nello scenario passato.

Le considerazioni sopra riportate hanno consentito di individuare come aree di massimo impatto legato alle emissioni dei soli impianti di termodistruzione di Valpiana e Casone le zone contenute in un raggio di 0,5 - 2 km di distanza da tali impianti; mentre sono state riconosciute aree di bianco la zona tra Massa M/ma e Montieri e di Gavorrano.

TERZA FASE (INDIVIDUAZIONE DEGLI ALLEVAMENTI E PRELIEVI DI LATTE E MANGIMI)

In ottemperanza al progetto sono state individuate delle porzioni di territorio comprese in una fascia di 2-3 km dagli impianti di termovalorizzazione, nello specifico:

- la zona del Casone a Scarlino,
- la zona limitrofa all'ex inceneritore di Valpiana Massa M/ma.

In base all'individuazione di cui sopra sono stati identificati 6 allevamenti situati all'interno del territorio delimitato dal raggio di 3 Km dalle strutture sopra indicate.

Inoltre, sono stati inclusi nello studio ulteriori 2 allevamenti (allevamenti controllo) situati in località distanti da quelle prima identificate e riconosciute come aree di bianco dallo studio di dispersione atmosferica; nello specifico:

- uno in Fraz. Prata di Massa Marittima,
- uno in Fraz. Giuncarico di Gavorrano.

In tutti gli allevamenti è stata prevista un'attività di controllo mediante una serie di campionamenti mirati alla verifica delle produzioni e dell'alimentazione che i medesimi utilizzavano per il bestiame allevato.

I campionamenti hanno interessato le produzioni aziendali (latte) ed i mangimi zootecnici utilizzati, privilegiando le produzioni aziendali o quelle del commercio nel caso costituissero la modalità di alimentazione preponderante.

L'attività di campionamento è stata svolta nel periodo dal 17 novembre al 29 dicembre 2005 conformemente al mandato assegnato in quanto, in tale periodo, vi era la certezza di avere la produzione latte da parte degli allevamenti.

In ogni azienda è stato prelevato un campione di massa di latte crudo ed in totale sono stati prelevati 8 campioni.

Il campionamento è stato eseguito presso i tank refrigerati delle aziende seguendo le modalità previste dalla vigente normativa ed in particolare provvedendo, prima del prelievo, alla preventiva omogeneizzazione della matrice liquida da campionare con agitatore meccanico del tank medesimo.

Il prelievo è stato eseguito con latto-prelevatore in metallo preventivamente pulito e sterilizzato con flambatore a gas; la matrice campionata è stata posta in 2 recipienti, da litri 1 in vetro pyrex, sigillati in sacchetto di carta pergamenata e congelati presso la sede del Servizio Veterinario di Massa Marittima.

Per quanto riguarda i mangimi, fermo restando che sono stati campionati esclusivamente mangimi semplici prodotti in azienda o quelli complementari ottenuti anche con mangimi semplici prodotti in azienda, sono state adottate le modalità di campionamento previste dal D.M. 20.04.1978.

La procedura seguita prevedeva, in caso di campionamento dalla mangiatoia, un prelievo, con paletta pulita, di 8 campioni elementari di circa 1 Kg presso varie zone della stessa che hanno costituito il campione globale che è stato miscelato in un contenitore pulito e, dopo riduzione del medesimo, sono stati ottenuti i 4 campioni finali di almeno 1 Kg ciascuno.

Tali campioni sono stati confezionati in sacchetti di materiale plastico, chiusi e successivamente posti in sacchetti di carta pergamenata e sigillati; una aliquota è stata lasciata alla disponibilità dell'allevatore (campione ufficiale).

Ove si è proceduto al prelievo da silos di stoccaggio le modalità operative sono state simili a quelle sopra menzionate con l'unica differenza della composizione degli 8 campioni elementari che sono stati prelevati da una massa di circa 20 Kg ottenuti per caduta dalla bocca del silos.

Nel caso relativo al prelievo di granelle detenute sfuse in magazzino, la differenza dalle procedure di cui sopra è stata in relazione alla formazione dei campioni elementari ottenuti mediante inserimento di "sonda di Knobbe" in vari punti della massa stoccata.

Quando si è proceduto al prelievo di pascolo spontaneo (prato naturale), si è strappato il prato stesso direttamente in vari punti del campo, ponendo il prelevato direttamente nei sacchetti di materiale plastico (materiale inerte in grado di non cedere sostanze).

Nel caso, infine, dei "fieni", i campioni finali sono stati ottenuti con il prelievo da numerose parti delle "balle" stoccate ed inserite direttamente nei sacchetti di carta pergamenata.

Anche per i mangimi campionati, le aliquote destinate al laboratorio sono state congelate presso la sede del Servizio Veterinario di Massa Marittima; in totale sono stati campionati 10 mangimi.

Si riportano gli elenchi delle aziende dove si è operato con la relativa georeferenziazione ed il loro indirizzo produttivo:

Allevamenti presenti nel raggio di 3 km dalla zona industriale del Casone di Scarlino:

- Allevamento bovini da latte, coordinate geografiche long. E=10,81634, lat. N= 42,91374, alt. 13 mt., situato in Loc. Le Cascine Scarlino;
- Allevamento ovini da latte, coordinate geografiche long. E=10,84866, lat.N= 42,92958, alt. 10 mt., situato in loc. Col di Tolli Scarlino;
- Allevamento ovini da latte, coordinate geografiche long. E=10,78580, lat. N= 42,89915, alt. 2 mt., situato in loc. Puntone Vecchio Scarlino.

Allevamenti presenti nel raggio di 3 km dall'inceneritore di Valpiana Massa M.ma :

- Allevamento ovini da latte, coordinate geografiche long. E=10,84436, lat. N= 42,99659, alt. 100 mt., situato in loc. Campo alle Ferriere Valpiana Massa M.ma;
- Allevamento ovini da latte, coordinate geografiche long. E=10,81014, lat. N= 42,97227, alt. 37 mt., situato il loc. Ponte Pecora Curanuova Massa M.ma;
- Allevamento ovini da latte, coordinate geografiche long. E=10,82498, lat. N= 42,98423, alt. 50 mt., situato in loc. Cerretella Valpiana Massa M.ma.

Allevamenti presenti nella zona bianca:

- Allevamento bovini da latte, coordinate geografiche long. E=11,00454, lat. N= 43,07349, alt. 516 mt., situato in loc. Colle del Piano Prata Massa M.ma;
- Allevamento bovini da latte, coordinate geografiche long. E=11,00649, lat. N= 42,92150, alt. 37 mt., situato in Pod. Gigliaie loc. Giuncarico Gavorrano.

QUARTA FASE (INDIVIDUAZIONE DELLE AREE E PRELIEVI EMATICI)

Prima di procedere alla ricerca dei volontari, per avere maggiori termini di confronto, si è ritenuto opportuno individuare più aree in base alla maggiore o minore distanza e quindi alla maggiore o minore influenza delle emissioni degli impianti (Valpiana e Casone di Scarlino).

Le aree individuate sono state:

- zona Scarlino,
- zona Valpiana,
- zona Follonica 3-5 km dallo stabilimento del Casone,
- zona Follonica 10 km dallo stabilimento del Casone,
- zona Massa Marittima.

Per l'attività di ricognizione dei soggetti da inserire nello studio è stato elaborato dall'Azienda U.S.L. n°9 in collaborazione con l'Istituto Superiore di Sanità un questionario (*allegato 2*) e l'informativa (*allegato 3*) a tutela della privacy; il progetto ha avuto ***l'approvazione del Comitato Etico Az. USL 9.***

Nel questionario, oltre alle notizie identificative e sulla dieta, sono state chieste l'esposizione occupazionale ed ambientale e gli eventuali lavori pregressi con particolare attenzione all'uso di pesticidi; per la presenza di possibili fattori confondenti, analizzando le risposte del questionario, sono stati successivamente esclusi dallo studio alcuni campioni di sangue.

I soggetti ai quali chiedere volontariamente la donazione di sangue a scopo di studio, abitanti nelle aree sopradette e con i requisiti soprarichiesti, sono stati individuati nelle persone che accedono ai centri AVIS, per quanto riguarda Massa Marittima e Follonica, ed in soggetti sensibilizzati alle problematiche dell'ambiente e del territorio per Scarlino e Valpiana.

Sono stati così costituiti in base alle zone di provenienza ed all'età, fattore che incide fortemente nell'interpretazione dei risultati, 8 POOL formati da 8-10 persone aggregate nel seguente modo:

- 1 pool Valpiana,
- 2 pool a Massa Marittima,
- 1 pool a Follonica con persone abitanti a circa 10 km. dall'impianto del Casone,
- 1 pool a Follonica con persone abitanti a circa 3-5 km dall'impianto del

Casone,

- 1 pool a Follonica con persone abitanti a circa 10 km dall'impianto del Casone e di età oltre 50 anni,
- 1 pool a Scarlino con persone di età oltre 50 anni,
- 1 pool a Scarlino con persone di età inferiore ai 50 anni.

Ogni partecipante allo studio è stato contattato personalmente, prima del prelievo, dal personale dell'Unità Funzionale di Igiene e Sanità Pubblica della Zona 1.

Ogni colloquio è stato suddiviso in due fasi:

- comunicazione sulle finalità scientifiche-epidemiologiche del progetto con presentazione di una scheda contenente le informazioni relative al progetto ed alla tutela della privacy, con chiari riferimenti alle modalità del trattamento, comunicazione e diffusione dei dati;
- intervista con presentazione del questionario della durata di almeno 10 minuti.

Il consenso e l'intervista sono stati sottoscritti dai partecipanti sulle apposite schede sopra citate; l'attività di prelievo è stata svolta nel periodo 17/02/2006 - 09/12/2006 presso i Centri AVIS di Massa Marittima, Follonica e l'ambulatorio di Igiene e Sanità Pubblica di Follonica.

Ad ogni partecipante allo Studio, informato e selezionato in base al questionario, sono stati prelevati 20 cc. di sangue che sono stati distribuiti in quattro provette di plastica di cui tre dedicate alla verifica delle concentrazioni di diossine e furani ed una con EDTA ai metalli pesanti.

Le provette sono state centrifugate presso il Centro Trasfusionale di Massa Marittima per la separazione del siero dal plasma; il siero così ottenuto, è stato raccolto in due provette, una con EDTA ed una senza, che sono state conservate nei frigoriferi del Centro suddetto a -30 °C in attesa di essere ritirate per i dosaggi dall'ISS e dall'ARPAT.

METALLI PESANTI

Le aliquote dei campioni ufficiali effettuati sulle matrici campionate sono state consegnate all'Istituto Superiore di Sanità di Roma per la ricerca della presenza di PCDD, PCDF e PCB, mentre un'ulteriore aliquota campionaria, per ogni matrice campionata, con valore conoscitivo, è stata inviata al Dipartimento ARPAT di Grosseto per la ricerca dei metalli pesanti.

Dal riscontro dei risultati delle analisi effettuate da ARPAT relative alla ricerca dei metalli pesanti sui campioni di **latte crudo** (vedi tab. n. 2), provenienti dagli allevamenti zootecnici situati nelle porzioni di territorio identificate in precedenza, è emerso quanto sotto riportato.

Nella normativa vigente per quanto attiene al latte non esistono limiti predefiniti per il tenore di metalli pesanti con la sola esclusione del piombo.

Infatti, solo per il **piombo** si ha un riferimento nell'attuale normativa comunitaria Reg. CE n.466/2001 del 08.03.2001 che fissa a 0,020 il tenore massimo in mg/Kg di peso fresco (regolamento che dal 01.03.07 sarà superato dall'applicazione del Reg 1881/2006 del 19.12.2006 che, comunque, prevede per tale matrice lo stesso livello di presenza).

Dall'analisi dei risultati ottenuti nel campione di latte identificato con il n. 1286, prelevato in un allevamento ovino situato in prossimità del polo industriale in loc. Casone di Scarlino, è stata evidenziata una quantità di Piombo pari a 0,030 mg/kg, maggiore del limite consentito dalla vigente normativa che lo fissa come sopra detto a 0,020 mg/kg.

Per quanto riguarda la presenza di metalli pesanti ricercati da ARPAT sui **mangimi** aziendali quali il Cadmio, il Cromo, il Mercurio, il Piombo, il Vanadio e lo Zinco l'attuale legislazione prevede limiti solo per il Cadmio, il Mercurio ed il Piombo e ne fissa per i mangimi il contenuto massimo in mg/Kg.

Dall'esame dei risultati, (vedi tab. n. 3) si evidenzia che tutti i valori riscontrati sono nei limiti previsti dalla vigente normativa; in particolare si riportano i limiti per le varie matrici:

Pb 40 mg/Kg per foraggio fresco (pascolo naturale),
10 mg/Kg per materie prime (cereali),

Hg 0,1 mg/Kg per materie prime (cereali),
0,2 mg/Kg per mangime complementare,

Cd 1 mg/Kg per materie prime di origine vegetale,
1 mg/Kg per mangime complementare.

Analizzando i risultati ottenuti, sia del latte che del mangime, si evidenzia che la presenza del Pb nel latte con valore sopra al limite consentito, non ha un riscontro oggettivo con la produzione di mangime aziendale da noi campionato, anche se non si può escludere l'utilizzo di altri mangimi oltre al pascolo.

Tabella 2 - metalli pesanti nel latte (i valori sono espressi in mg/kg).

Metallo	camp. 1270 Casone Scarolino BOVINO	camp. 1275 Col di Tolli Scarolino OVINO	camp. 1286 Puntone Scarolino OVINO	camp. 1278 Prata Massa M/ma BOVINO	camp. 1280 Giuncarico Gavorrano BOVINO	camp. 1273 Cerretella Valpiana OVINO	camp. 1282 Ferriere Valpiana OVINO	camp. 1284 Cura Valpiana OVINO
Cadmio	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01
Cromo tot.	0,16	0,07	0,14	0,1	0,28	0,04	0,05	0,05
Mercurio	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01
Piombo	< 0,01	0,02	0,03	0,02	< 0,01	0,02	< 0,01	< 0,01
Vanadio	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01
Zinco	4,1	5,5	6,3	4,1	4,5	5,2	5,4	6,3

Tabella 3 - metalli pesanti in mangimi (i valori sono espressi in mg/kg).

Allevamento e mangime	Cadmio	Cromo tot.	Mercurio	Piombo	Vanadio	Zinco
camp. 1271 Casone Scarolino SEMPL.+COMPL.	<0,01	0,3	<0,01	0,08	0,32	32
camp. 1272 Casone Scarolino ORZO	0,02	0,2	<0,01	<0,01	<0,01	26
camp. 1276 Col di Tolli Scarolino GRANO	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	54
camp. 1277 Col di Tolli Scarolino AVENA	<0,01	<0,01	<0,01	0,2	<0,01	29
camp. 1287 Puntone Scarolino GRANO	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	29
camp. 1279 Prata Massa M/ma FIENO	0,13	<0,01	0,01	0,32	0,11	15
camp. 1281 Giuncarico Zavorrano FIENO	<0,01	0,21	<0,01	0,3	0,14	15
camp. 1274 Cerretella Valpiana ORZO	<0,01	0,12	<0,01	<0,01	0,28	41
camp. 1283 Ferriere Valpiana FIENO	0,025	0,22	<0,01	0,52	0,3	20
camp. 1285 Cura Valpiana PASCOLO	0,03	0,25	0,04	0,8	0,5	36

In tabella 4 sono indicate le concentrazioni dei metalli pesanti analizzati da ARPAT nel sangue umano; i valori di riferimento sono forniti dalla "Società Italiana Valori di Riferimento".

Per i metalli cadmio, piombo e zinco le concentrazioni rilevate sono al di sotto dei valori di riferimento per tutti i pool analizzati; per il vanadio tutte le concentrazioni sono inferiori a 0,5 µg/L che è il valore più basso ottenibile con la metodica analitica utilizzata.

Per il mercurio le concentrazioni sono al di sotto o sul valore indicato come riferimento per i pool di Valpiana e Massa M/ma 1 e 2; gli altri pool risultano superiori.

Lo US National Research Council propone come livello 5,8 µg/L per cui risulterebbero superiori 3 pool (Follonica con abitanti entro 3-5 km, Follonica nel raggio di 10 Km con età superiore a 50 anni e Scarlino con età superiore a 50 anni).

Tabella 4 - metalli pesanti nel sangue umano (i valori sono espressi in µg/L).

Pool	Cadmio	Vanadio	Mercurio	Piombo	Zinco
Scarlino età < 50 anni	0,88	<0,5	5,75	36,5	5877
Scarlino età > 50 anni	0,6	<0,5	8	54	5268
Valpiana	0,6	<0,5	3,4	38	5375
Follonica abitanti entro 3-5 km	0,75	<0,5	8,5	25	5093
Follonica abitanti circa 10 km	0,75	<0,5	5,75	31	5500
Follonica abitanti circa 10 km età > 50 anni	0,76	<0,5	6	52	4860
Massa M/ma 1	0,71	<0,5	4,5	50	5400
Massa M/ma 2	0,63	<0,5	4,5	27	5300
VALORI RIFERIMENTO DI	1,0-1,5	0,03-0,20	1-4,5	1-100	3500-7500

Sul dato del mercurio si forniscono i seguenti ulteriori elementi conoscitivi:

- la concentrazione di mercurio nel sangue oltre la quale è possibile che si evidenzino dei disturbi per la salute umana è stimata in 200 µg/L negli adulti ed in 40-50 µg/L nelle donne in stato di gravidanza al fine della prevenzione dei danni per il feto (WHO Air Quality Guidelines Mercury 2000),
- le concentrazioni di mercurio nel sangue nella popolazione generale rapportate al consumo di pesce medio settimanale rilevate in uno studio condotto negli Stati Uniti d'America sono risultate le seguenti (Environmental Protection Agency EPA U.S.A. 452/R-97-007 Health Effects of Mercury):

Consumo di pesce	Concentrazione di mercurio nel sangue
NON consumo	2,0 µg/L
2 volte a settimana	4,8 µg/L
2-4 volte a settimana	8,4 µg/L
Oltre 4 volte a settimana	44,4 µg/L

PCDD – PCDF - PCB

Obiettivo del progetto è stato la determinazione di un'eventuale esposizione incrementale a microinquinanti tossici quali "diossine" (termine usato per indicare le due famiglie di inquinanti chimici policlorodibenzodiossine (PCDD) e policlorodibenzofurani (PCDF)), la componente "diossina-simile" dei policlorobifenili (DL-PCB, vd. Allegato 1) e metalli pesanti (cadmio, cromo totale, mercurio, piombo, vanadio e zinco) nella popolazione residente nelle aree intorno agli impianti di Valpiana e Scarlino (presunte aree sensibili), rispetto alla popolazione residente in zone a presumibile contaminazione di fondo e non interessate dalle ricadute dei predetti impianti (aree di fondo).

La caratterizzazione dell'esposizione dei diversi gruppi della popolazione in studio è stata effettuata determinando la "dose interna" degli inquinanti menzionati mediante la misura dei livelli ematici degli stessi inquinanti.

In base a una serie di valutazioni preliminari sono state individuate le seguenti aree a diversa esposizione alle ricadute degli impianti considerati:

- Valpiana (area sensibile)
- Scarlino (area sensibile)
- Follonica, distanza entro 5 km dal Casone (area a esposizione intermedia)
- Follonica, distanza intorno e oltre 10 km dal Casone (area a esposizione di fondo)
- Massa Marittima (area a esposizione di fondo).

Ai fini della comparazione tra le tipologie di aree indicate, i criteri di inclusione dei soggetti arruolati nello studio sono stati:

- residenza nella zona da almeno 20 anni;
- età compresa tra i 30 e i 50 anni;
- per le donne, non aver allattato negli ultimi 20 anni (essendo gli inquinanti organici di interesse escreti in modo significativo attraverso il latte materno).

Poiché l'esposizione della popolazione generale a diossine e PCB avviene essenzialmente attraverso gli alimenti (in misura superiore al 90%), le abitudini alimentari dei soggetti arruolati sono state caratterizzate tramite la somministrazione del questionario al momento del prelievo ematico.

In aggiunta allo schema campionario sopra descritto ed al fine di ottenere informazioni addizionali su un'eventuale esposizione pregressa agli inquinanti di interesse, sono stati inclusi nello studio anche individui di età superiore a 50 anni.

L'analisi dei contaminanti di interesse è stata effettuata su *pool* di campioni individuali (un *pool* per ognuna delle zone campionate, costituito da un minimo di otto e un massimo di 10 campioni individuali).

Si è preferito ricorrere all'analisi di *pool* invece che di campioni individuali perché questo tipo di approccio consente di ridurre il volume del prelievo ematico dai singoli donatori e di abbattere i costi analitici.

Per questi motivi, e considerando che il *pool* è un campione indicativo dell'esposizione della popolazione campionata, l'analisi di *pool* è un approccio comunemente usato in ambito sanitario (e comunemente usato anche dalla World Health Organisation (WHO)) per il monitoraggio degli inquinanti organici persistenti nella popolazione generale.

Al fine di individuare, inoltre, un'eventuale contaminazione delle filiere agroalimentari locali e l'eventuale contributo all'esposizione derivante dal consumo di alimenti di produzione locale, è stata effettuata l'analisi di campioni di latte ovino e bovino proveniente da animali allevati nelle presunte zone sensibili e di fondo.

Il latte degli animali da reddito, in particolare degli ovini, è infatti considerato un buon indicatore della contaminazione ambientale dagli inquinanti di interesse.

Unitamente al prelievo dei campioni di latte è stato effettuato il prelievo dei mangimi utilizzati nell'alimentazione degli animali degli allevamenti in studio; tali mangimi sono stati poi analizzati per la ricerca degli stessi inquinanti.

Nei campioni di mangime, di latte bovino e ovino, e di siero umano è stata effettuata l'analisi congenere-specifica di PCDD, PCDF e DL-PCB.

Questi ultimi, in base al *pattern* di clorosostituzione (numero e posizione degli atomi di cloro sulla struttura bifenilica), sono divisi nei due gruppi di non-orto-PCB e mono-orto-PCB (vd. Allegato 1), entrambi caratterizzati dallo stesso tipo di attività tossicologica delle diossine e correntemente determinati insieme alle diossine.

Inoltre, al fine di ottenere anche una caratterizzazione dell'esposizione alla componente non diossina-simile dei PCB, sono stati dosati i congeneri non diossina-simili (NDL-PCB) a più elevata abbondanza nelle matrici alimentari e biologiche, cioè i sei congeneri normalmente definiti "indicatori" (PCB 28, 52, 101, 138, 153 e 180) perché considerati rappresentativi del contenuto totale di PCB nelle matrici su menzionate.

Per i campioni di siero, il dosaggio è stato ulteriormente esteso a otto congeneri di NDL-PCB a interesse espositivo/tossicologico (PCB 128, 141, 170, 183, 187, 194, 206, 209).

L'analisi dei mangimi e del latte è stata effettuata su campioni individuali; per la formazione dei *pool* di siero è stata prelevata la stessa quantità di siero da ogni campione individuale.

I *pool* sono stati formati in modo tale da avere, all'interno di ciascuno di essi, la stessa distribuzione di età.

Il dosaggio congenere-specifico di PCDD, PCDF, NDL-PCB e DL-PCB è stato effettuato con il metodo della diluizione isotopica mediante gas cromatografia ad alta risoluzione in combinazione con spettrometria di massa ad alta risoluzione (HRGC-HRMS), previa le necessarie procedure di estrazione e purificazione specifiche per le diverse tipologie di matrice analizzata (US EPA, 1994; De Felip *et al.*, 2004; Ingelido *et al.*, 2007).

Per la caratterizzazione del rischio tossicologico associato a diossine e DL-PCB, le concentrazioni analitiche congenere-specifiche sono state convertite in unità analitico-tossicologiche moltiplicando la concentrazione analitica di ciascun congenere per il corrispondente fattore di tossicità equivalente (TEF) (vedi Allegato 1).

In questo studio, per la conversione dei dati analitici in unità analitico-tossicologiche, è stata utilizzata la scala di tossicità relativa ai mammiferi sviluppata originariamente in sede NATO/CCMS [1988] per PCDD e PCDF, e modificata successivamente dalla WHO [1998] sia per PCDD e PCDF che per i DL-PCB.

Per il calcolo delle concentrazioni TEQ totali è stato utilizzato, per i campioni di mangimi e di latte animale, l'approccio "*upper bound*" previsto dalla corrente normativa su queste matrici, ponendo il valore di concentrazione di ogni differente congenere al di sotto del limite di quantificazione pari al limite stesso.

Per il calcolo dei TEQ nei campioni di siero è stato utilizzato l'approccio "medium bound" correntemente usato negli studi di valutazione dell'esposizione della popolazione e nella caratterizzazione del rischio tossicologico associato, ponendo il valore della concentrazione di ogni congenere al di sotto del limite di quantificazione pari alla metà del limite stesso.

Campioni di mangime

Le concentrazioni cumulative TEQ di tutti i campioni analizzati cadono nell'intervallo 0.18-0.52 pgWHO-TE/g prodotto (umidità, 12%) (Tabella 5), al di sotto dei limiti di legge di 1.25 pgWHO-TE/g prodotto (umidità, 12%) (Commission Directive 2006/13/EC).

Le concentrazioni dei NDL-PCB (somma dei sei congeneri "indicatori") cadono nell'intervallo 0.1-9.3 ng/g di prodotto (Tabella 6), al di sotto della media (10 ng/g) e della mediana (10.7 ng/g) delle distribuzioni dei valori riportati dall'European Food Safety Agency (EFSA, 2005) per i mangimi di origine vegetale.

Il campione di grano prelevato in località Col di Tolli presenta la concentrazione più elevata (9.3 ng/ prodotto) tra quelle riscontrate; gli altri campioni si collocano tutti nell'intervallo 0.1-2.1, senza differenze significative tra campioni provenienti da aree sensibili e quelli relativi ad aree di fondo.

Campioni di latte animale

Le concentrazioni cumulative TEQ dei campioni di latte bovino analizzati (Tabella 5) sono contenute nell'intervallo 0.52-0.71 pgTE/g grasso, al di sotto dei limiti di legge di 6 pgWHO-TE/g grasso (Regolamento (CE) N.1881/2006 della Commissione).

Per quanto riguarda il latte ovino, quattro dei campioni analizzati cadono nell'intervallo 0.78-1.66 pgWHO-TE/g grasso, al di sotto dei limiti di legge.

Per il campione di latte N. verbale 110, prelevato in località Puntone Vecchio, si segnalano valori di DL-PCB (1.40 + 0.52 pgTE/g grasso) circa pari al Livello di Azione per i DL-PCB di 2 pgWHO-TE/g grasso previsto a livello Comunitario (Recommendation of the EFTA Surveillance Authority, 2006), che rendono opportuno un supplemento di indagine per accertare le fonti di contaminazione della matrice alimentare.

Per entrambe le tipologie di latte si osserva, nella maggioranza dei campioni analizzati, un contributo in TEQ da DL-PCB superiore a quello di PCDD e PCDF.

Le concentrazioni dei sei PCB indicatori si collocano nell'intervallo 0.9-8.2 ng/g grasso (Tabella 6), al di sotto della media (10.6 ng/g grasso) e della mediana (10.7 ng/g) delle distribuzioni dei valori riportati dall'European Food Safety Agency (EFSA, 2005) per latte e latticini.

Il valore più elevato (8.2 ng/g grasso) tra quelli osservati corrisponde al campione di latte ovino prelevato in località Puntone Vecchio.

Relativamente agli altri campioni, non si osservano differenze significative tra campioni provenienti da aree sensibili e quelli relativi ad aree di fondo.

Campioni di siero

I risultati delle analisi dei campioni di siero sono riportati in Tabella 7 e possono essere così riassunti.

Le concentrazioni di PCDD e PCDF nel siero dei soggetti arruolati risultano comprese nell'intervallo 7.67-9.28 pgWHO-TE/g grasso nell'intervallo di età media 37.7- 43.9 anni.

Nei due pool F10A e SA a età media superiore (circa 60 anni) si osservano valori dell'ordine di 10.9-11.4 pgWHO-TE/g grasso.

Le concentrazioni cumulative di non-orto- e mono-orto-PCB sono comprese nell'intervallo 15.1-21.1 pgWHO-TE/g grasso nei pool nell'intervallo di età media 37.7- 43.9 anni, mentre nei due pool ad età media superiore si osservano valori di 28.4 (F10A) e 33.2 (SA) pgWHO-TE/g grasso.

Le concentrazioni totali in pgWHO-TE/g grasso riferite ai tre gruppi di analiti determinati sono nell'intervallo 23.5-30.4 per i pool corrispondenti a età media 37.7-43.9 anni.

I due pool riferiti a età media superiore hanno valori cumulativi di 39.7 (F10A) e 44.1 pgWHO-TE/g grasso (SA).

Le concentrazioni osservate per tutti i gruppi della popolazione esaminati appaiono in accordo con i dati disponibili riferiti a esposizione di background della popolazione generale italiana (Consonni et al., 2006; De Felip et al.,

2004).

Ferma restando la bassa numerosità campionaria del presente studio, non si osservano differenze di rilievo tra i pool riferiti alle aree sensibili rispetto a quelli relativi alle aree di fondo per l'intervallo di età media 37.7- 43.9 anni e tra i due gruppi a età media superiore.

Per questi due ultimi gruppi, si osserva un incremento dei TEQ cumulativi compatibile con l'aumento di carico corporeo di questi inquinanti normalmente osservato con l'aumentare dell'età (Consonni et al., 2006).

Per quanto riguarda le concentrazioni di DL-PCB (costituiti dai due gruppi di non-orto- e mono-orto PCB), si osserva che il contributo in TEQ di entrambi i gruppi di PCB è superiore a quello normalmente osservato nei campioni di sangue e di latte materno della popolazione italiana e nella popolazione generale di altri Paesi (Consonni et al., 2006; De Felip et al., 2004; Van Leeuwen et al., 2002; Wittsiepe et al., 2007).

L'entità relativa di questo contributo è maggiore nei pool di individui nella fascia di età media superiore (pool SA e F10A).

Questo tipo di profilo appare compatibile con l'ipotesi di una diffusa (pregressa) contaminazione di tipo industriale (Jursa et al., 2006).

Le concentrazioni di NDL-PCB (tabella 8) risultano essere comprese tra 240 e 470 ng/g di grasso come somma dei sei congeneri "indicatori", e tra 300 e 640 ng/g di grasso come somma dei quattordici congeneri determinati.

Si osserva che le concentrazioni più elevate si riferiscono ai due pool corrispondenti ai soggetti ad età media superiore, in linea con quanto già osservato per gli altri due gruppi di inquinanti.

I valori osservati sono compatibili con quelli di altri studi condotti su gruppi di popolazione generale italiana e si collocano verso l'estremo superiore dell'intervallo dei valori osservati.

I livelli dei NDL-PCB appaiono essere significativamente correlati con quelli dei DL-PCB, ad indicare una possibile medesima sorgente di contaminazione.

Non si osservano differenze di rilievo tra i pool riferiti alle aree sensibili rispetto a quelli relativi alle aree di fondo per l'intervallo di età media 37.7- 43.9 anni e tra i due gruppi a età media superiore.

In conclusione, e ai fini della presente indagine, si osserva quanto segue.

L'analisi congenere-specifica di PCDD, PCDF e DL-PCB e NDL-PCB in campioni di mangime di produzione locale (fieno, orzo, erba, grano, biada), utilizzati negli allevamenti in cui è stato effettuato il prelievo dei campioni di latte, non ha evidenziato differenze significative delle concentrazioni di questi inquinanti nei campioni provenienti dalle zone sensibili rispetto a quelli prelevati nelle zone di fondo.

Tutti i campioni analizzati sono risultati avere una concentrazione cumulativa di questi inquinanti (in pgWHO-TE/g prodotto, umidità 12%) al di sotto dei limiti di legge. La concentrazione massima di NDL-PCB tra quelle osservate corrisponde al campione di grano prelevato in località Col di Tolli.

Non sono state evidenziate differenze di rilievo tra le concentrazioni cumulative di PCDD, PCDF e DL-PCB in campioni di latte bovino e ovino provenienti da allevamenti situati nelle zone sensibili ed in campioni di latte bovino ed ovino provenienti da allevamenti situati nelle zone di fondo.

Le concentrazioni TEQ sono risultate al di sotto dei limiti di legge; per un solo campione (latte ovino prelevato in località Puntone Vecchio) si sono osservati valori di DL-PCB pari a circa il Livello di Azione Comunitario.

Nella maggioranza dei campioni analizzati si osserva un contributo in TEQ dei DL-PCB superiore a quello delle diossine.

Per quanto riguarda i NDL-PCB, non si osservano differenze di rilievo tra i campioni riferiti alle due tipologie di aree; anche per questi congeneri, la concentrazione maggiore tra quelle osservate corrisponde al campione di latte ovino prelevato in località Puntone Vecchio.

Per quanto riguarda i campioni di siero analizzati, si può concludere che:

- non si osserva un aumento del carico corporeo di PCDD e PCDF correlabile a una pregressa esposizione nei soggetti residenti nelle aree sensibili rispetto a quelli residenti nelle aree di fondo;
- non si osserva un aumento del carico corporeo di DL-PCB correlabile a una pregressa esposizione nei soggetti residenti nelle aree sensibili rispetto a quelli

residenti nelle aree di fondo;

- l'aumento di concentrazione ematica di DL-PCB osservato nella popolazione con età media di circa 60 anni rispetto ai valori osservati nella popolazione con età media di circa 42 anni risulta compatibile con l'aumento di carico corporeo di questi inquinanti normalmente osservato con il progredire dell'età;

- i valori WHO-TEQ totali osservati nei vari gruppi di popolazione sottoposta a monitoraggio sono compatibili con le concentrazioni osservate nella popolazione generale di vari Paesi;

- le concentrazioni in WHO-TEQ dei DL-PCB si collocano verso l'estremo superiore dell'intervallo dei valori riscontrati in popolazioni non esposte in vari Paesi.

Si segnala inoltre un contributo in TEQ di non-orto- e mono-orto-PCB nettamente preponderante a quello delle diossine; dai dati disponibili in letteratura si osserva infatti un rapporto:

$$[\text{DL-PCB(TEQ)}] \times [\text{PCDD+PCDF(TEQ)}]^{-1}$$

generalmente nell'intervallo 0.6-1.2, mentre nella presente indagine tale rapporto è risultato compreso nell'intervallo 1.7-3, con i valori più elevati corrispondenti ai due pool associati a età media maggiore.

Questo tipo di profilo, che è comune anche alla maggioranza dei campioni di latte esaminati, appare compatibile con l'ipotesi di una diffusa contaminazione industriale pregressa da PCB che potrebbe, comunque, persistere ancora.

Le concentrazioni di NDL-PCB osservate risultano essere compatibili con quelle osservate in altri studi condotti su gruppi della popolazione generale italiana e si attestano verso l'estremo superiore dell'intervallo dei valori definito da questi studi.

L'aumento delle concentrazioni osservato nei due gruppi ad età superiore è compatibile con l'aumento del carico corporeo normalmente osservato per questi contaminanti con il progredire dell'età.

Non si osservano differenze apprezzabili di concentrazione tra pool riferiti a zone sensibili e quelli riferiti a zone di fondo.

Raccomandazioni

L'indagine effettuata, a causa della numerosità campionaria, ha carattere di "studio pilota" e di indagine orientativa.

Con riferimento alla sopra indicata possibile contaminazione industriale residua dell'area, essa ha evidenziato i seguenti punti di possibile ulteriore interesse:

- per quanto riguarda la contaminazione del campione di latte ovino con valori WHO-TEQ prossimi al Livello di Azione Comunitario, è opportuno cercare di risalire alle cause di tale contaminazione, come richiamato dalla stessa normativa;

- per quanto riguarda il carico corporeo di DL-PCB nei diversi sottogruppi della popolazione esaminata, considerando che il contributo TEQ dagli stessi alla concentrazione cumulativa in TEQ è insolitamente elevato nei campioni di siero analizzati (e lo stesso si osserva nei campioni di latte animale), può essere opportuno condurre un'indagine più approfondita mirata alla caratterizzazione delle cause di tale esposizione e all'individuazione di possibili "hot spots" ambientali.

Tabella 5 - Concentrazioni di PCDD, PCDF e DL-PCB nei campioni di latte animale e di mangimi.

N. verbale	Tipologia campione	Provenienza	Σ PCDD+PCDF pgTE^a/g^b	Σ non-orto PCB pgTE^a/g^b	Σ mono-orto PCB pgTE^a/g^b	Σ non-orto e mono-orto PCB/g grasso	pgTE^a totali/g^b
98	grano	Col di Tolli, Scarolino	0.15	0.01	0.27	0.28	0.43
99	biada	Col di Tolli, Scarolino	0.20	0.08	0.01	0.09	0.29
97	latte ovino	Col di Tolli, Scarolino	0.32	1.10	0.24	1.34	1.66
111	grano triticale	Puntone Vecchio	0.17	0.01	0.00	0.01	0.18
110	latte ovino	Puntone Vecchio	0.95	1.40	0.52	1.92	2.87
94	orzo	Cascine, Casone, Scarolino	0.07	0.23	0.00	0.23	0.30
93	mangime c.c. ^c	Cascine, Casone, Scarolino	0.11	0.08	0.04	0.12	0.23
92	latte bovino	Cascine, Casone, Scarolino	0.21	0.41	0.09	0.50	0.71
108	pascolo	Curanuova	0.36	0.12	0.04	0.16	0.52
107	latte ovino	Curanuova	0.44	0.51	0.12	0.63	1.07
96	orzo	Cerretella, Valpiana	0.11	0.27	0.00	0.27	0.38
95	latte ovino	Cerretella, Valpiana	0.41	0.32	0.05	0.37	0.78
105	fieno naturale	Campo Ferr. Valpiana	0.11	0.08	0.04	0.12	0.23
106	latte ovino	Campo Ferr. Valpiana	0.30	0.48	0.12	0.60	0.90
101	fieno naturale	Prata, M.Mma	0.16	0.09	0.05	0.14	0.30
102	latte bovino	Prata, M.Mma	0.14	0.37	0.08	0.45	0.59
100	fieno	Giuncarico, Gavorrano	0.10	0.05	0.03	0.08	0.18
103	latte bovino	Giuncarico, Gavorrano	0.25	0.23	0.04	0.27	0.52

(a) Concentrazioni espresse in pg per grammo di grasso (campioni di latte) o di peso fresco, con umidità relativa del 12%. Approssimazioni a tre cifre, con un massimo di due decimali.

(b) Sono stati usati i TEF 1997.

(c) Mangime composito commerciale.

Tabella 6 - Concentrazioni dei sei NDL-PCB indicatori (PCB 28, 52, 101, 138, 153 e 180) nei campioni di latte animale e di mangimi.

N. verbale	Tipologia campione	Provenienza	Σ 6 PCB ng/g grasso
98	grano	Col di Tolli, Scarlino	9.3
99	biada	Col di Tolli, Scarlino	0.1
97	latte ovino	Col di Tolli, Scarlino	3.9
111	grano triticale	Puntone Vecchio	0.1
110	latte ovino	Puntone Vecchio	8.2
94	orzo	Cascine, Casone, Scarlino	0.2
93	mangime c.c. ^a	Cascine, Casone, Scarlino	1.6
92	latte bovino	Cascine, Casone, Scarlino	1.5
108	pascolo	Curanuova	2.1
107	latte ovino	Curanuova	3.0
96	orzo	Cerretella, Valpiana	0.1
95	latte ovino	Cerretella, Valpiana	1.4
105	fieno naturale	Campo Ferr. Valpiana	1.2
106	latte ovino	Campo Ferr. Valpiana	2.3
101	fieno naturale	Prata, M.Mma	1.9
102	latte bovino	Prata, M.Mma	1.6
100	fieno	Giuncarico, Gavorrano	1.2
103	latte bovino	Giuncarico, Gavorrano	0.9

(a) Mangime composito commerciale

Tabella 7 - Concentrazioni di PCDD, PCDF, DL-PCB e NDL-PCB nei campioni di siero, sono stati usati i TEF della WHO [1998] arrotondamenti a tre cifre, massimo due decimali.

Pool	Numero di soggetti	Provenienza	Età media (range)	Σ PCDD+PCDF pgTE/g grasso	Σ non-orto PCB pgTE/g grasso	Σ mono-orto PCB pgTE/g grasso	Σ non-orto e mono-orto PCB pgTE/g grasso	pgTE totali/g grasso
V	8	Valpiana	43.6 (38–53)	9.28	8.24	12.9	21.1	30.4
MM1	10	Massa Marittima	43.7 (30–53)	9.08	8.31	12.0	20.3	29.3
MM2	10	Massa Marittima	41.2 (29–55)	8.54	7.69	9.50	17.2	25.7
F5	9	Follonica, ca. 5 km dal Casone	37.7 (27–55)	7.67	6.02	9.80	15.8	23.5
F10	9	Follonica, ca. 10 km dal Casone	42.3 (30–52)	7.97	6.54	9.56	16.1	24.1
F10A	10	Follonica, ca. 10 km dal Casone	59.5 (54–64)	11.4	12.4	16.0	28.4	39.7
SG	8	Scarlino Scalo	43.9 (36–51)	8.63	5.61	9.45	15.1	23.7
SA	10	Scarlino Scalo	60.0 (55–67)	10.9	13.3	19.9	33.2	44.1

Tabella 8 - Concentrazioni di NDL-PCB nei campioni di siero.

Pool	Numero di soggetti	Provenienza	Età media (range)	Σ_6 NDL-PCB^a ng/g grasso	Σ_{14} NDL-PCB^b ng/g grasso
V	8	Valpiana	43.6 (38–53)	300	380
MM1	10	Massa Marittima	43.7 (30–53)	290	380
MM2	10	Massa Marittima	41.2 (29–55)	240	310
F5	9	Follonica, ca. 5 km dal Casone	37.7 (27–55)	240	300
F10	9	Follonica, ca. 10 km dal Casone	42.3 (30–52)	250	320
F10A	10	Follonica, ca. 10 km dal Casone	59.5 (54–64)	430	590
SG	8	Scarlino Scalo	43.9 (36–51)	240	300
SA	10	Scarlino Scalo	60.0 (55–67)	470	640

(a) Σ_6 NDL-PCB: Σ PCB 28,52,101, 138, 153 e 180.

(b) Σ_{14} NDL-PCB: Σ PCB 28, 52, 101, 128, 138, 141, 153, 170, 180, 183, 187, 194, 206 e 209.

Allegato 1

“Biotossicologia elementi analizzati”

Policlorodibenzodiossine (PCDD) e policlorodibenzofurani (PCDF)

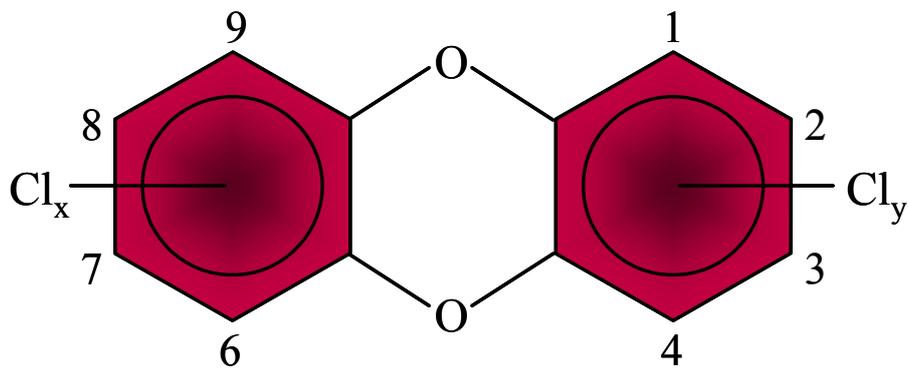
Le policlorodibenzodiossine (PCDD) e i policlorodibenzofurani (PCDF), correntemente indicati come “diossine” sono composti eteroaromatici tricyclici policlorurati a struttura quasi planare, nei quali il livello di clorosostituzione varia da uno a otto. Con l’eccezione degli ottacloroderivati, ad ogni livello di clorosostituzione corrispondono più isomeri posizionali: in totale, si distinguono 75 congeneri delle PCDD e 135 dei PCDF. Le caratteristiche chimico-fisiche variano con il grado di clorurazione: le molecole con quattro o più atomi di cloro hanno una solubilità in acqua molto bassa e, viceversa, un elevato grado di lipofilità. Questi composti hanno una bassa tensione di vapore, un alto punto di fusione e sono scarsamente biodegradati. Hanno, inoltre, una lunga persistenza ambientale ed un’elevata tendenza al bioaccumulo nei vari livelli delle catene alimentari. Le emivite biologiche sono nel range di 5-12 anni. PCDD e PCDF non sono sostanze di produzione industriale ma sottoprodotti indesiderati di reazione. La loro presenza nell’ambiente è ormai ubiquitaria. Attualmente, le fonti principali di immissione nell’ambiente sono i processi di combustione di materiale organico, in presenza di cloro, essenzialmente l’incenerimento di rifiuti industriali, urbani, o ospedalieri ed alcuni processi industriali, tra cui le attività di lavorazione dei metalli. In misura molto minore, anche le combustioni naturali sono responsabili della presenza ambientale di PCDD e PCDF. Poiché vari processi industriali e diverse forme di combustione producono differenti impronte di contaminazione, dall’esame di queste è possibile in alcuni casi, e in particolare quando vi è un’unica fonte principale di rilascio, identificare la sorgente di un inquinamento ambientale. Ad esempio, le miscele di PCDD e PCDF presenti nelle emissioni sia da impianti di combustione industriali sia da motori a combustione interna per trasporto (inclusi quelli autoveicolari) sono caratterizzate da un profilo dai tetra- agli ottacloroderivati crescente per le PCDD e decrescente per i PCDF; il congenere nettamente dominante è la O₈CDD; generalmente, il rapporto [2,3,7,8-PCDD]/[2,3,7,8-PCDF] > 1. In merito agli impianti di incenerimento per rifiuti urbani, fra PCDD e PCDF, prevalgono questi ultimi ([PCDD]/[PCDF] < 1). Tra i duecentodieci congeneri che compongono il gruppo delle PCDD e dei PCDF, solo diciassette — quelli con i sostituenti nelle posizioni 2, 3, 7, e 8 — hanno interesse tossicologico a causa del loro potenziale cancerogeno e dei possibili effetti sulla riproduzione e sul sistema immunitario osservati negli animali da laboratorio. Il più attivo tra tutti i congeneri è la 2,3,7,8-tetraclorodibenzo-p-diossina (2,3,7,8-T₄CDD) i cui effetti tossici, su animali da laboratorio, si verificano anche a esposizioni molto basse; gli altri congeneri esercitano un’azione simile, ma di minore intensità a parità d’esposizione. Mediante fattori di tossicità relativa o TEF (normalizzati rispetto al congenere più tossico, la 2,3,7,8-T₄CDD, TEF = 1, vd. Tabella 9) si possono esprimere i potenziali tossici di ciascun congenere rispetto alla 2,3,7,8-T₄CDD ed esprimere la tossicità di miscele complesse di PCDD e PCDF in unità tossicologiche o TEQ.

Policlorobifenili (PCB)

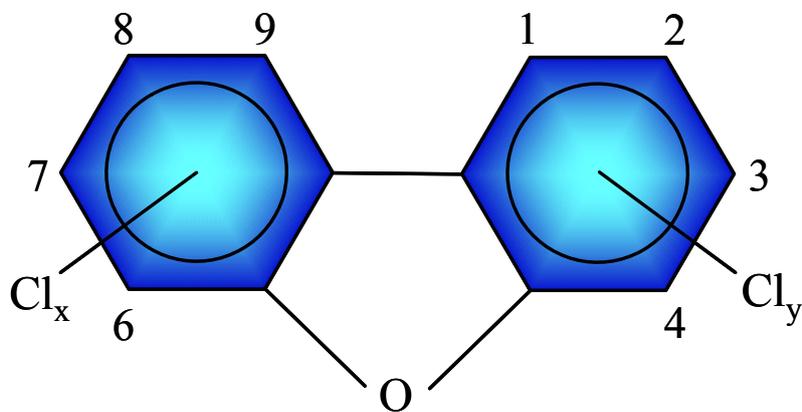
I policlorobifenili (PCB), la cui produzione industriale è stata interrotta negli anni '70, sono ottenuti — generalmente in miscele complesse — mediante clorurazione del bifenile con cloro gassoso in presenza di un catalizzatore (cloruro ferrico). Inclusi i monocloroderivati, essi costituiscono una famiglia di 209 composti, differenti a seconda del grado di clorurazione e, per uno stesso grado di clorurazione, della posizione degli atomi di cloro (isomeri posizionali o "congeneri"). La solubilità in acqua, generalmente molto bassa, diminuisce ulteriormente all'aumentare del grado di clorurazione passando da frazioni di mg/L per le miscele meno clorate ad alcuni µg/L per quelle con alto contenuto di cloro. Per le loro doti di stabilità chimica e fisica i PCB sono stati ampiamente utilizzati come fluidi dielettrici nei trasformatori e nei condensatori elettrici; sono stati inoltre largamente impiegati come fluidi idraulici, veicolanti o diluenti sinergici dei pesticidi, plastificanti, ritardanti di fiamma, fungicidi, componenti di vernici. In conseguenza di un così vasto impiego, di un frequente improprio smaltimento e della loro elevata persistenza ambientale, i PCB sono ormai contaminanti ambientali ubiquitari. Elevata persistenza ambientale e lipofilità determinano la tendenza al bioaccumulo di questi composti. La tossicità dei PCB, dimostrata su animali di laboratorio, e sull'uomo in seguito ad esposizione occupazionale e accidentale, si manifesta con disturbi cutanei, perdita di peso, danni epatici, disfunzioni endocrine e riproduttive. Studi sulla cancerogenicità dei PCB su modelli animali hanno messo in evidenza il loro scarso potere genotossico; pertanto essi vengono considerati cancerogeni promotori piuttosto che iniziatori. Non è stata ancora trovata una chiara evidenza che l'esposizione ai livelli ambientali di PCB sia correlabile a un aumento di rischio cancerogeno nell'uomo; la IARC ha classificato i PCB come probabili cancerogeni per l'uomo (Gruppo 2A) [IARC, 1987]. La tossicità dei PCB è correlata alla struttura dei singoli congeneri: un interesse particolare da un punto di vista tossicologico è legato a quei PCB approssimativamente stereoisomeri della 2,3,7,8-T₄CDD, i cosiddetti PCB diossina-simili, in cui le posizioni orto sono non-sostituite o sostituite con un atomo di cloro (PCB non-orto o mono-orto-sostituiti). A causa di tale struttura, l'azione tossica di questi congeneri è simile a quella della 2,3,7,8-T₄CDD, ma di minore intensità; il rischio per la salute umana o animale derivante dall'esposizione a questo tipo di PCB viene dunque valutato, analogamente a quanto accade per le miscele di PCDD e PCDF, sulla loro concentrazione totale espressa in equivalenti di 2,3,7,8-T₄CDD (TEQ) calcolati moltiplicando la concentrazione analitica di ciascun congenere per il corrispondente fattore di tossicità equivalente (TEF, vd. Tabella 9), così ottenendo la conversione del risultato analitico congenere-specifico in unità analitico-tossicologiche. Sommando i TEQ, si ottiene un solo dato che indica a quanta 2,3,7,8-T₄CDD equivalgono tutti i congeneri dosati. Questo approccio, basato sul comune meccanismo di azione dei PCB diossina-simili con PCDD e PCDF, presuppone che gli effetti tossici dei singoli congeneri siano additivi. L'esposizione umana ai PCB diossina-simili avviene simultaneamente a quella ai PCB non-diossina simili (NDL-PCB), presenti negli alimenti e nel corpo umano in concentrazioni fino a tre ordini di grandezza superiori a quelle dei DL-PCB. I congeneri più

abbondanti nei tessuti umani come risultato del loro bioaccumulo e scarso metabolismo sono i PCB 28, 52, 101, 138, 153, 180 (normalmente chiamati "indicatori"). Negli ultimi anni, sono stati condotti numerosi studi per caratterizzare l'attività tossicologica dei NDL-PCB. Per molti di questi congeneri è stata dimostrata attività immunotossica e la capacità di interferire con l'omeostasi endocrina. In particolare per alcuni congeneri è stata dimostrata in vitro e in vivo un'azione simil-estrogenica e tireostatica.

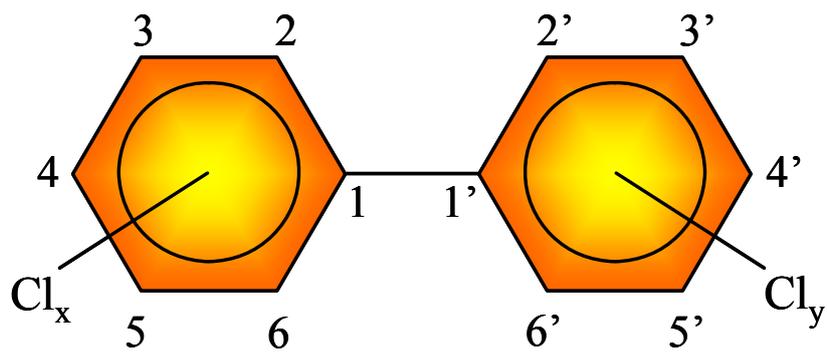
Strutture molecolari di policlorodibenzodiossine, policlorodibenzofurani e policlorobifenili.



Policlorodibenzodiossine (PCDD), N = 75



Policlorodibenzofurani (PCDF), N = 135



Policlorobifenili (PCB), N = 209

Tabella 9 - Fattori di tossicità equivalente WHO-TEF (WHO, 1997) per PCDD, PCDF, e DL-PCB nei mammiferi.

PCDD E PCDF	WHO-TEF	DL-PCB	WHO-TEF
2,3,7,8-T ₄ CDD	1	[77] 3,3',4,4'-T ₄ CB	0.0001
1,2,3,7,8-P ₅ CDD	1	[81] 3,4,4',5-T ₄ CB	0.0001
1,2,3,4,7,8-H ₆ CDD	0.1	[105] 2,3,3',4,4'-P ₅ CB	0.0001
1,2,3,6,7,8-H ₆ CDD	0.1	[114] 2,3,4,4',5-P ₅ CB	0.0005
1,2,3,7,8,9-H ₆ CDD	0.1	[118] 2,3',4,4',5-P ₅ CB	0.0001
1,2,3,4,6,7,8-H ₇ CDD	0.01	[123] 2',3,4,4',5-P ₅ CB	0.0001
O ₈ CDD	0.0001	[126] 3,3',4,4',5-P ₅ CB	0.1
		[156] 2,3,3',4,4',5-H ₆ CB	0.0005
2,3,7,8-T ₄ CDF	0.1	[157] 2,3,3',4,4',5'-H ₆ CB	0.0005
1,2,3,7,8-P ₅ CDF	0.05	[167] 2,3',4,4',5,5'-H ₆ CB	0.00001
2,3,4,7,8-P ₅ CDF	0.5	[169] 3,3',4,4',5,5'-H ₆ CB	0.01
1,2,3,4,7,8-H ₆ CDF	0.1	[189] 2,3,3',4,4',5,5'-H ₇ CB	0.0001
1,2,3,6,7,8-H ₆ CDF	0.1		
1,2,3,7,8,9-H ₆ CDF	0.1	PCB coplanari	
2,3,4,6,7,8-H ₆ CDF	0.1	PCB mono-orto-sostituiti	
1,2,3,4,6,7,8-H ₇ CDF	0.01		
1,2,3,4,7,8,9-H ₇ CDF	0.01		
O ₈ CDF	0.0001		

CADMIO

Numero atomico 48, simbolo Cd, scoperto nel 1817, metallo bianco blu, tenero duttile e malleabile. Temperatura di ebollizione di 765 °C, temperatura di fusione di 321 °C e densità di 8,65 g/cm³. Il cadmio non si trova libero in natura ma combinato in quantità variabile in tutti i minerali di zinco, il più importante dei quali è il metasilicato basico di zinco chiamato cadmia. Poiché il cadmio venne scoperto in miniere di zinco presso la rocca di Tebe, detta Cadmea (dal nome di Cadmo, fondatore della città), ciò spiega l'origine etimologica del nome di questo elemento. E' usato nell'industria per formare leghe, per l'elettroplaccatura dell'acciaio e di altri metalli, per la fabbricazione di accumulatori al ferro e per la produzione del giallo cadmio. Il cadmio è dunque un sottoprodotto dell'industria dello zinco ed è un metallo molto tossico che viene usato sempre più frequentemente. Tra le fonti di intossicazione (International Programme on Chemical Safety OMS) (14) finora identificate ci sono i prodotti agricoli (riso e grano), i molluschi, gli organi interni degli animali (fegato e rene) contenenti elevate concentrazioni del metallo o dei suoi sali. Le fonti di origine alimentare hanno importanza perchè il cadmio è un tossico ambientale che ha la maggior tendenza all'accumulo. L'assorbimento del cadmio e dei suoi composti può avvenire sia per inalazione che per ingestione; è limitato invece per contatto cutaneo. Dal 10 al 40% della quantità inalata viene assorbita dal polmone a seconda dello stato fisico e della forma chimica; l'intestino assorbe dallo 0,5% ad un massimo del 12% della quantità ingerita. Il cadmio assorbito si distribuisce in tutto l'organismo con forte tendenza preferenziale all'accumulo nel fegato e nel rene, che vengono a contenere il 50% del carico tossico totale. Nel sangue il cadmio è per lo più (90-95%) fissato all'emoglobina. Nei tessuti si lega selettivamente ad una proteina di basso peso molecolare ricca di gruppi sulfidrilici, la metallotioneina. L'escrezione del cadmio nell'uomo sembra avvenire prevalentemente con le urine. L'emivita è lunghissima, 16 anni per il contenuto corporeo totale. L'effetto tossico acuto principale del cadmio è di tipo irritativo diretto sugli epitelii. L'inalazione di fumi, vapori o polveri porta a danni polmonari la cui gravità dipende dal composto chimico, dalla dimensione delle particelle inalate e dalla durata dell'esposizione. La dose letale acuta per ingestione varia da 100 mg per i sali solubili a 8-9.000 mg per la polvere di cadmio metallico e per i sali insolubili, fra i quali il giallo cadmio. Una volta assorbito, sia per inalazione che per ingestione, il cadmio è gravemente lesivo per il rene, ove provoca una necrosi tubulare simile a quella da mercurio, salvo che per la localizzazione. Il cadmio può essere assorbito per via respiratoria e digestiva. L'assorbimento per via gastro-intestinale è tuttavia limitato, poiché provoca vomito violento. Una dieta mista normale giornaliera contiene da 30 a 60 µg di cadmio, di cui è assorbito il 5%. Il cadmio si accumula soprattutto nei polmoni, nei reni, nel fegato, nel pancreas, nella tiroide, nei testicoli e nelle ghiandole salivari. Il fegato è il principale organo di deposito iniziale. L'eliminazione dal fegato è tuttavia più rapida di quella dal pancreas e dai reni, per cui, dopo un certo tempo, la concentrazione del cadmio in questi organi supera quella del fegato. La quantità totale di cadmio nell'organismo adulto non esposto professionalmente si aggira tra 10 e 50 mg. Il cadmio assorbito si elimina in parte per le vie urinarie, intestinale e con gli annessi cutanei. Il cadmio è

dunque un tossico cumulativo che si elimina molto lentamente dall'organismo. L'intossicazione acuta per os può avere un'origine alimentare (alimenti conservati a contatto con utensili da cucina cadmiati), ma è stata osservata anche nell'industria, soprattutto in fabbriche di accumulatori e negli operai che mangiavano dopo aver manipolato elettrodi di saldatura al cadmio. Si manifesta con un episodio di gastroenterite con crampi epigastrici, vomito talora sanguinolento, diarrea e mialgie. Probabilmente l'effetto emetico del cadmio per via orale è un fattore importante che spiega la bassa mortalità per questa via di assorbimento. Un'intossicazione mortale (gastroenterite emorragica, anuria, parotite, depressione cardio-respiratoria e morte al 7° giorno) è stata tuttavia osservata in seguito all'ingestione di 5 g di ioduro di cadmio. L'intossicazione cronica si esprime attraverso varie sintomatologie:

a. denti gialli da cadmio

Si tratta di un segno clinico molto caratteristico ed è una pigmentazione gialla dello smalto, che inizia ad anello sul colletto del dente e si estende poi verso il basso lasciando sempre libero il bordo dei denti, non c'è invece impregnazione delle gengive.

b. Alterazione respiratoria.

Sono state descritte con una certa frequenza ipoosmia, riniti, bronchiti ed enfisema dovuti all'azione irritante del cadmio sulle mucose respiratorie. La funzione respiratoria continua a peggiorare dopo la fine dell'esposizione. Nelle condizioni abituali di impiego del cadmio, l'alterazione della funzione polmonare (moderata sindrome ostruttiva) sopravviene solo dopo circa 10 anni di esposizione.

c. Alterazioni renali.

Precedono di solito le alterazioni funzionali respiratorie. Classicamente si nota la comparsa nelle urine di proteine a basso peso molecolare.

d. Alterazioni ossee.

Compare una osteomalacia con dolori violenti al bacino ed agli arti inferiori che costringono il soggetto a camminare a piccoli passi.

e. Azione cancerogena.

Poteniale cancerogeno per l'uomo; nell'animale l'iniezione sottocutanea di cadmio può produrre un sarcoma nel punto di inoculo. La IARC (International Agency for Research on Cancer) (13) inserisce il cadmio nel gruppo 1: agente cancerogeno per l'uomo, ci sono sufficienti evidenze di cancerogenicità nell'uomo e negli animali da esperimento.

Ad esclusione dei soggetti professionalmente esposti, per la popolazione la maggior esposizione al cadmio deriva dall'apporto alimentare. I frutti di mare (molluschi) e gli organi interni, in particolare i reni, possiedono in termini assoluti le concentrazioni più elevate (>100 µg/kg) rispetto agli altri alimenti. Occorre precisare che la maggior quantità di cadmio presente nell'alimentazione deriva, in genere, dalle patate, dal grano, dal riso e da altri cereali, tenendo conto che, normalmente, le persone consumano questi alimenti in misura maggiore rispetto ai molluschi. Per la sua somiglianza chimica con lo zinco, le piante assorbono il cadmio soprattutto con l'acqua di irrigazione. Lo spargimento sui campi coltivati dei fertilizzanti a base di fosfati, contenenti cadmio in forma ionica come contaminante, e dei fanghi degli impianti di depurazione dei liquami provenienti dagli scarichi industriali

incrementa il livello di tale elemento nel suolo e di conseguenza la sua concentrazione nelle piante che crescono su quel terreno. Il suolo viene contaminato dal cadmio anche in seguito a deposizione.

CROMO

Numero atomico 24, il cromo è stato scoperto nel 1797 e l'origine del nome deriva dalla parola greca *chroma* che significa colore. E' molto duro, cristallino ed il metallo puro ha un colore blu-bianco. La densità è di 7190 g/dm³, la temperatura di fusione di 1907 °C e la temperatura di ebollizione di 2671 °C. Il minerale di cromo più importante è la cromite. Il cromo (International Programme on Chemical Safety OMS) (14) è uno dei metalli più interessanti sotto il profilo alimentare, ambientale e tossicologico. In natura, si presenta prevalentemente in due stati d'ossidazione, Cr(III) e Cr(VI). Le due specie si comportano in maniera completamente diversa, tanto da giustificare quello che è noto come il paradosso del cromo. Il Cr(III) è un micronutriente per i mammiferi e per l'uomo, essendo un costituente essenziale di un fattore di tolleranza del glucosio (GTF). Tale fattore sembra agire potenziando l'azione dell'insulina. Ne segue che carenze di cromo possono portare a patologie connesse con l'intolleranza glucidica ed a perdita di peso. Inoltre, sembra che il Cr(III) partecipi al mantenimento dell'integrità strutturale degli acidi nucleici. La dose giornaliera necessaria di Cr(III) è 10-60 µg/die per i bambini fino a sei mesi e di 50-200 µg/die per le altre età. Ovviamente, livelli eccessivi di Cr(III) possono determinare stati patologici. Le informazioni sul ruolo del Cr(VI) sono invece drasticamente differenti. Esso non ha ruoli biologici noti ed è caratterizzato da una tossicità da dieci a cento volte superiore. Sono citati casi di tossicità orale acuta e cronica, per inalazione, dermica e sistemica, di citotossicità, genotossicità e, infine, di carcinogenicità. E' stato inoltre dimostrato che, in condizioni opportune di temperatura, umidità, pH e composizione chimica della matrice, l'equilibrio Cr(III) - Cr(VI) può spostarsi verso destra. In base alle informazioni più recenti si è giunti alla conclusione che esistono prove sperimentali che i composti di Cr(VI) usati nei processi di produzione dei cromati, dei pigmenti e nel processo di cromatura siano cancerogeni per l'uomo. L'International Agency for Research on Cancer (13) inserisce il Cr(VI) nel Gruppo 1: cancerogeno per l'uomo, ci sono sufficienti evidenze di cancerogenicità nell'uomo e negli animali da esperimento. Non sono stati dimostrati rischi di cancerogenesi da Cr(III). La soglia di concentrazione alla quale l'uomo non incorre nel rischio di cancerogenesi, valore cautelativo che l'OMS e le varie agenzie internazionali ritengono non debba costituire un obiettivo di bonifica ma consenta valutazioni comparative della pericolosità di sostanze diverse, per il Cr(VI) è stata stabilita in 1 µg/m³ nell'atmosfera se in forma di particolato, ma addirittura in 5 ng/m³ se in forma di aerosol. Non è stato previsto alcun rischio per altre forme di assunzione. Per il Cr(III) non è previsto nessun rischio neppure per via inalatoria. Il quantitativo di sostanza che può essere assunto per tutta la vita per via orale senza rischi di cancerogenesi, anche negli individui sensibili, è stato definito sia per il Cr(III) che per il Cr(VI). Per il Cr(III) è di 1 mg/giorno per kg di peso corporeo, mentre per il Cr(VI) è di 5 µg/giorno, sempre per kg di peso corporeo. Le fonti di contaminazione da cromo sono molto numerose. Infatti, il

cromo è utilizzato nell'industria siderurgica, chimica (produzione di pigmenti, pitture, esplosivi, mordenti per tintorie, ceramiche, vetro, prodotti anticorrosivi, antisettici, astringenti, defoglianti), galvanica e conciaria. Tutte queste attività implicano l'accumulo di residui di lavorazione caratterizzati da composizione più o meno varia, ma in ogni caso contenenti concentrazioni elevate di cromo. Questi residui sono sottoposti a processi di rimozione o recupero delle varie specie di cromo e spesso si procede al loro smaltimento mediante fertilizzazione dei suoli agricoli. La giustificazione di quest'ultima pratica deriva dall'evidenza che il cromo è prevalentemente presente come Cr(III), essendo l'eventuale Cr(VI) ridotto a Cr(III) mediante numerosi meccanismi possibili e che il Cr(III) è sufficientemente insolubile da non influire negativamente sull'ambiente. È però altrettanto evidente che la concentrazione del Cr(VI), essendo questo in equilibrio dinamico con il Cr(III), è tanto maggiore quanto maggiore è quella di quest'ultimo. Inoltre il Cr(VI) è caratterizzato da un'elevata mobilità ambientale. In generale i composti del Cr (quali anidride cromica, bicromato di potassio e cromato di potassio), se assorbiti, vengono eliminati dal rene, ove determinano degenerazioni dei tubuli contorti con albuminuria e glicosuria cui può conseguire nefrosi. L'assorbimento di una dose unica di 5 g di bicromato di potassio provoca nell'uomo la morte per lesione renale. È noto che i composti del cromo esavalente giocano un ruolo importante nella mutagenesi e nella cancerogenesi. La sintomatologia dell'avvelenamento acuto è composta da sintomi locali (ulcere buccali, dolori epigastrici, vomito e diarrea) e sintomi generali (nefrosi ed ematuria). L'intossicazione acuta porta a esantemi cutanei, dermatosi ulcerose, perforazione del setto nasale, anemia emolitica, sindrome nefrosica, epatosi e cachessia. L'effetto cancerogeno si estrinseca soprattutto a livello polmonare con comparsa di tumore del polmone. Per rimarcare il paradosso del cromo occorre sottolineare che il Cr(III) è considerato un elemento essenziale per l'uomo. Anche una leggera carenza di cromo può avere gravi conseguenze sull'organismo. Le ricerche effettuate hanno mostrato che le carenze sistemiche sono molto comuni negli Stati Uniti. La carenza degli Americani è spiegata dal fatto che il suolo non contiene una quantità sufficiente di questo minerale per cui il cromo non può venire assorbito dalle colture vegetali. La raffinazione dei cibi è un'altra causa probabile della perdita di cromo. Questo può predisporre alcuni individui a carenza mentre nei diabetici può aggravare la malattia. Le persone più esposte sono gli anziani, quelli che praticano regolarmente sport molto stancanti (i corridori) e le gestanti. Soprattutto le gestanti sono molto esposte ad una carenza perché il feto utilizza grandi quantità di cromo. Il cromo può impedire la formazione di placche nelle arterie e può quindi prevenire l'aterosclerosi. Negli studi sugli animali, i ratti carenti soffrono di depositi di grasso nelle arterie, hanno una durata della vita inferiore, minore quantità di spermatozoi e quindi scarsa fertilità.

MERCURIO

Il mercurio è un metallo bianco, argenteo, liquido a temperatura ambiente ed è praticamente inalterabile; ha peso specifico molto elevato (13,59) e si estrae soprattutto dal cinabro. La sua presenza nell'ambiente è legata a fattori naturali ed all'attività umana (industriale, estrattiva, incenerimento rifiuti); la maggior fonte di contaminazione per il mare toscano è rappresentata dal Monte Amiata (Barghiani CNR Pisa 1995). Il mercurio si trova nell'ambiente nelle sue forme inorganiche ed organiche in quanto può reagire con una serie di composti il cui processo più importante ai fini tossicologici è la metilazione tramite l'agente attivo che è un comune costituente dei microrganismi (derivato della vitamina B12). L'elemento inorganico non è molto tossico e, se ingerito, viene per la maggior parte eliminato, la forma organica (metilmercurio) è invece assorbita ed è più tossica. Il suo assorbimento è a livello intestinale ed in 4 giorni è distribuito in tutto l'organismo, il picco massimo nel tessuto cerebrale avviene dopo 5 giorni. Il metilmercurio risulta più tossico di quanto non siano i sali inorganici per la sua solubilità nei tessuti adiposi degli animali dove subisce una bioaccumulazione; l'effetto tossico è espletato attraverso l'inibizione della sintesi proteica, soprattutto nel cervello, e con un'interazione con i recettori del sistema nervoso. Gli effetti in epoca prenatale sono notevolmente più importanti ed amplificati. Per le sue affinità con i gruppi sulfidrilici della cheratina, i composti organici si concentrano in quelle strutture, peli e capelli, che costituiscono degli ottimi bioindicatori; analizzando i dati del mercurio nei capelli delle persone intossicate ed in studi di popolazione sana è stato assunto che il livello al di sopra del quale vi è la possibilità di rischio per la salute umana è di 50 ppm nei capelli e di 200 microgrammi/l nel sangue, tali livelli sono da considerare più bassi per le donne in gravidanza. L'eliminazione è lenta perchè i depositi tissutali sono molto stabili. Una volta ingerito, in alcune delle sue forme, risulta solubile nel tessuto biologico e può così attraversare la barriera ematoencefalica e quella placentare, presentando un duplice rischio. Nell'uomo, l'emivita dei composti di metilmercurio, circa 70 giorni, è di gran lunga superiore a quella dei suoi sali, di conseguenza il metilmercurio può accumularsi nell'organismo ad una concentrazione più elevata. Nell'uomo la sintomatologia è conseguente ai danni subiti dal sistema nervoso centrale (soprattutto corteccia visiva e cervelletto) dato che il cervello rappresenta l'organo bersaglio del metilmercurio. I sintomi comprendono parestesie degli arti superiori ed inferiori, offuscamento e perdita dell'acuità visiva, riduzione del campo visivo, sordità, incoordinazione muscolare, letargia ed irritabilità. Dato che il metilmercurio può essere trasmesso al feto, i bambini nati da madri che presentano anche lievi intossicazioni da mercurio mostrano gravi danni cerebrali, alcuni addirittura con esito letale. I neonati hanno sintomi simili a quelli della paralisi cerebrale infantile: ritardo psichico, disturbi motori e persino paralisi. I feti risultano di gran lunga più colpiti dal metilmercurio di quanto non lo siano le madri stesse. Per l'uomo, escluso l'aspetto occupazionale, la principale assunzione di mercurio è costituita dall'alimentazione con particolare riferimento ai prodotti della pesca in quanto l'acqua potabile e gli alimenti vegetali contengono poco mercurio e quasi tutto in forma inorganica. In studi sperimentali si è dimostrato che i sali inorganici vengono assorbiti solo il 15% mentre i composti

organici l'80% e nel pesce l'80% del mercurio è in forma metilata. Come descritto in letteratura e come evidenziato nel presente studio, altro fattore da sottolineare è che la presenza del mercurio nei pesci è molto diversa da una specie ittica all'altra. Risultano pertanto importanti nella determinazione del rischio per la salute dei cittadini le abitudini alimentari non solo nella quantità assoluta di pesce mangiato ma anche nella varietà di tipologia di specie. Si può ragionevolmente ritenere che il consumo di pasti a base di pesce tale da non far superare la dose massima di assunzione di mercurio consigliata dalla FAO/OMS per non avere rischi per la salute sia dai 4 ai 7 a settimana.

PIOMBO

Il piombo appartiene al V gruppo della tavola periodica degli elementi, il numero atomico è 82, la densità è 11,34 g/cm³ ed ha il punto di fusione a 327 °C. È un metallo di colore grigio, tenero, duttile e malleabile. La cinetica del metabolismo del piombo nell'uomo (International Programme on Chemical Safety OMS) (14) è stata studiata con isotopi stabili; i dati ottenuti suggeriscono un modello tricompartmentale. Il primo comparto include il sangue, ha un'emivita media di 35 giorni ed è in diretto rapporto con il piombo ingerito. Il secondo compartimento viene identificato in gran parte con i tessuti molli ed ha un'emivita di circa 40 giorni. Si crede che questo compartimento contenga il metallo nei capelli, nel sudore e nelle secrezioni. Il terzo compartimento è quello scheletrico, contiene la maggior quantità di piombo corporeo ed ha un'emivita molto lunga. Le ossa appaiono differire l'una dall'altra nella loro velocità di assorbimento o di dismissione dell'elemento. La misura del piombo nei denti è un mezzo utile per sorvegliare l'esposizione nella popolazione umana, particolarmente nei bambini. Le forme molecolari nelle quali la maggior parte del piombo si ritrova nelle cellule non sono state chiaramente identificate, eccetto che per i corpi di inclusione intranucleari. È noto che il piombo si ritrova nel corpo nella forma bivalente. La maggior parte del piombo nella cellula è legato, poiché solo il 10% può essere rimosso dalla dialisi e molto poco è solubile nei lipidi. La tossicità di organo è soprattutto a carico del rene e le alterazioni patologiche sono conseguenze molto frequenti dell'avvelenamento sia acuto che cronico. Tali alterazioni sono osservate principalmente nelle cellule epiteliali dei tubuli contorti prossimali, principalmente sotto forma di corpi di inclusione intranucleari, ma anche di danno ai mitocondri, rigonfiamento dei tubuli, atrofia e fibrosi, sindrome tipo Fanconi, di danneggiato riassorbimento tubulare, ed iperuricemia (aumento dell'acido urico). L'evidenza di insufficienza renale è legata alle aumentate concentrazioni di urea e di acido urico nel sangue. Altro apparato interessato è il sistema vascolare ed i sintomi di malattia cardiaca sono spesso osservati nel quadro della sindrome da intossicazione da piombo. Sia nell'intossicazione acuta che in quella cronica c'è una danneggiata funzione cardiaca e sono stati segnalati danni ultrastrutturali, anomalie elettrocardiografiche, difetti nella formazione di tropomiosina e di altre proteine ed una risposta esagerata alla noradrenalina. Il piombo attraversa rapidamente la placenta ed i livelli ematici nel feto sono, di solito, superiori al 50% di quelli della madre e strettamente correlati a questi. Si evidenziano aumentate perdite fetali ma nessuna

anomalia congenita. La possibilità degli effetti tossici durante la gravidanza è più alta quando c'è un alto livello di esposizione al metallo. Una piccola frazione di piombo materno si ritrova nel latte. Gli effetti neurologici sono stati fra i primi ad essere riconosciuti e sono, fra tutte le reazioni tossiche del piombo, quelle attualmente oggetto di più attiva ricerca. Negli adulti esposti acutamente, i sintomi comprendono atrofia del nervo ottico, tremori e caduta dei polsi, alterazioni strutturali e funzionali dei nervi periferici con perdita della mielina e rallentamento della velocità di conduzione. Nei bambini, l'intossicazione avanzata si manifesta come encefalopatia con danno vascolare e degenerazione dei neuroni del cervello. Qualsiasi bambino con un contenuto di piombo nel sangue superiore a 80 µg/dl è considerato a rischio per encefalopatia. Molte delle manifestazioni dell'avvelenamento da piombo sono state descritte precedentemente, come la tossicità per il rene, per il cuore, per il fegato e per il sistema vascolare, e, allo stato attuale, vi è grande interesse sui possibili effetti sul sistema nervoso. In particolare nei bambini è stato ipotizzato che il ritardo mentale possa essere correlato con le concentrazioni di piombo nell'acqua da bere. Per il fenomeno dell'accumulo bastano 2 mg al giorno di piombo per determinare il "saturnismo". I sintomi dell'intossicazione acuta sono vomito, diarrea, dolori gastrici, ipotensione, parestesie, convulsioni, ittero, oliguria e collasso cardiocircolatorio. I sintomi dell'intossicazione cronica sono orletto scuro dei denti, coliche addominali, stipsi alternata a diarrea, ittero, ipertensione, bradicardia, sindromi anginose, polineuropatia, convulsioni, disturbi visivi, grave anemia ed insufficienza renale. La IARC (International Agency for Research on Cancer) (13) inserisce i composti inorganici del piombo nel gruppo 2A: agente probabile cancerogeno, vi sono limitate evidenze di cancerogenicità nell'uomo e sufficienti evidenze di cancerogenicità negli animali da esperimento. I composti organici del piombo sono invece inseriti nel gruppo 3: agente non classificabile come cancerogeno per l'uomo, non ci sono sufficienti evidenze di cancerogenicità nell'uomo né negli animali da esperimento.

VANADIO

È l'elemento chimico di numero atomico 23. Il suo simbolo è V. È un elemento raro, tenero e duttile, che si trova sotto forma di composto in certi minerali. Si usa soprattutto in metallurgia, per la produzione di leghe. È presente con abbondanza del 0,0136% (136 ppm) cioè è il 5 elemento per abbondanza tra gli elementi di transizione dopo Fe, Ti, Mn e Zr. Il vanadio è un metallo bianco lucente, morbido e duttile. Ha una buona resistenza alla corrosione da parte degli alcali, dell'acido solforico e dell'acido cloridrico. Esposto all'aria si ossida rapidamente a temperature superiori a 933 K (660°C). Il vanadio ha una buona consistenza ed una piccola sezione d'urto con i neutroni provenienti dalla fissione nucleare, ciò lo rende adatto per l'impiego in applicazioni legate alla produzione di energia nucleare. Chimicamente manifesta un comportamento intermedio tra metallo e non-metallo, sia acido che basico. Gli stati di ossidazione più frequentemente assunti dal vanadio nei suoi composti sono +2, +3, +4 e +5. In rari casi il vanadio può assumere anche numero di ossidazione +1. Circa l'80% del vanadio prodotto viene usato come lega ferro-vanadio o come additivo per l'acciaio. Il vanadio è stato inizialmente scoperto

da Andrés Manuel del Río, un mineralogista spagnolo, a Città del Messico nel 1801, che lo chiamò "piombo bruno". Il nome "vanadio" deriva dal nome della dea Vanadis, dea della bellezza nella mitologia norrena. Fu scelto per la bellezza e per la varietà dei colori dei composti del vanadio. Un atomo di vanadio è il componente essenziale di alcuni enzimi, in particolare la vanadionitrogenasi, usata da alcuni microorganismi per fissare l'azoto. Il vanadio è essenziale per alcuni organismi marini - gli ascidiacea ed i tunicati - dove è presente nelle proteine del loro sangue in concentrazione anche un milione di volte superiore a quella dell'acqua marina circostante. Piccole quantità di vanadio sono essenziali anche per i topi ed i polli, in cui una carenza può portare ad una crescita ridotta ed a problemi nella riproduzione. Dalla sperimentazione su alcuni modelli animali ed umani, la somministrazione di composti di vanadio sembra poter alleviare i sintomi del diabete mellito, similmente all'effetto del cromo sul metabolismo degli zuccheri. Una larga parte della ricerca è stata dedicata al diabete mellito con lo scopo di trovare un migliore trattamento per questa complessa malattia. In particolare, la ricerca fisiopatologica nei ratti, suggerisce che il vanadio potrebbe essere un possibile agente terapeutico grazie alla sua attività sulla secrezione insulinica ed alle sue proprietà insulino-simili a livello periferico. Infatti, la dimostrazione che tracce dell'elemento vanadio, posseggano capacità analoghe all'insulina nelle cellule isolate, nei tessuti ed in vivo, ha generato un notevole entusiasmo per il suo potenziale valore terapeutico nel diabete umano. Tuttavia, i meccanismi attraverso cui il vanadio provoca i suoi effetti metabolici restano scarsamente compresi. È chiaro che il trattamento con vanadio porta alla correzione di diverse anomalie associate al diabete, nel metabolismo glucidico e lipidico e nell'espressione genica. Comunque, molti di questi effetti insulino-simili in vivo possono essere attribuiti all'osservazione che il potere ipoglicemizzante del vanadio dipende dalla presenza di insulina endogena, mentre il fatto che l'omeostasi metabolica nei modelli animali non sembra essere interessata, testimonia che il vanadio non agisce del tutto indipendentemente in vivo, bensì aumenta la sensibilità dei tessuti a bassi livelli plasmatici d'insulina. Un'altra considerazione cruciale è la dipendenza dalla dose, poiché gli effetti insulino-simili del vanadio nelle cellule isolate, sono stati spesso provati ad alte concentrazioni, che non sono normalmente raggiunte nel trattamento cronico in vivo, potendo indurre effetti collaterali tossici. Inoltre, il vanadio sembra essere selettivo per specifiche funzioni dell'insulina in alcuni tessuti, mentre non riesce ad influenzarne altre. Così come non sono esattamente definite le forme intracellulari attive del vanadio, sono ancora sconosciuti i suoi siti d'azione a livello metabolico e di trasduzione del segnale. Quindi, l'obiettivo è quello di verificare l'evidenza che il vanadio sia o meno un agente insulino-simile a basse concentrazioni in vivo. Considerando gli effetti del vanadio sul metabolismo glucidico e su quello lipidico, si può concludere che esso non agisce globalmente, ma in modo selettivo, migliorando piuttosto che imitando gli effetti dell'insulina in vivo. Alla luce di quanto sopra, le proprietà antidiabetiche dei derivati del vanadio, prospettano una nuova classe di composti con promettenti capacità terapeutiche e favorevoli caratteristiche farmacocinetiche, dovute innanzitutto alla via di somministrazione orale. I composti di vanadio non sono considerati molto pericolosi, comunque gli operai

esposti a polveri di perossido di vanadio hanno mostrato severi sintomi di irritazione ad occhi, gola e naso. L'assorbimento del vanadio da parte degli esseri umani avviene soprattutto attraverso le derrate alimentari, come grano saraceno, soia, olio di oliva, olio di girasole, mele e uova. Il vanadio può avere un certo numero di effetti su salute umana, quando l'assorbimento è troppo alto. Quando la presa di vanadio avviene attraverso l'aria può causare bronchite e polmonite. Gli effetti acuti del vanadio sono irritazione di polmoni, gola, occhi e cavità nasali. Altri effetti sulla salute derivanti da assunzione di vanadio sono: malattie cardiache e vascolari, infiammazione di stomaco e intestino, danneggiamento del sistema nervoso, sanguinamento di fegato e reni, eruzioni cutanee, severo tremore e paralisi, sanguinamento del naso e mal di gola, indebolimento, malessere e mal di testa, stordimento e mutazioni comportamentali. I rischi per la salute connessi ad esposizione a vanadio dipendono dal suo stato di ossidazione. Tale prodotto contiene vanadio elementare. Il vanadio elementare può essere ossidato a pentossido di vanadio durante la saldatura. La forma del pentossido è più tossica della forma elementare. L'esposizione cronica a polvere del pentossido di vanadio e fumi può causare irritazione severa degli occhi, della pelle, delle vie respiratorie superiori, infiammazioni persistenti di trachea e bronchi, edema polmonare e avvelenamento sistematico. I segni ed i sintomi di sovresposizione includono; congiuntivite, nasofaringite, tosse, respiro affaticato, battito del cuore accelerato, cambiamenti polmonari, bronchite cronica, pallore della pelle, lingua nera-verdastra ed eruzioni cutanee allergiche.

ZINCO

Numero atomico 30, gruppo 12, temperatura di fusione di 419,53 °C densità di 7,14 g/cm³; il nome origina dal tedesco zink. Metallo duro, malleabile di colore grigio chiaro, si ottiene da minerali quali la blenda. E' utilizzato per rivestimenti galvanici di altri metalli in lega con il rame (ottone); l'ossido di zinco è usato come pigmento bianco. Lo zinco (International Programme on Chemical Safety OMS) (14) nell'organismo umano, pari a circa 2 g, è distribuito in tutti in tessuti ma si concentra in particolare nella muscolatura striata (60%), nelle ossa (30%) e nella pelle (4-6%). Solo lo zinco epatico può essere in parte mobilizzato in caso di deficit limitato nel tempo ma non esistono riserve specifiche di zinco, per cui è necessario un apporto regolare con l'alimentazione. Lo zinco è un componente essenziale di numerosi enzimi in cui svolge un ruolo strutturale, di regolazione e catalitico. Molti enzimi coinvolti nel metabolismo delle proteine e degli acidi nucleici sono zinco-proteine come l'aminoacil-RNA-sintetasi e la DNA ed RNA polimerasi. Anche l'enzima che trasforma l'angiotensina I° in angiotensina II° è un metallo-enzima di cui il catione zinco costituisce la parte attiva. Lo zinco è un componente fondamentale della fosfatasi alcalina, della lattico-deidrogenasi e della superossidodismutasi. Esso svolge un ruolo importante, insieme con il selenio e lo iodio, nel metabolismo degli ormoni tiroidei. Inoltre mantiene la configurazione di alcune proteine non enzimatiche, quali i fattori di trascrizione del DNA, l'insulina e la timulina, e quindi è importante per la maturazione delle

cellule del sistema immunitario che derivano dal timo. Svolge anche un'attività antiossidante prevenendo la perossidazione lipidica e riducendo la formazione di radicali liberi. Lo zinco è necessario per la formazione delle ossa e dei muscoli e può, in caso di carenza, diventare un nutriente limitante per tale sintesi. Lo zinco viene eliminato principalmente con le feci ma anche con le urine. Sostanziali quantità di zinco passano attraverso il circolo entero-epatico e sono riassorbite a livello dell'intestino tenue. L'omeostasi viene mantenuta principalmente attraverso la regolazione dell'assorbimento e, in minor parte, attraverso la regolazione dell'escrezione renale. Sono stati documentati nell'uomo casi di carenza acuta di zinco. Nelle zone rurali dell'Iran e dell'Egitto, dove la dieta è praticamente priva di proteine animali e dove è frequente una sindrome da malassorbimento, la carenza di zinco si manifesta con ritardi della crescita fino a casi di nanismo ipogonadico, epatomegalia ed anemia. Esiste anche una malattia genetica, l'acrodermatite enteropatica, che determina un malassorbimento di zinco ed è caratterizzata da diarrea cronica, dimagrimento, alopecia, lesioni cutanee e delle mucose periorali ed intestinali, rallentamento dei processi di cicatrizzazione cutanea e caduta delle difese immunitarie (immunità cellulo-mediata) con frequenti candidosi. Altri gruppi a rischio da carenza di zinco sono i neonati prematuri, i bambini in crescita, le donne in gravidanza e durante l'allattamento, gli anziani ed i pazienti con AIDS. Alcuni ritardi di crescita osservati in popolazioni occidentali e del Medio Oriente potrebbero dipendere da deficienze lievi ma croniche di zinco. I vari studi effettuati sulla popolazione anziana circa gli effetti benefici di una supplementazione di zinco arrivano a conclusioni molto contrastanti. Probabilmente un aumento dell'apporto di zinco rispetto alle raccomandazioni è necessario solo quando nell'anziano si riscontra un alterato metabolismo associato ad una riduzione della risposta immunitaria, con un aumento della suscettibilità alle infezioni ed un ritardo nella guarigione delle ferite. Non è comunque semplice definire una carenza marginale di zinco perché troppi fattori, anche non nutrizionali, influenzano la concentrazione di questo elemento. Sono stati riportati casi di tossicità acuta da zinco in pazienti dializzati, per cessione di zinco dai contenitori dell'acqua di dialisi. La tossicità acuta si verifica con dosi di almeno 2 g. e si manifesta con nausea, vomito e febbre. Pur non essendo chiari i meccanismi dell'effetto tossico, è però dimostrato che un'introduzione prolungata di zinco a livelli elevati (75-300 mg/die) modifica l'utilizzazione del rame a livello dei tessuti con conseguente riduzione dei leucociti e comparsa di anemia di tipo microcitico. Anche l'assorbimento del magnesio e del calcio sembrano essere alterati in caso di elevati apporti di zinco a causa della competizione per i siti di assorbimento intestinale. Apporti elevati di zinco potrebbero quindi avere effetti negativi sullo stato delle ossa, soprattutto in soggetti con basso apporto di calcio e di magnesio.

Allegato 2 "Questionario"

MONITORAGGIO SU MATRICI ORGANICHE IN TERRITORI VICINI AD INCENERITORI e/o IMPIANTI DI TERMOVALORIZZAZIONE DI RIFIUTI

Data della compilazione del questionario

Luogo di residenza (Se residente nello stesso luogo da almeno 5 anni, proseguire)

Età (Se compresa fra 30 e 50 anni proseguire)

Sesso

Notizie per l'identificazione

Nome e Cognome

Data di nascita

Luogo di nascita

Domicilio

Comune
Provincia

Distanza dell'abitazione dall'impianto di smaltimento rifiuti (Km)

Ha mai vissuto al di fuori dell'Italia (o della zona di residenza) per almeno 6 mesi?

Sì No

Se sì dove

Periodo dal

al

Luogo (città/stato)

Antropometria

Altezza (cm)

Peso (Kg)

Peso abituale negli ultimi 5 anni (Kg)

Ha mai perso più di 10 Kg nell'arco di 6 mesi?

Sì No

Se sì in quali anni?

Esposizione occupazionale e ambientale

Attuale occupazione (specificare dettagliatamente)

Da quanto tempo svolge la sua attuale occupazione?

Ha mai lavorato al di fuori dell'Italia (o della zona di residenza) per almeno 6 mesi?

Sì No

- Se sì tipo di lavoro

- Periodo dal

al

- Luogo (città/stato)

Ha mai avuto qualche malattia o avvelenamento da esposizione a sostanze chimiche sul lavoro o per altre attività?

Sì No

- Se sì tipo di lavoro o attività

- Malattia o avvelenamento

- Data

- Luogo (comune/provincia)

Ha mai lavorato in un'industria di pesticidi?

Sì No

- Se sì, tipo di lavoro

- Periodo dal

al

- Luogo (comune/provincia)

Ha mai lavorato in una industria del legno (inclusi il trattamento o l'installazione di articoli di legno)?

Sì No

- Se sì, tipo di lavoro

- Periodo dal

al

- Luogo (comune/provincia)

Ha mai lavorato in un'azienda agricola?

Sì No

- Se sì, prodotti chimici utilizzati

- Periodo dal

al

- Luogo (comune/provincia)

Ha mai utilizzato pesticidi durante o al di fuori dell'orario di lavoro?

Sì No

- Se sì, tipo di lavoro/attività

- Periodo dal

al

Dieta

Descriva la frequenza del consumo in volte al mese in accordo con le quantità suggerite

Tipo di cibo	Quantità	Volte/mese	Tipo di cibo	Quantità	Volte/mese
Latte intero			Fegato		
Latte parz. scremato			Prosciutto, salame		
Yogurt			Pesce		
Cappuccino			Frutti di mare		
Uova			Formaggio fresco		
Pollo			Formaggio stagionato		
Manzo			Formaggio fuori pasto		
Maiale			Cioccolato al latte		

Riassumendo:

Tipo di cibo	Volte/mese
Carne (sia rossa che bianca)	
Pesce (tutti i tipi)	
Formaggio	

Consumo di tabacco e alcool

Ha mai fumato una o più sigarette o sigari al giorno per più di un anno?

Sì No

Se sì, lei attualmente fuma?

Se sì, numero sigarette al giorno

Numero sigari al giorno

A quanti anni ha cominciato a fumare regolarmente?

A quanti anni ha smesso di fumare?

Qual è il suo consumo settimanale di bevande alcoliche e superalcoliche? (ultimi due anni)

Birra	Non bevo birra	
	Meno di una regolare bottiglia o lattina	
	1-2 bottiglie o lattine	
	Più di due bottiglie o lattine	
	Quante bottiglie o lattine a settimana?	

Vino	Non bevo vino	
	Meno di un bicchiere (< 10 cl)	
	1-2 bicchieri (10-20 cl)	
	3-4 bicchieri (30-40 cl)	
	Una bottiglia (750 ml)	
	Più di una bottiglia (> 750 ml)	
	Quante bottiglie a settimana?	

Superalcolici	Non bevo liquori	
	Meno di un drink (< 5 cl)	
	1-2 drink (5-10 cl)	
	Più di due drink (> 10 cl)	
	Quanti drink a settimana?	

Note

Allegato 3 "Informativa sulla privacy"

AZIENDA USL 9 DI GROSSETO
MONITORAGGIO SU MATRICI BIOLOGICHE IN TERRITORIO VICINI AD INCENERITORI E/O IMPIANTI
DI TERMOVALORIZZAZIONE DI RIFIUTI
TUTELA DELLA PRIVACY
-D.L.S 196/03-

Gentile Signore/a,

Il codice in materia di protezione dei dati personali (Decreto Legislativo n. 196/2003) sancisce a favore degli interessati una serie di diritti, Lei, in quanto interessato/a dei trattamenti effettuati presso l'Azienda U.S.L. n.9 di Grosseto e presso l'Istituto Superiore di Sanità, titolari del trattamento, ha il diritto di essere informato/a sulle caratteristiche del trattamento dei suoi dati personali e sui diritti che la legge Le riconosce. Per quanto sopra, ai sensi dell'articolo 13 del Codice in materia di protezione dei dati personali (Decreto Legislativo n. 196/2003). Le forniamo le seguenti informazioni.

Finalità del Trattamento

Il trattamento dei dati personale e/o sensibili è finalizzato a scopo di ricerca scientifica – epidemiologica. Nello specifico il trattamento dei Suoi dati personali e/o sensibili è finalizzato nell'ambito del monitoraggio di matrici biologiche in territori vicini ad inceneritori e/o impianti di termovalorizzazione dei rifiuti. In particolare i dati personali che lei fornirà, cioè le informazioni personali e sanitarie che la riguardano, aiuteranno ad arrivare all'individuazione e valutazione del rischio per la salute dei cittadini che abitano in zone vicine ad impianti di incenerimento e di termovalorizzazione dei rifiuti ed esposte potenzialmente a sostanze ad azione tossica come diossine (PCDD), furani (PCDF), policlorobifeniti (PCB) e metalli pesanti (cadmio, cromo totale, mercurio, piombo, vanadio e zinco). Il progetto si propone di verificare la concentrazione di tali sostanze nel sangue umano, prelevato da volontari che abitano in aree che possono essere influenzate dalle emissioni degli impianti di Valpiana e Casone di Scarlino. Sarà inoltre effettuato il prelievo di sangue in volontari che abitano in aree sicuramente non interessate dalle ricadute di tali impianti. I prelievi saranno riuniti in pool costituiti ciascuno da almeno 10 donatori ed il risultato analitico sarà quindi collettivo e non del singolo individuo; i dati saranno utilizzati per la ricerca scientifica, per fini statistici ed epidemiologici e saranno diffusi in maniera aggregata e non personale attraverso i comuni canali della stampa scientifica e non. L'intervista durerà 10 minuti e l'indagine si svolgerà dal secondo semestre 2005 al primo semestre 2006.

Modalità del trattamento – comunicazione e diffusione dei dati

Il trattamento dei suoi dati avverrà, con o senza l'ausilio di strumenti informatici, in modo da garantire la sicurezza e la riservatezza dei dati stessi per tutta la durata della ricerca. I Suoi dati saranno utilizzati proteggendo la sua riservatezza, secondo quanto previsto dalla normativa, il trattamento dei suoi dati è improntato ai principi di correttezza, liceità e trasparenza. I Suoi dati saranno utilizzati, nei modi previsti dalla legge e nel rispetto del segreto professionale d'ufficio. Qualunque informazione che lei vorrà fornirci sarà considerata assolutamente confidenziale i suoi dati personali e sensibili saranno raccolti dal Responsabile e/o dai suoi collaboratori appositamente autorizzati per le esclusive finalità connesse alla ricerca e non saranno comunicati né diffusi a terzi se non in forma esclusivamente anonima. Esclusivamente in funzione della ricerca i dati raccolti saranno trasmessi all'Istituto Superiore di Sanità. I risultati verranno resi noti in forma rigorosamente anonima ed aggregata e quindi sarà assolutamente impossibile risalire alle singole persone che hanno partecipato all'indagine.

Natura obbligatoria del conferimento

Il conferimento dei Suoi dati, pur avendo natura facoltativa, risulta indispensabile ai fini dell'espletamento della ricerca nonché per l'adempimento dei connessi obblighi di legge. In assenza di detto conferimento non potrà essere effettuato la ricerca con la sua partecipazione.

Titolare responsabile del trattamento dati

Titolare del trattamento dei dati (raccolta, registrazione, elaborazione, conservazione, ecc) è l'Azienda U.S.L. n. 9 di Grosseto, con sede in via Cimabue,109 – 58100 Grosseto, presso la quale si svolge la sperimentazione in persona del Direttore Generale.

Il Responsabile del trattamento dei dati è il Responsabile della sperimentazione Dr. Maurizio Spagnesi.

Gli incaricati del trattamento dei dati sono i soggetti formalmente autorizzati nell'ambito della ricerca sperimentazione.

Il Responsabile esterno del trattamento dei dati è l'Istituto Superiore di Sanità nella persona di dr.ssa Elena De Felip, con sede a Roma viale Regina Elena n. 299 Roma.

L'elenco dei soggetti autorizzati al trattamento dei dati può essere visionato, su richiesta, presso il suddetto responsabile del progetto di ricerca.

Per qualunque ulteriore informazione riguardo l'indagine può rivolgersi al dr. Maurizio Spagnesi, referente aziendale del progetto tel. 0566-59556, e-mail: m.spagnesi@usl9.toscana.it

Diritti dell'interessato

Lei ha diritto di avvalersi dell'art. 7 del D.Lgs. n.196/2003 per l'esercizio dei suoi diritti.

In qualità di interessato al trattamento e più precisamente potrà rivolgersi al Responsabile della ricerca per:

- ottenere la conferma dell'esistenza e la comunicazione in forma comprensibile dei dati personali che la riguardano, l'aggiornamento, la rettifica, ovvero, quando vi ha interesse l'integrazione dei dati, la cancellazione, la trasformazione in forma anonima o il blocco dei dati trattati in violazione di legge (sempre che non esistano obblighi di conservazione) compresi quelli di cui non è necessaria la conservazione in relazione agli scopi per i quali i dati sono stati raccolti o successivamente trattati.
- Opporsi, in tutto o in parte per motivi legittimi al trattamento dei dati personali che lo riguardano, ancorché pertinenti con lo scopo della raccolta.

Grazie per la sua collaborazione,

Referente Aziendale del progetto
-Dr. Maurizio Spagnesi-

DICHIARAZIONE DI CONSENSO

Il/La sottoscritto/a _____ letta l'informativa che precede dichiara ai sensi dell'art.13 D.Lgs n.196/2003,

di esprimere il proprio consenso al trattamento dei propri dati personali e sensibili raccolti nell'ambito della ricerca finalizzata al monitoraggio su matrici biologiche in territori vicini ad inceneritori e/o impianti di termovalorizzazione di rifiuti nei termini e nei modi indicati ai punti precedenti,

di acconsentire alla comunicazione o pubblicazione per scopi scientifici dei dati raccolti nell'ambito della ricerca previa anonimizzazione degli stessi a cura e sotto la responsabilità del Referente Aziendale del progetto.

NOME dell'interessato e/o
del suo Rappresentante (in stampatello) _____
DATA _____

FIRMA dell'interessato e/o FIRMA DEL RAPPRESENTANTE LEGALMENTE
RICONOSCIUTO _____ DATA _____

Attenzione di aver fornito la presente informativa e consenso.

Firma leggibile _____

Data _____

Allegato 4 "Bibliografia"

[1] J.S. Scire, F.R. Robe, M.E. Fermau, R.J. Yamartino, "A user's guide for the CALMET meteorological model (version 5.5)", Earth Tech, Inc., Concord, MA, USA (1999).

[2] J.S. Scire, R.J. Yamartino, D.G. Strimaitis "A user's guide for the CALPUFF meteorological model (version 5.5)". Earth Tech, Inc., Concord, MA, USA (1999).

[3] US EPA, "Guidelines on air quality models", 40 CFR Ch. I, Appendix W to Part 51, Environmental Protection Agency, USA (2003).

Abballe A., Ballard T., Dellatte E., di Domenico A., Ferri F., Fulgenzi AR, Iacovella N., Ingelido AM., Malisch R., moniero R., Porpora MG., Risica S., tancredi F., Ziemacki G., and De Felip E. (2007). Environmental Contaminants in Human Milk: Concentration Levels and Time Trends in Italy. *Chemosphere*, in press.

COMMISSION DIRECTIVE 2006/13/EC of 3 February 2006 amending Annexes I and II to Directive 2002/32/EC of the European Parliament and of the Council on undesirable substances in animal feed as regards dioxins and dioxin-like PCBs.

The EFSA Journal (2005) 284, 1-137.

REGOLAMENTO (CE) N. 1881/2006 DELLA COMMISSIONE del 19 dicembre 2006 che definisce i tenori massimi di alcuni contaminanti nei prodotti alimentari.

Recommendation of the EFTA Surveillance Authority No.144/06/COL of 11 May 2006, on the reduction of the presence of dioxins, furans and PCBs in feedingstuffs and foodstuffs.

Consonni D., Sindaco R., Bertazzi PA. (2006). Valori TEQ ematiche nella popolazione generale. Rassegna della letteratura. www.sanita.lombardia.it/prevenzione/.

De Felip E., Porpora M.G., di Domenico A., Ingelido A.M., Cardelli M., Cosmi E.V., Donnez J. (2004). Dioxin-like compounds and Endometriosis: A Study on Italian and Belgian Women of Reproductive Age. *Toxicology Letters*, 150, 203-209.

Ingelido AM, Ballard T., Dellatte E., di Domenico A., Ferri F., Fulgenzi A.R. Herrmann T., Iacovella N., Miniero R., Pöpke O., Porpora M.G and De Felip E. (2007). *Chemosphere*, doi:10.1016/j.chemosphere.2006.05.111. Polychlorinated biphenyls (PCBs) and polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) in milk from Italian women living in Rome and Venice.

Jursa S., Chovancova J., Petrik J., Loksa J. (2006) Dioxin-like and non-dioxin-like PCBs in human serum of Slovak population *Chemosphere* 64, 686-691.

Wittsiepe J., Fürst P., Schey P., Lemm F., Kraft M., Eberwein G., Winneke G., Wilhelm M. (2007) *Chemosphere*, doi:10.1016/j.chemosphere.2006.05.118.

EPA Method 1613, Tetra-Through Octa-Chlorinated Dioxins and Furans by Isotope Dilution HRGC/HRMS, EPA 821-B-94-005, 1994.

Van Leeuwen, FXR, Malish R. Results of the third round of WHO-coordinated exposure study on the levels of PCBs, PCDDs and PCDFs in human milk (2002). *Organohalogen Compounds* 56:311-316.

Allegato 5 "Personale coinvolto"

Unità Funzionale Igiene e Sanità Pubblica Zona 1 "Colline Metallifere" Azienda USL 9 di Grosseto:

Maurizio Spagnesi	Dirigente Medico Responsabile U.F.,
Pierangela Domenica	Dirigente Medico,
Elisabetta Pretolani	Infermiera Professionale,
Mariangela Gucci	Tecnico della Prevenzione,
Nicla Vigetti	Tecnico della Prevenzione.

Unità Funzionale Sanità Pubblica Veterinaria Zona 1 "Colline Metallifere" Azienda USL 9 di Grosseto:

Alberto Saragosa	Dirigente Veterinario Responsabile U.F.,
Domenico Burgassi	Dirigente Veterinario,
Donatella Corsini	Tecnico della Prevenzione,
Giuseppe Pugliano	Tecnico della Prevenzione.

Unità Funzionale TASFUSIONALE Zona 1 "Colline Metallifere" Azienda USL 9 di Grosseto:

Francesco Casalino	Dirigente Medico,
Sandra Venturi	Tecnico di Laboratorio
Moreno Viligiardi	Tecnico di Laboratorio

Dipartimento ARPAT di Grosseto:

Roberto Netti	Dirigente Chimico,
Ettore Lorenzoni	Tecnico di Laboratorio,
Chiara Martini	Tecnico di Laboratorio,
Simonetta Sbrighi	Tecnico di Laboratorio.

Università degli Studi di Siena "Centro per lo Studio dei Sistemi Complessi":

Andrea Corti	Ingegnere,
Paolo Giambini	Ingegnere,
Matteo Carpentieri	Ingegnere.

Unità Operativa Istituto Superiore di Sanità, Reparto di Chimica Tossicologica:

Elena De Felip	Dirigente Biologo
Annalisa Abballe	Ricercatore (collaboratore esterno),
Alessandro di Domenico	Dirigente di Ricerca,
Fabiola Ferri	Collaboratore Tecnico Enti di Ricerca,
Igor Fochi	Ricercatore (collaboratore esterno),
Annarita Fulgenzi	Collaboratore Tecnico Enti di Ricerca
Nicola Iacovella	Collaboratore Tecnico Enti di Ricerca,
Annamaria Ingelido	Ricercatore (collaboratore esterno),
Silvia De Luca	Ricercatore (collaboratore esterno).