

Inquinamento ambientale, cibo ed effetti sulla salute: problematiche metodologiche ed approccio innovativi

C. Giosuè¹, A. Traina¹, C. Di Bella², R. Allegro², D. Carpintieri², V. Cusimano³, M. Del Core⁴, A. Bellante⁴, F. Falco⁵, S. Gherardi⁶, M. Sprovieri⁴

¹ Consiglio Nazionale delle Ricerche, Istituto per lo Studio degli Impatti Antropici e Sostenibilità in ambiente marino (IAS-CNR), 90149 Palermo, Italia

² Istituto Zooprofilattico Sperimentale della Sicilia (IZSSi), 90129 Palermo, Italia

³ Consiglio Nazionale delle Ricerche, Istituto di Analisi dei Sistemi ed Informatica "A. Ruberti" (IASI-CNR), 00168 Roma, Italia

⁴ Consiglio Nazionale delle Ricerche, Istituto per lo Studio degli Impatti Antropici e Sostenibilità in ambiente marino (IAS-CNR), 91021 Torretta Granitola, Campobello di Mazara (TP), Italia

⁵ Consiglio Nazionale delle Ricerche, Istituto per le Risorse Biologiche e le Biotecnologie Marine (IRBIM-CNR), 91026 Mazara del Vallo, Italia

⁶ Consiglio Nazionale delle Ricerche, Istituto di Scienze Marine (ISMAR-CNR), 80133 Napoli, Italia



1. Dalla sorgente di inquinamento al cibo: un pathway primario di contaminazione per l'uomo

1.1. Impatto antropico e Siti di bonifica di Interesse Nazionale (SIN)

Tutte le azioni umane possono agire sull'ambiente, sulla salute e sul *welfare* del territorio, secondo un meccanismo di complesse e interagenti relazioni di fattori biotici e abiotici, appartenenti a sistemi diversi ma strettamente interconnessi. Conseguentemente, gli impatti antropici ("dell'uomo", "che concerne l'uomo") derivanti delle interazioni uomo-ambiente sono numerosi, ed oggi non si può più parlare di ambiente puro o naturale, ma di ambiente a differenti gradi di antropizzazione (trasformazioni in funzione delle condizioni ambientali, resilienza e capacità di adattamento, dell'organizzazione sociale e del livello della civilizzazione). Gli effetti di tali impatti (nel breve, medio e lungo periodo) si possono riscontrare anche a distanze imprevedibili rispetto alle sorgenti, rappresentando dunque una problematica su scala mondiale.

In Italia, in funzione dello stato di impatto antropico (quantità e pericolosità degli inquinanti presenti, livello di rischio sanitario ed ecologico, nonché di pregiudizio per i beni culturali ed ambientali), sono stati definiti i cosiddetti Siti di bonifica di Interesse Nazionale (SIN) (Art. 252, comma 1 del D.Lgs. 152/06 e ss.mm.ii.). In tali aree, a seguito di attività industriali (in corso, in conversione o dismesse) le caratteristiche dei suoli, delle acque superficiali e sotterranee sono state alterate, con conseguenze tuttora presenti. Alcuni SIN comprendono aree terrestri e marine, inclusi i porti, così come zone interessate da "incidenti ambientali" (con rilascio di sostanze inquinanti), ex miniere, cave, discariche, ecc... I perimetri di tali territori, sono stati definiti dal Ministero dell'Ambiente e della Tutela del Territorio e del Mare (MATTM), d'intesa con le regioni interessate, ma spesso gli effetti antropici si estendono ben oltre le stesse delimitazioni. Conseguentemente, le valutazioni degli impatti ambientali e del rischio per la salute delle popolazioni residenti nei SIN dovrebbero prevedere opportuni piani di monitoraggio che includano anche le aree limitrofe (individuate sulla base delle caratteristiche delle sorgenti inquinanti, delle condizioni morfologiche e ambientali del territorio ecc...).

Le procedure di bonifica sono conseguentemente complesse, operando in sistemi ambientali caratterizzati da funzionalità fluide, che richiedono alla comunità scientifica metodologie interdisciplinari in continua evoluzione. Il MATTM può avvalersi del supporto dell'Istituto Superiore per la Protezione e la Ricerca Ambientale (ISPRA), dall'Agenzia Regionale per la Protezione dell'Ambiente/Agenzia Provinciale per la protezione dell'Ambiente (ARPA/APPA), dell'Istituto Superiore di Sanità (ISS) e di altri soggetti pubblici o privati di comprovata esperienza (anche di competenza regionale) per la loro realizzazione. In seguito alla modifica dei criteri di

individuazione dei SIN (art. 36-bis della Legge 07 agosto 2012 n. 134), il DM dell'11 gennaio 2013 ha riclassificato i SIN, riducendoli da 57 a 39. Oggi, successivamente ad alcuni ricorsi, il numero complessivo dei SIN ammonta a 41 (figura 1).

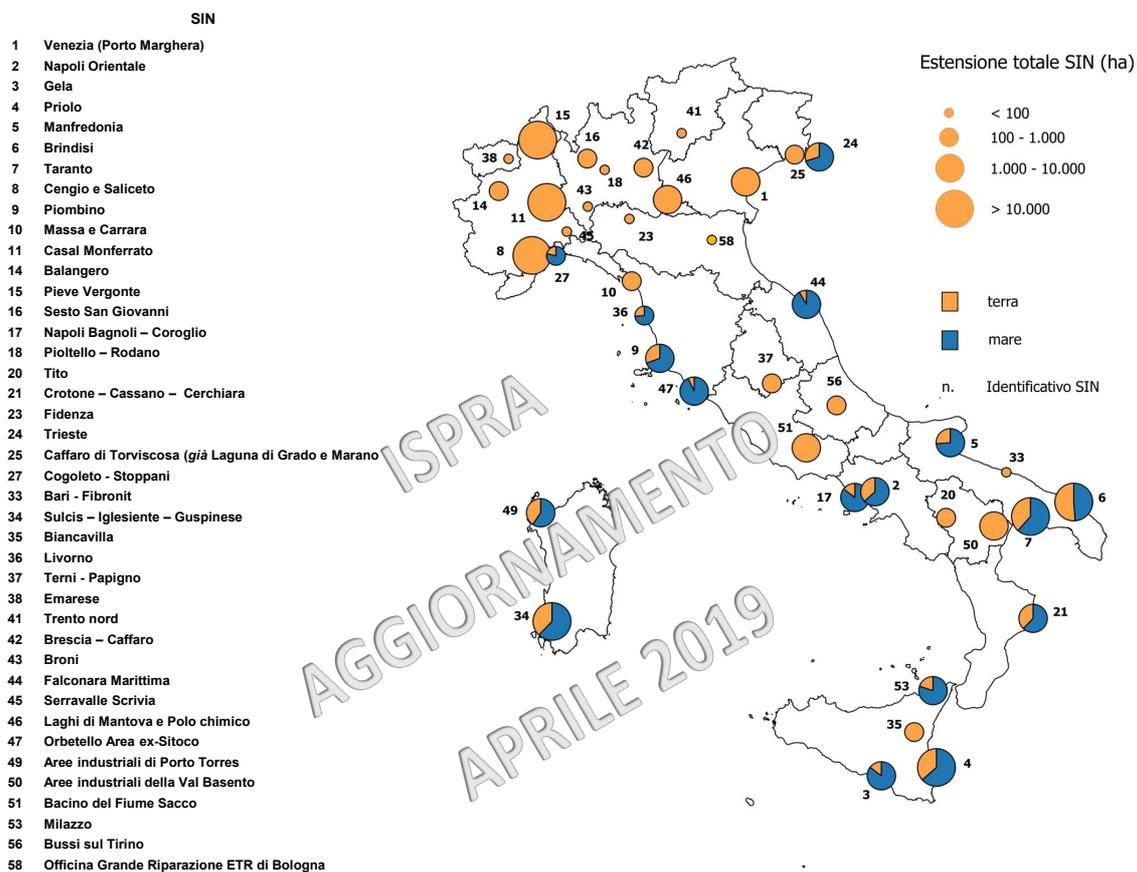


Figura 1 : Distribuzione geografica dei SIN sul territorio italiano (Fonte ISPRA aprile 2019)

1.2. Principali inquinanti ambientali ed effetti sulla salute umana

I metalli pesanti come arsenico (As), cadmio (Cd), cromo (Cr), rame (Cu), mercurio (Hg) piombo (Pb), nichel (Ni) e zinco (Zn) si trovano nell'ambiente sia per cause naturali (ad es. erosione del suolo e agenti atmosferici della crosta terrestre) che antropogeniche (ad es. estrazione mineraria, effluenti industriali, deflusso urbano, scarico delle acque reflue, agenti di controllo degli insetti o delle malattie applicati alle colture e molti altri). Sebbene alcuni metalli pesanti (Co, Cu, Cr, Ni e Zn) a basse concentrazioni svolgano funzioni biologiche “chiave” per gli organismi, se presenti in elevate quantità possono essere potenzialmente tossici. I cosiddetti metalli pesanti non essenziali (Cd, Pb e Hg) sono invece tossici già a concentrazioni molto basse (Godt et al., 2006; Bernhoft, 2012; Wani et al., 2015). A causa delle loro proprietà chimiche, numerosi metalli possono legarsi a specifici siti di legame presenti nelle proteine enzimatiche o al DNA inibendo la loro attività

biologica con conseguente tossicità e deterioramento ossidativo delle macromolecole biologiche (Flora et al., 2008, Jaishankar et al., 2014; Tamás et al., 2014).

Gli idrocarburi policiclici aromatici (IPA) sono un'altra classe di contaminanti, generati dalla pirolisi e dalla combustione incompleta della materia organica (Girelli et al., 2014; Santonicola et al., 2017), e sono stati classificati come genotossici e possibilmente/probabilmente cancerogeni per l'uomo (IARC, 2010). Tra questi, il benzo(a)pirene è il più studiato ed è classificato come cancerogeno per l'uomo nel gruppo 1 (IARC, 2010). Secondo il comitato scientifico dell'UE per l'alimentazione, il benzo(a)pirene (BaP) e Σ 4PAHs (benzo(a)pirene + benzo(a)antracene + chrysene + benzo(b)fluorantene) possono essere utilizzati come markers della presenza degli IPA negli alimenti (Regolamento (CE) n. 1881/2006 ss.mm.ii.).

Un'altra importante famiglia di inquinanti è rappresentata dai policlorodibenzodiossine (PCDD) e policlorodibenzofurani (PCDF), comunemente indicate come "diossine", che contano 210 congeneri con diversi gradi e modelli di clorazione. Diciassette di essi sono caratterizzati dalla sostituzione del cloro nelle posizioni 2, 3, 7 e 8 e sono in grado di legarsi al recettore Ah citosolico ed esercitare diverse azioni tossiche quali cancerogenicità, immunotossicità ed interferenza endocrina. Questi composti sono originati principalmente dai processi di incenerimento incompleto e, nel corso degli anni, la loro emissione è progressivamente diminuita grazie all'introduzione di nuove tecnologie e le politiche orientate ad un abbassamento dei limiti di emissione (Direttiva 2000/76/CE della Commissione). Infine, tra i contaminanti persistenti e più generalmente identificati nell'ambiente, i policlorobifenili (PCB) rappresentano un'altra famiglia di inquinanti strettamente correlata alla precedente, prodotti anche dai processi di incenerimento incompleto di materia organica. I PCB sono stati ampiamente utilizzati come fluidi dielettrici e di scambio termico, dagli anni '30 agli inizi degli anni '80. Contano 209 congeneri e 12 di essi sono definiti PCB diossina-simili (DL-PCB), per la stessa tipologie di effetti tossici sull'organismo. La classe dei PCB comprende anche congeneri non diossina-simili (NDL-PCB), che sono molto abbondanti nelle matrici ambientali e biologiche e che hanno effetti tossici sullo sviluppo neurologico, sul sistema endocrino ecc.. Diossine e PCB accumulati nell'ambiente a causa della loro elevata persistenza e lipofilia, entrano nelle catene alimentari e si bio-concentrano negli organismi (EFSA, 2005; Ingelido et al., 2009; Turrio-Baldassari et al., 2009; Lorenzi et al., 2016; Ferrante et al., 2017).

1.3. Alimentazione come principale pathway di esposizione

L'uomo, in relazione alle caratteristiche chimico-fisiche del contaminante, può esserne esposto attraverso diverse vie:

- inalazione;
- ingestione (cibo, bevande, contatto delle mani con la bocca);
- assorbimento dermico.

Negli ultimi anni, l'interesse della comunità scientifica relativo agli effetti degli inquinanti sulla salute umana è aumentato notevolmente, e diversi studi hanno dimostrato che l'alimentazione rappresenta il principale *pathway* di esposizione ai contaminanti (circa il 90% del totale - SCF 2000). I prodotti di origine animale (carne, latte, uova, pesce ecc...) sono quelli che maggiormente incidono sulla quota di esposizione delle popolazioni europee (Fürst et al., 1992; Fattore et al., 2008). Tale aspetto è correlato sia ai più bassi contenuti dei contaminanti lipofili nei vegetali, sia alle abitudini alimentari di tali popolazioni (EFSA 2005, 2010; Abramsson-Zetterberg et al., 2014; Diletti et al., 2018). I contaminanti presenti nell'aria, nelle acque e nel suolo possono, infatti, entrare in modo sinergico all'interno delle catene trofiche (box 1) raggiungendo livelli differenti in prodotti alimentari come carne, latte, uova, pesce e vegetali e attraverso meccanismi di trasferimento e di bio-accumulo specie-specifici (EFSA, 2005, 2008, 2009, 2010, 2012a, 2012b, 2012c, 2012d, 2014a, 2014b, 2015a, 2015b). Diversi studi hanno rilevato elevati livelli di contaminanti persistenti, quali IPA, policlorobifenili (PCB), diossine (PCDD e PCDF) e metalli pesanti soprattutto in matrici di origine animale provenienti da aree inquinate determinando, a diversi livelli, rischi di esposizione per l'uomo (Krokos et al., 1996; ISTISAN, 2003; EFSA, 2005, 2008, 2009, 2010, 2012a, 2012b, 2012c, 2012d, 2014a, 2014b, 2015a, 2015b; Lutz et al., 2006; Lapole et al., 2007; Mamontova et al., 2007; Turrio-Baldassari et al., 2009; Ingelido et al., 2009; Girelli et al., 2014; Abramsson-Zetterberg et al., 2014; Lorenzi et al., 2016; Chen et al., 2017; Ferrante M. et al., 2017; Ferrante M.C. et al., 2017; Diletti, 2018).

L'esposizione umana agli inquinanti presenti negli alimenti è altresì correlata alle abitudini alimentari (composizione della dieta, livelli di ingestione degli alimenti, ecc...) e ad aspetti socio demografici (vedi Capitolo 2 per una disamina profonda sulla valutazione del rischio).

BOX 1: Trasferimento e bio-accumulo dei contaminanti lungo la catena trofica

In generale, i contaminanti dispersi in fase aerea per volatilizzazione possono ritrovarsi sulle foglie ed accumularsi nelle piante, ma anche depositarsi come polvere sul suolo ed essere assorbiti per via radicale. Diversi studi hanno però dimostrato che le operazioni di pulizia, effettuate prima del consumo dei vegetali, possono ridurre alcune classi di inquinanti, come gli idrocarburi policiclici aromatici (IPA) ad alto peso molecolare. Inoltre, per molte categorie di contaminanti lipofili l'assorbimento radicale può essere trascurato (Wild and Jones, 1992; Welsch-Pausch and MCLachlan, 1998; Kipopoulou et al., 1999; ISTISAN, 2003). Diversamente gli inquinanti possono entrare nella catena alimentare accumulandosi nei compartimenti lipofili degli animali, attraverso l'assorbimento dermico, l'inalazione e l'ingestione di acqua e suoli inquinati (Krokos et al., 1996; Chen et al., 2017; Lutz et al., 2006; Lapole et al., 2007; Mamontova et al., 2007; Girelli et al., 2014; Lorenzi et al., 2016; Chen et al., 2017; Ferrante et al., 2017). La diversa fisiologia degli organismi terrestri, in particolare connessa al processo digestivo, influisce sui processi di accumulo e degradazione degli inquinanti, non determinando una relazione sempre diretta tra profili di inquinanti ingeriti ed accumulati (Thomas et al., 1999; APAT, 2006; Guo et al., 2019; Lorenzi et al., 2020). I poligastrici, come ad esempio le vacche, presentano un sistema digestivo che dipende molto dalle attività della flora ruminale e intestinale, che può degradare e modificare il profilo di alcune categorie di inquinanti, come ad esempio i PCB, che si accumulano soprattutto nel grasso e che sono in parte escreti nelle feci e nelle urine. I differenti profili di PCB rispetto a quelli ingeriti possono quindi ritrovarsi nel grasso del latte e nella carne, con concentrazioni variabili per effetto dei complessi processi biochimici a carico del grasso corporeo, che si accumula e si mobilita in relazione allo stadio fisiologico dell'animale (Thomas et al., 1999; APAT, 2006; Guo et al., 2019; Lorenzi et al., 2020). Il diverso sistema digestivo influenza anche l'assorbimento dei metalli pesanti, minore nei poligastrici rispetto ai monogastrici, come i suini, e negli animali avicoli, con variazioni che dipendono dalla presenza di altri metalli nella razione, dal bilanciamento delle diete e dallo stato fisiologico degli animali (<http://www.efsa.europa.eu/EFSA/en.html>). In ambiente marino, gli organismi sono esposti ai contaminanti attraverso diverse vie: respirazione, adsorbimento cutaneo, ingestione di cibo e di particolato associato al sedimento (Mackay and Fraser, 2000; Antunes & Gil, 2004; Maisano et al., 2013, 2017; Cappello et al., 2017; Visha et al., 2018). È ormai noto e dimostrato che gli organismi marini sono in grado di accumulare in alte concentrazioni non solo metalli ma anche composti altamente stabili quali POPs. I prodotti ittici costituiscono, infatti, una dei principali pathway di esposizione per l'uomo a diverse tipologie di inquinanti che, in determinati casi (es. il mercurio) si accumulano nei tessuti degli organismi subendo anche un processo di biomagnificazione lungo la catena trofica (Copat et al., 2013). Il trasferimento di concentrazioni sempre maggiori lungo la catena alimentare costituisce pertanto un la salute umana derivante dall'ingestione di cibo contaminato. Il pescato, in particolare, rappresenta una parte importante della dieta, e l'aumento del consumo dettato sia dai comprovati benefici nutrizionali sia dalle nuove tendenze alimentari (es. consumo di pesce crudo) determina una crescente esposizione anche a sostanze nocive (Storelli et al., 2003; Bosch et al., 2016; Chen et al., 2017; Bae et al., 2017).

2. La valutazione del rischio: approccio a tre fasi, limiti e applicazioni

2.1. Premessa

Nei Paesi che godono di un certo benessere economico, il consumatore spesso mostra maggiore consapevolezza negli acquisti, ponendo una particolare attenzione alle caratteristiche qualitative dei prodotti alimentari e ai loro effetti sulla salute umana. In generale, il concetto di qualità è piuttosto complesso, indicando *“l’insieme delle proprietà e delle caratteristiche di un prodotto o di un servizio che conferiscono ad esso la capacità di soddisfare esigenze espresse o implicite”* (norma UNI ISO 8402:1995). Nel caso dei prodotti alimentari, per proprietà qualitative si intendono le caratteristiche igienico sanitarie, nutrizionali, organolettiche, sensoriali e merceologiche, l’origine delle materie prime e le modalità di produzione in un’ottica ambientale e/o etica. Se tali esigenze implicite o espresse non sono soddisfatte, il prodotto alimentare perde in qualità, ma è lo scadimento delle caratteristiche che riguardano la salubrità di un prodotto che possono influire negativamente sullo stato di salute del consumatore, con effetti a breve e a lungo termine. I pericoli alimentari, conseguenti a contaminazione o alterazione, possono provocare un effetto nocivo sulla salute del consumatore, ed è il rischio, cioè la probabilità di danno a seguito di esposizione, il parametro che si cerca di tener in considerazione nella valutazione della sicurezza alimentare (dal campo alla tavola). Tuttavia, tale metodologia presenta diverse problematiche e limitazioni nel suo utilizzo, per effetti che sono il risultato di miscele di molteplici fattori, interconnessi in un rapporto di causa-effetto non lineare e che interessano diversi livelli e campi della conoscenza. Identificare chiare relazioni tra lo stato di inquinamento ambientale, livelli di inquinanti ritrovati nelle diverse matrici e trasferimento lungo la catena trofica fino all’uomo, con effetti sulla salute è la vera sfida che oggi la comunità scientifica in tale campo deve affrontare. Nel caso di popolazioni esposte a sostanze chimiche presenti nell’ambiente, l’obiettivo principale di tali valutazioni è quello dunque di fornire indicazioni ai *policymakers* sulla probabilità d’insorgenza di effetti tossici, che necessita del supporto di altri comparti della conoscenza, per attuare misure di prevenzione e/o contenimento dei potenziali (ma non certi) danni da esposizione. Maggiore è la disponibilità di informazioni sito specifiche e la conoscenza relativa alla tossicologia dei diversi inquinanti, più accurate potranno essere le stime, che si riferiscono comunque ad una popolazione teorica, con un approccio cautelativo che considera i cosiddetti *“livelli sicuri di esposizione”* (box 2- probabilità ridotta di effetti tossici da esposizione alle diverse sostanze chimiche, determinati secondo protocolli regolamentati, che attualmente rappresentano i riferimenti per le norme e per le raccomandazioni sanitarie) per le categorie della popolazione

più deboli (bambini, anziani ecc...), al fine successivo di estendere le valutazioni a tutte le fasce della popolazione. La valutazione della tossicità è altresì molto complessa, dipendente dalle caratteristiche della sostanza chimica in relazione alle condizioni ambientali, alla interferenza con altre sostanze (condizioni di esposizione), con effetti specie-specifici, ma ancor più spesso individuo-specifici (fattori genetici e fisiologici), con effetti nel breve ma anche nel lungo periodo, spesso difficili da rilevare in un rapporto causa – effetto non lineare (Rodricks, 2019).

BOX 2: Valutazione della tossicità

Nella valutazione del rischio, i livelli sicuri di esposizione sono stimati a partire dalla “dose soglia” (definita “NOAEL”, ossia “Livello al quale non si osservano effetti avversi”), stimata attraverso saggi tossicologici effettuati su animali target. Secondo un approccio cautelativo, i livelli sicuri di esposizione considerano una quota minima del NOAEL, assumendo che l’“essere umano medio” sia 10 volte più sensibile rispetto agli animali da laboratorio e non considerando differenze tra individui. Tale approccio non è sempre valido per le sostanze chimiche e per la determinazione di effetti che possono manifestarsi nel tempo. Conseguentemente, per alcune sostanze sono stati messi a punto modelli statistici che non considerano la NOEL ma che valutano il rischio di tossicità a dosi bassissime (modelli lineari senza soglia). La tossicità può essere individuata anche attraverso studi di epidemiologia osservazionale condotti su popolazioni esposte a determinate sostanze chimiche durante la vita quotidiana (es. esposizioni professionali e alcune esposizioni ambientali). In tal caso si valutano gli effetti sulla salute sia di esposizioni passate che, talvolta, ancora in corso, su limitate categorie di soggetti, spesso uomini, con difficoltà nella raccolta dati e nell’interpretazione dei risultati (Rodricks, 2019).

2.2. Valutazione del rischio per ingestione di alimenti contaminati

Oltre ai parametri tossicologici, la valutazione del rischio per ingestione di cibi contaminati deve tener conto della composizione della dieta e dei livelli di consumi, stratificati per profili socio-demografici. A tal fine, i diversi Stati, sia a livello comunitario che mondiale, hanno attivato un piano di monitoraggio sulle abitudini alimentari di campioni della popolazione. Le informazioni raccolte confluiscono in banche dati (EFSA a livello europeo; FAO a livello internazionale) periodicamente aggiornate e utilizzate dalla comunità scientifica per la valutazione del rischio. I livelli di consumo (box 3) possono anche essere riferiti alla composizione del cosiddetto “carrello”, che considera i livelli di acquisto dei diversi generi alimentari (Abramsson-Zetterberg et al., 2014; Boada et al., 2014). Conseguentemente, queste assunzioni si sommano a quelle precedentemente descritte, con difficoltà nel reperire informazioni puntuali sulla composizione della “total diet”,

dati rilevabili solo attraverso indagini che prevedano la somministrazione di questionari redatti secondo lo scopo che si vuole raggiungere per la popolazione reale. Un aspetto da non sottovalutare per la valutazione del rischio è l'origine dei prodotti che compongono la dieta degli intervistati, informazione di difficile rilevazione sia per le conoscenze dei consumatori che per le politiche di vendita e di etichettatura, che prevedono solo per alcuni prodotti una indicazione chiara sulla provenienza delle materie prime. Conseguentemente, per le popolazioni che risiedono in aree a rischio, la valutazione dell'esposizione alimentare è di tipo cautelativo, assumendo che la dieta sia composta al 100% di prodotti di origine locale (Beccaloni & Vanni, 2013). Un'ulteriore metodologia si basa sulla modellizzazione dei processi di bio-accumulo, con specifici riferimenti alle caratteristiche chimico-fisiche del contaminante, alla modalità di trasferimento nei diversi comparti e alle informazioni sulla composizione della dieta disponibili (Czub & MCLachlan, 2004; Norström et al., 2010; Zhao et al., 2015; Holderbeke et al., 2016; Giubilato et al., 2016; Ciffroy et al., 2016; Giulivo et al., 2018; Pawlowski et al. 2019; Oltmanns et al., 2020). I modelli, con le loro limitazioni (riferite alle assunzioni già descritte, oltre che a quelle specifiche legate ai processi di bio-accumulo), rappresentano strumento di valutazione teorico e previsionale degli effetti sulla salute umana degli inquinanti e per cui l'accuratezza delle stime può essere ottimizzata da studi di comparazione dei risultati del modello con il reale valore misurato (per esempio attraverso il prelievo di sangue, urine latte materno ecc...), in un processo di *model fitting* sempre più accurato (Holderbeke et al., 2016; Giubilato et al., 2016).

Recenti indagini di rischio, per alcune categorie di prodotti come il pesce, prevedono un'analisi del rapporto rischio-benefici derivante dal loro consumo, considerando pertanto sia la presenza e i livelli di inquinanti ma anche il valore nutrizionale di determinati cibi (Fattore et al., 2008; Abramsson-Zetterberg et al., 2014; Boada et al., 2014; Hernández et al., 2015; Lorenzi et al., 2016; Domingo, 2017; Diletti et al., 2018; Traina et al., 2018).

BOX 3: I consumi alimentari come indicatori economici

I consumi alimentari (qualità e consistenza) sono indicatori del benessere individuale, del tenore di vita e della crescita economica di un Paese. In generale i consumi dei beni cambiano nel corso del tempo, in funzione della co-evoluzione di variabili di natura sia economica (disponibilità di risorse e di reddito) che sociale e culturale (Cersosimo, 2011).

2.3. Valutazione del rischio sanitario: approccio a tre fasi

Per valutare il rischio sanitario connesso alla presenza di aree agricole in zone industrializzate è possibile utilizzare l'approccio in tre fasi, seguendo le linee guida dell'Istituto Superiore di Sanità (Beccaloni & Vanni, 2013):

- fase 1: Valutazione del rischio secondo le normative vigenti;
- fase 2: Valutazione del rischio mediante ADI, TDI, TWI ecc. (Approccio EU);
- fase 3: Valutazione del rischio mediante uso della *Reference Dose* e dello *Slope Factor* (approccio USEPA).

Il metodo prevede uno studio preliminare di conoscenza del territorio, sia da un punto di vista geo-morfologico che produttivo, al fine di definire adeguati piani di campionamento/monitoraggio in funzione delle possibili sorgenti di contaminazione. La definizione delle matrici alimentari, della numerosità e dei punti di campionamento (distanza dalla sorgente) è un elemento critico nel processo di acquisizione delle informazioni, che non può prescindere altresì dalla conoscenza della sorgente inquinante e dei contaminanti da ricercare.

2.3.1. Fase 1: Valutazione del rischio secondo le normative vigenti

I valori dei contaminanti ritrovati nelle diverse matrici alimentari, laddove possibile, sono confrontati con i limiti previsti dalla normativa vigente (come il regolamento CE 1881/2006 e ss.mm.ii.). L'accertato superamento dei limiti previsti a livello legislativo, comporta l'avvio di misure di contenimento del rischio (ad esempio misure straordinarie di monitoraggio per il controllo dei livelli di inquinanti rilevati), con eventuale interdizione alla vendita di durata variabile in relazione agli esiti dei piani di controllo. Di contro, gli aggiornamenti legislativi non sempre vanno di pari passo con la scoperta di nuovi agenti inquinanti e/o la possibile necessità di riconsiderare i livelli massimi ammissibili, per la valutazione di effetti cancerogeni e non cancerogeni per l'uomo. Pertanto, la valutazione del rischio sanitario deve essere necessariamente integrata con stime che includano l'esposizione della popolazione mediante la dieta (Fase 2 e/o Fase 3 - figura 2).



Figura 2. Valutazione del rischio di esposizione agli inquinanti attraverso gli alimenti

2.3.2. Fase 2: Valutazione del rischio mediante ADI, TDI, TWI ecc. (Approccio EU)

La fase 2 (così come la fase 3) stima il rischio sanitario della popolazione associato al consumo di prodotti provenienti dall'area indagata. I diversi alimenti, espressi in termini di "voci alimentari", possono essere aggregati considerando i dati raccolti durante le indagini e i risultati dei piani di monitoraggio. Tale approccio valuta i consumi stratificati per categorie socio-demografiche, considerando soprattutto l'età, il sesso, il peso corporeo e l'area geografica. In Italia è il Consiglio per la ricerca in agricoltura e l'analisi dell'economia agraria (CREA) che trasmette i dati sui livelli di consumo all'*European Food Safety Authority* (EFSA). I dati sui livelli di ingestione, insieme a quelli raccolti nei piani di monitoraggio ambientale, sono utilizzati dall'EFSA per valutare l'esposizione agli inquinanti nei diversi Paesi, ai fini di individuare opportune misure orientate alla sicurezza alimentare. La possibilità di avere dati puntuali sui consumi, riferiti ad indagini campionarie su abitudini alimentare specifiche per alcuni siti (somministrazione di appositi questionari) migliora i livelli di stima. Organismi internazionali, come l'Organizzazione Mondiale della Sanità (OMS) e l'EFSA, hanno definito per alcuni inquinanti le dosi tollerabili giornaliere o settimanali (es. *Acceptable Daily Intake* ADI, *Tolerable Daily Intake* TDI, *Tolerable Weekly Intake* TWI) sulla base di parametri tossicologici di riferimento. Tali dosi in alcuni casi sono provvisorie (es. *Provisional Tolerable Weekly Intake* PTWI), essendo soggette a variazioni in funzione dei risultati della ricerca. Il rischio nella fase 2 (BOX 4) è quindi stimato considerando la concentrazione dell'inquinante, il grado di esposizione (l'ingestione del contaminante sulla base del consumo alimentare) e la relativa dose tollerabile (su base giornaliera o settimanale).

BOX 4: Equazioni per la valutazione del rischio:

$$1) \sum_i (C \times IR)_i \times 100 / (TDI \times BW) = \%A$$

$$2) \sum_i (C \times IR)_i \times 7 \text{giorni} \times 100 / (TWI \times BW) = \%A$$

dove :

-C ($\mu\text{g/g}$) è la concentrazione di un contaminante in ciascuna “voce alimentare”;

-IR (g/giorno) è il tasso di consumo alimentare pro capite di ciascuna “voce alimentare”;

-TDI ($\mu\text{g/Kg}$ peso corporeo) è il *Tolerable Daily Intake*;

-TWI ($\mu\text{g/Kg}$ peso corporeo) è il *Tolerable Weekly Intake*;

-BW (kg) è il peso corporeo;

-%A è la percentuale di ingestione del contaminante considerata Accettabile rispetto al TDI (o al TWI); questo valore rappresenta, a sua volta, il valore massimo accettabile (100% dell'accettabilità) e, considerando vari gradi di cautela, possono essere proposti valori diversi di %A.

2.3.3. Fase 3: Valutazione del rischio mediante uso della *Reference Dose* e dello *Slope Factor* (approccio USEPA).

La fase 3, seguendo l'approccio statunitense dell'*Environmental Protection Agency* (EPA), fa riferimento ai parametri tossicologici degli inquinanti differenziando gli effetti tossici da quelli cancerogeni. Per le sostanze caratterizzate da effetti tossici con soglia, la stima quantitativa è effettuata mediante il calcolo dell'*Hazard Index* (HI – BOX 5), ovvero confrontando la dose media giornaliera assunta (ADD) con la *Reference dose* (RfD - la dose di sostanza alla quale si considera possa essere esposta la popolazione, per via orale, senza rischi apprezzabili, lungo l'arco dell'intera vita).

Nel caso di contaminanti caratterizzati da effetti cancerogeni con meccanismo genotossico deve essere effettuata sia la valutazione mediante RfD, che mediante l'uso dello *Slope Factor* (SF - potenziale cancerogeno di una sostanza – BOX 6).

L'*EFSA Scientific Committee* ha adottato il calcolo del MOE (*Margin Of Exposure* - BOX 7), come nuovo approccio per il *risk assessment* relativo agli IPA con effetti genotossici e carcinogenici. Tale metodo considera l'ingestione giornaliera di IPA e il limite inferiore dell'intervallo di confidenza del 95% sulla dose di riferimento che corrisponde ad una incidenza di tumore del 10% (negli animali).

BOX 5: Valutazione del rischio mediante uso della Reference Dose

3) $HI = ADD/RfD = A$

dove:

-HI è l'*Hazard Index*, adimensionale;

-ADD (mg/Kg giorno) è l'*Average Daily Dose*, calcolata come:

$$-ADD = [\sum_i (C \times IR)_i \times EF \times ED] / (BW \times AT_{ADD})$$

Dove:

-C (mg/g) è la concentrazione di un contaminante;

-IR (g/giorno) è il tasso di consumo alimentare pro capite di ciascuna "voce alimentare" g/giorno;

-EF (giorni/anno) è la frequenza d'esposizione; indica il numero di giorni in un anno in cui una persona viene a contatto con il contaminante; considerando il più alto grado di conservatività, EF può assumere un valore pari a 365;

-ED (anni) è la durata d'esposizione; indica il numero effettivo di anni in cui la popolazione è esposta all'ingestione di alimenti contaminati. Cautelativamente, a tale parametro può essere dato un valore pari a 70, ovvero l'arco dell'intera vita. Per la valutazione del rischio per i bambini, in via cautelativa si attribuisce il valore massimo dell'arco di età considerato o la media dell'intervallo (es. per la fascia d'età 0-3 anni, ED è pari a 3);

-BW (kg) è il peso corporeo, espresso in Kg;

-AT (giorni) è il tempo sul quale l'esposizione viene mediata ed è pari alla durata effettiva dell'esposizione; essendo espresso in giorni, si ha $AT_{ADD} = ED \times 365$

-RfD (mg/Kg giorno) è la *Reference Dose*, specifica per via di esposizione orale;

-A indica l'Accettabilità del rischio; il non superamento della RfD determina un valore massimo attribuibile ad A pari ad 1, tuttavia, considerando vari gradi di cautela, possono essere proposti valori diversi compresi tra 0 ed 1.

BOX 6: Valutazione del rischio mediante uso dello Slope Factor

$$4) R = LADD \times SF = A$$

Dove

-R è il Rischio cancerogeno (probabilità incrementale dell'insorgenza di casi di tumore in una popolazione esposta rispetto ad una popolazione non esposta), adimensionale;

-LADD (mg/Kg giorno) è la *Lifetime Average Daily Dose*, espressa come:

$$LADD = [\sum_i (C \times IR)_i \times EF \times ED] / (BW \times AT_{LADD})$$

Dove:

- AT_{LADD} è pari all'arco dell'intera vita ($AT = 70 \times 365$), in quanto gli effetti cancerogeni possono manifestarsi anche al cessare dell'esposizione stessa.

- $SF(mg/Kg \text{ giorno})^{-1}$ è lo *Slope Factor*, che rappresenta il potenziale cancerogeno di una sostanza;

-A indica l'Accettabilità del rischio. Solitamente si utilizzano valori di rischio incrementale accettabile compresi tra un caso su un milione di individui esposti (1×10^{-6}) ad un caso su diecimila esposti (1×10^{-4}).

BOX 7: Valutazione del rischio mediante uso del Margin Of Exposure (MOE)

$$5) MOE = BMDL_{10}/EDI$$

Dove:

$BMDL_{10}$, rappresenta il limite inferiore dell'intervallo di confidenza del 95% sulla dose di riferimento corrispondente a un'incidenza del tumore del 10% negli animali da esperimento (BaP = 0,1 mg /kg BW/day);

-EDI, ingestione giornaliera di IPA (mg/kg BW/ giorno);

Valori di $MOE < 10000$ indicano potenziali rischi per la salute umana.

2.3.4. Considerazioni sulle limitazioni del metodo

Gli effetti negativi sulla salute umana determinati dagli inquinanti ambientali sono ormai purtroppo noti e, non potendo adottare la politica del rischio zero, le valutazioni sono indirizzate al rapporto rischio/beneficio per la tutela della salute. La valutazione del rischio ricorre però a diverse assunzioni, che rappresentano fattori di incertezza e che possono cumularsi,

determinando nell'approccio cautelativo una sopravvalutazione del rischio stesso per la popolazione ipotetica. In definitiva, se da un lato l'approccio attualmente utilizzato dalla comunità scientifica ha importanti finalità regolatorie, (es. l'obiettivo di indirizzare i *policy makers* nella valutazione dei piani di gestione del rischio in aree di particolare interesse), dall'altro non consente di ottenere una reale quantificazione dei danni subiti dalla popolazione. Tale aspetto richiede pertanto particolare attenzione, in quanto ricade nel delicato rapporto tra interessi economici legati alle attività industriali e salute, sia ambientale che umana.

L'interrelazione dei piani di monitoraggio ambientali, socio-economici ed epidemiologici, condotti in maniera mirata sulla base di specifiche sorgenti di inquinamento, costituisce la base per adeguate valutazioni dello stato di "salute" di un territorio. Tali attività non possono prescindere dal coinvolgimento degli Enti locali, e dovrebbero essere modulate con il coinvolgimento di tutti gli *stakeholder*. Tale coinvolgimento non sempre di facile realizzazione, ha l'importante scopo di integrare piani di salvaguardia ambientale, di salute degli ecosistemi e delle popolazioni, senza pregiudicarne l'economia locale.

2.4. Modelli di bio-accumulo degli inquinanti

Lo studio dei meccanismi di bio-accumulo degli inquinanti chimici negli animali e nei vegetali, essendo componenti essenziali della dieta degli esseri umani, è molto importante per identificare e prevenire i rischi per la salute umana. In particolare, è fondamentale mettere in relazione la stima della concentrazione di inquinanti presenti nell'aria respirata e nei cibi ingeriti giornalmente con le quantità di contaminanti assorbite dall'organismo. I composti chimici, infatti, possono essere metabolizzati dagli organi interni (es. reni e fegato) oppure essere accumulati raggiungendo quantità nocive per la salute umana.

Tale studio richiede modelli matematici che consentano di descrivere i meccanismi di bio-accumulo attraverso la formulazione delle dinamiche con le quali i tossicanti transitano dall'ambiente (aria, suolo ed acqua) agli animali/vegetali ed infine all'uomo. In letteratura esistono diversi *tools* e *software* che consentono in maniera relativamente semplice di comporre tutta la catena di trasferimento dei contaminanti dall'ambiente all'uomo.

In particolare, il software MERLIN-Expo (*Modelling Exposure to chemicals for Risk assessment: a comprehensive Library of multimedia and PBPK models for Integration, Prediction, uNcertainty and Sensitivity analysis*) è stato messo appunto nell'ambito del progetto 4FUN (<http://4funproject.eu>), finanziato nell'ambito del 7° programma quadro dell'UE, con l'obiettivo di fornire uno strumento

standardizzato per la valutazione dell'esposizione umana alle sostanze chimiche. Tale software consente in maniera grafica di selezionare l'ambiente di interesse (quale suolo o acqua), gli agenti coinvolti nel trasferimento del contaminante (es pesci) e di arrivare a indagare a livello dei singoli organi (fegato, cervello, ecc...) quale sia il livello di accumulo nell'organismo umano del contaminante selezionato.

Un altro strumento utile per indagare i meccanismi di bio-accumulo è l'ACC-HUMAN model (*Food Chain Model to Predict Bioaccumulation of Persistent Organic Contaminants in Humans from Environmental Levels*). L'ACC-HUMAN è un modello meccanicistico, non stazionario, basato sulla fugacità, sviluppato per descrivere il bio-accumulo di contaminanti organici persistenti nell'uomo dalle concentrazioni nell'aria, nell'acqua e nel suolo. Nello specifico, il modello utilizza come fattori di esposizione per l'uomo l'ingestione di alimenti molto consumati nei Paesi industrializzati, quali pesce, latticini e carne bovina. A tal fine, il modello definisce due catene alimentari, che collegano l'ambiente fisico all'uomo: una agricola, che fa riferimento al sistema di alimentazione riferito agli animali da reddito (bovini da latte e da carne), ed una acquatica, che parte dallo zooplancton e arriva al pesce planctivoro e piscivoro. Una descrizione dettagliata del modello, delle equazioni di bilancio di massa e della parametrizzazione di default è riportata da Czub & McLachlan (2004). Il tool permette di selezionare il contaminante di interesse, e partendo dalla concentrazione ambientale è possibile stimare i livelli riscontrabili nell'uomo.

Tali *software*, sebbene possano essere considerati come elementi fondamentali per iniziare a comprendere i meccanismi di bio-accumulo dei tossicanti, sia a livello logico che per quanto concerne la descrizione matematica dei fenomeni di trasferimento, presentano alcune limitazioni che non consentono un utilizzo diretto da parte dell'operatore finale. Per quanto concerne MERLIN-Expo, non sempre sono disponibili i valori numerici dei parametri che descrivono la dinamica di trasferimento di numerosi tossicanti, sia tra un compartimento all'altro sia tra organi del "modello uomo" (tali valori devono essere inseriti dall'utente), non consentendo di rappresentare in maniera continua tutta la catena di trasferimento del contaminante.

Per entrambi i *software*, una problematica è rappresentata dalla definizione di tutte le voci che compongono la "dieta alimentare". Le equazioni differenziali ordinarie, rappresentano, infatti, l'assorbimento dei contaminanti nell'uomo come un meccanismo continuo, in cui periodicamente il soggetto riceve determinate concentrazioni di inquinanti dall'ingestione di cibi contaminanti o attraverso la respirazione. Per meglio descrivere tale fenomeno, sarebbe opportuno avere

informazioni sulla reale dieta dell'individuo, sia a livello di composizione che di distribuzione giornaliera, al fine di valutare anche la scala temporale di assorbimento.

3. Il caso studio del SIN Augusta-Melilli-Priolo: un esempio di approccio integrato per la valutazione del rischio per ingestione di alimenti locali contaminati

3.1. Premessa

Nell'ambito del progetto CISAS sono state svolte attività indirizzate alla valutazione del rischio sanitario per le popolazioni residenti nelle aree SIN di Augusta-Melilli-Priolo, di Milazzo e di Crotone. Il progetto si è posto obiettivi ardui, mettendo insieme competenze multidisciplinari per interpretare al meglio fenomeni complessi come l'esposizione umana agli inquinanti ambientali e gli effetti sulla salute umana. Nello specifico degli alimenti, come già illustrato in precedenza, le assunzioni per la valutazione del rischio possono essere numerose, e ridotte in parte solo grazie alla collaborazione di Enti locali e *stakeholders*, che possono contribuire attivamente alla raccolta delle informazioni utili sia per l'approccio a tre fasi che per l'applicazione di modelli. Da una parte i piani di campionamento previsti dal progetto CISAS, ed effettuati direttamente presso le aziende ricadenti nelle aree SIN e in quelle limitrofe, hanno ridotto l'incertezza sulla provenienza dei prodotti agricoli. Di contro, sono state riscontrate alcune criticità, che non hanno consentito nei SIN di Milazzo e Crotone il prelievo di campioni agricoli ma soltanto di prodotti ittici. La valutazione sulla concentrazione di inquinanti su matrici differenti è stata quindi eseguita solo per il SIN di Augusta-Melilli-Priolo, grazie al lavoro svolto dall'Istituto Zooprofilattico Sperimentale per la Sicilia (partner del progetto) e alla collaborazione con l'ASP di Siracusa, che si è resa disponibile al campionamento di latte presso le aziende stesse, e di muscolo presso i macelli ricadenti in aree di loro pertinenza. Quest'ultimo aspetto ha richiesto una revisione del piano di campionamento, riadattato alle limitazioni imposte dal sistema.

Per quanto attiene ai prodotti ittici, la baia di Augusta rientra nel perimetro del SIN ed è attualmente interdetta alla pesca. Nonostante questo, studi di bio-monitoraggio (Bonsignore et al., 2016) condotti sulla popolazione residente nel SIN hanno evidenziato elevate concentrazioni di mercurio nei capelli e nel sangue, associabili agli elevati livelli di questo metallo nei prodotti ittici locali (probabilmente proveniente dalla baia o da aree limitrofe) e ai livelli di ingestione di questi alimenti (informazioni raccolte attraverso questionari). Conseguentemente, durante lo studio CISAS i dati dei livelli dei contaminanti negli alimenti di origine animali sono stati integrati con quelli misurati nel pescato acquistato presso il mercato locale del pesce. Anche in questo caso, il campionamento del prodotto ha sofferto di alcune problematiche, inerenti l'incertezza sulla

provenienza del pescato, e le scarse e opache informazioni reperite sui meccanismi che regolano le attività di pesca e di vendita.

In generale, le aziende produttive mostrano una certa resistenza ad entrare volontariamente in programmi di ricerca orientati alla sicurezza alimentare, in quanto esiti non conformi alla normativa di legge prevedono azioni di monitoraggio aziendale, limitazioni o interdizione alla vendita. Conseguentemente, i produttori mostrano in generale una scarsa propensione agli accessi aziendali, limitandoli a quelli strettamente previsti dai piani di controllo. Le politiche attuate dalle Autorità preposte dovrebbero, invece, prevedere l'integrazione di programmi di assistenza tecnica indirizzati al supporto delle realtà alimentari ricadenti in tali aree, proponendo sistemi di produzioni alternativi indirizzati alla sostenibilità (ambientale, economica e sociale) delle produzioni e alla loro sicurezza sanitaria finale, in un processo di collaborazione fattiva tra tutti gli *stakeholders* coinvolti.

Seppur con tali limitazioni, il SIN di Augusta-Melilli-Priolo per la maggiore completezza di informazioni è stato considerato come *case study* per una valutazione preliminare del rischio sanitario, utilizzando l'approccio a tre fasi. I livelli di ingestione, sono stati considerati sulla base delle informazioni sulla dieta della popolazione siciliana riportate da INRAN (2010 - dati utilizzati anche dall'EFSA per le valutazioni in ambito europeo). Nell'ambito del progetto CISAS, si stanno altresì svolgendo attività di bio-monitoraggio, considerando segmenti della popolazione residente in tali aree, particolarmente sensibili. Nello specifico dell'area di Augusta-Melilli-Priolo, si stanno reclutando mamme in gravidanza, al fine di valutare le concentrazioni di specifici inquinanti nelle placenti e nel sangue cordonale correlate allo stile di vita. Conseguentemente, la valutazione del rischio sarà integrata per tale categoria sensibile, utilizzando i dati sulle diete e sulla provenienza degli alimenti raccolti con questionari specifici. Come già detto, la provenienza degli alimenti è, infatti, un altro punto critico per la valutazione del rischio, e nell'ambito del progetto è stato adottato un approccio integrato e innovativo. Infatti, al fine di reperire informazioni più puntuali sui flussi di acquisto e vendita di prodotti "locali" (provenienti da filiere ubicate nei comuni ricadenti nelle aree SIN e in quelle limitrofe), sono stati intervistati (attraverso questionari) i responsabili commerciali delle principali insegne della Grande Distribuzione Organizzata (GDO), identificati su base campionaria nei SIN di Augusta-Melilli-Priolo, di Milazzo e di Crotona. Il passo successivo (attività in corso) sarà quello di definire modelli di esposizione umana, mettendo a sistema le informazioni sulle concentrazioni degli inquinanti negli alimenti (campionati e/o riportati dall'EFSA), con quelle sulle diete delle mamme in gravidanza, l'origine dei prodotti

acquistati ed i flussi di vendita ed acquisto nel SIN di Augusta-Melilli-Priolo. Tale integrazione metodologica ha come obiettivo la riduzione dell'impatto delle assunzioni, riferite ai diversi metodi di valutazione del rischio, e potrebbe trovare valida applicazione ad altri casi studio, al fine di proporre scenari di esposizione più puntuali e riferibili al sito esaminato.

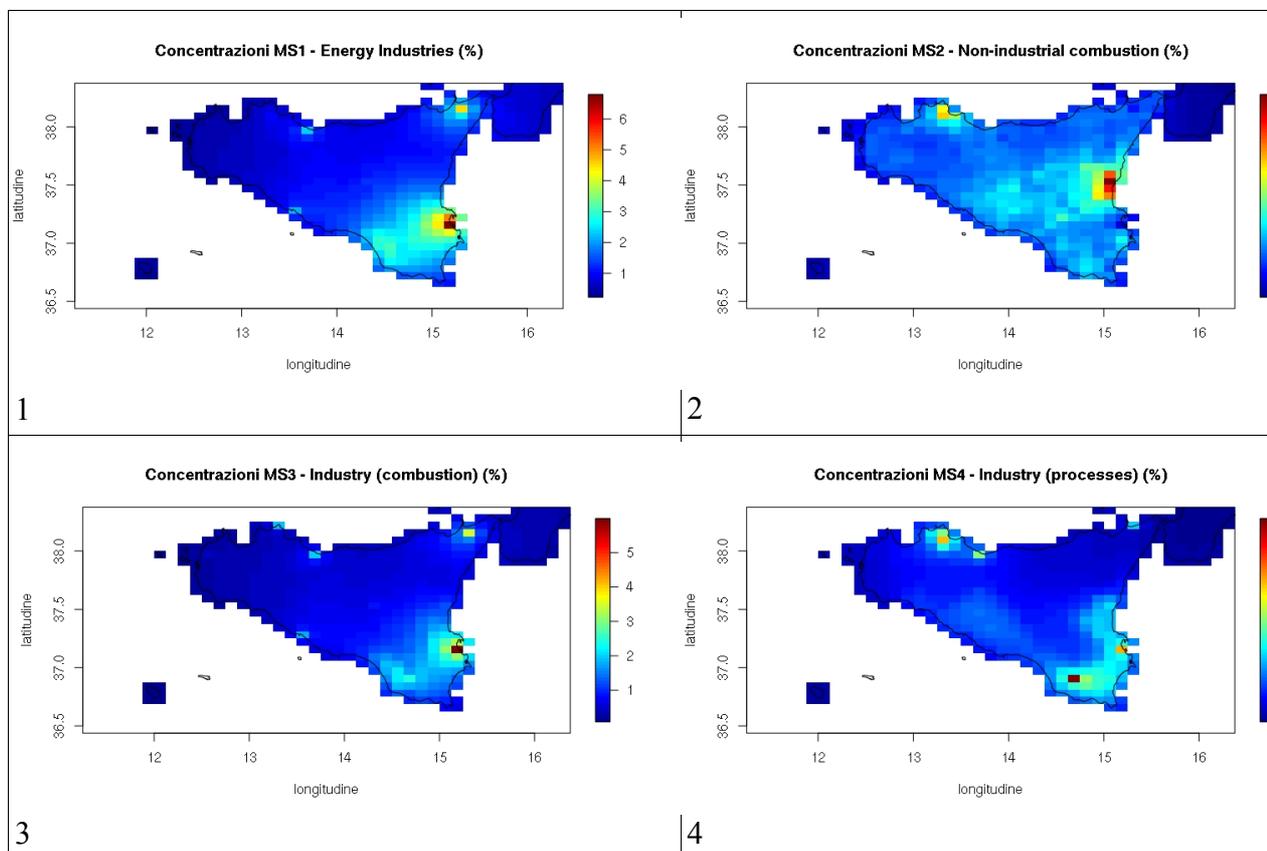
3.2. Approccio a tre fasi

3.2.1. Conoscenza del territorio: Il SIN di "Augusta-Melilli-Priolo"

Il SIN di Augusta-Melilli-Priolo dal 2002 è stato inserito nel Piano Nazionale di bonifica dal Ministero dell'Ambiente e della Tutela del Territorio e del Mare (Maisano et al., 2017), ed è caratterizzato da uno dei più grandi e complessi siti petrolchimici europei. Dal 1950 sono presenti attività industriali diversificate, in particolare impianti di cloro-soda (1958-2005), raffinerie di petrolio, industrie petrolchimiche e chimiche, cementifici e centrali elettriche, che si estendono per circa 20 km lungo la costa orientale della Sicilia (Sud Italia) (Bergamin & Romano, 2016; Maisano et al., 2017; Romano et al., 2018). Prima della legge Merli del 1978, inerente il controllo dell'inquinamento delle acque, tale area è stata caratterizzata dallo scarico incontrollato di inquinanti chimici (Ausili et al., 2008), ed oggi è considerato un sito ad alto rischio ambientale, sia a livello nazionale (Legge n. 426/1998) che internazionale (Martuzzi et al., 2002), anche per effetto dei successivi e frequenti incidenti ambientali. Le attività industriali presenti nel SIN sono caratterizzate da un rilascio ambientale di inquinanti come i metalli pesanti, gli idrocarburi policiclici aromatici (IPA), i policlorodibenzodiossine (PCDD), i policlorodibenzofurani (PCDF) e i policlorobifenili (PCB). Alcuni di essi, dispersi sotto varie forme (gas, particelle, fanghi, effluenti liquidi), sono molto tossici e persistenti nell'ambiente (Papagiannis et al., 2004; EFSA, 2005; Sankar et al., 2006; Sharma et al., 2007; Ingelido et al., 2009; Turrio-Baldassari et al., 2009; Rahman et al., 2013; Lorenzi et al., 2016; Ferrante MC et al., 2017). Considerando i dati ARPA (2004-2015) riferiti a 460 punti di monitoraggio (tra campionatori passivi, pozzi piezometrici e cluster) le acque del SIN di Augusta-Melilli-Priolo hanno mostrato concentrazioni di composti organici aromatici (benzene: fino a 8200 mg/l) e di metalli (in particolare: ferro: fino a 5500 ug/l; manganese: fino a 2000 ug/l) con superamenti dei valori soglia (d.lgs 152/06) (Report INTERIM CISAS 2019). Per quanto riguarda lo stato dell'aria, il monitoraggio eseguito nell'ambito del progetto CISAS ha previsto una analisi del materiale particolato raccolto, per misurare le concentrazioni dei contaminanti organici e inorganici (analisi di oltre 100 diverse specie chimiche). I risultati ottenuti per il SIN di Augusta-Melilli-Priolo nell'anno 2017-2018 non hanno mostrato particolari criticità, né per la

concentrazione in massa del PM, né per le singole specie chimiche considerate, con risultati al di sotto dei valori-limite (laddove esistono limiti normativi) e dei valori-obiettivo. I dati sulle emissioni riferite al territorio regionale sono stati analizzati utilizzando il software *Screening for High Emission Reduction Potential on Air – SHERPA*, riferendosi all'anno 2018 (*Joint Research Center* della Commissione Europea, divisione di modellistica di qualità dell'aria). La figura 3 mostra i risultati dell'analisi qualitativa dei singoli contributi di ciascun macrosettore alla qualità dell'aria della regione Sicilia, dati riportati come mappe di concentrazione (esprese in percentuale) di inquinanti (i.e. $\text{NO}_x + \text{NMVOC} + \text{NH}_3 + \text{PM} + \text{SO}_x$) relativi ai 10 macrosettori indicati. Oltre a questi è riportata la mappa delle concentrazioni ottenuta dalla somma di tutti i macrosettori. E' evidente che per i macrosettori che individuano le attività industriali e la distribuzione di combustibili fossili (MS 1,3,4 e 5) il SIN di Augusta-Melilli-Priolo compare chiaramente su ciascuna mappa. Per il periodo considerato, i comparti industriali con i macrosettori 1,3,4 e 5 contribuiscono in maniera significativa nel SIN in oggetto. Un aspetto importante riguarda il livello delle precipitazioni, che nella Sicilia orientale, così come in gran parte della dorsale appenninica, hanno avuto un impatto significativo sulla rimozione del particolato atmosferico (*wet scavenging*).

La scelta del 35% non è casuale: è di questi giorni la notizia che il Consiglio UE, nell'accordo di Lussemburgo, ha approvato la proposta di ridurre del 35% le emissioni delle auto entro il 2030.



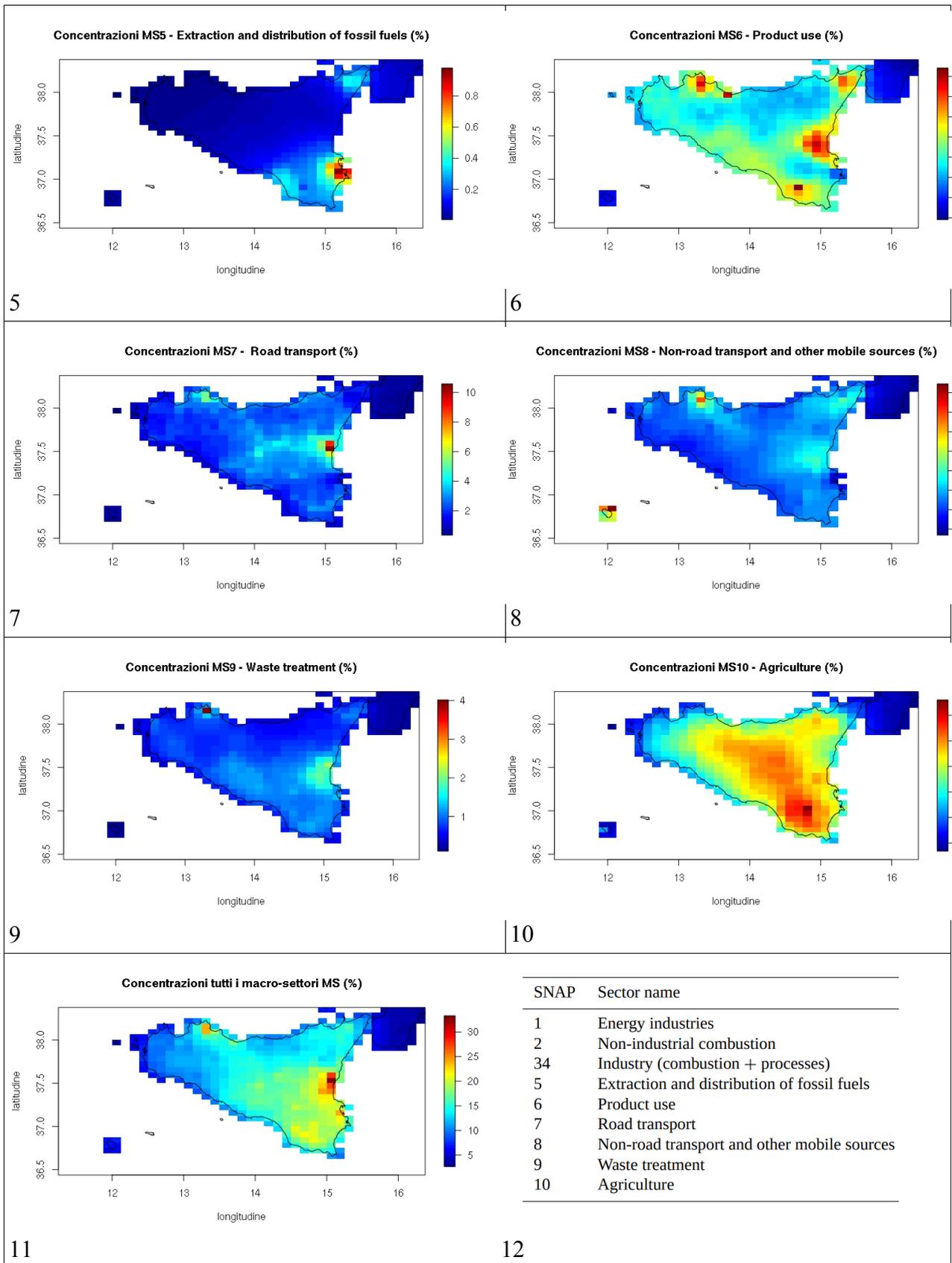


Figura 3 - Mappe di concentrazione in percentuale relativa a ciascuno dei dieci macrosettori così come indicato nel titolo di ogni figura (dal pannello 1 al pannello 10 partendo da in alto a sinistra). Il pannello 11 mostra la mappa delle concentrazioni (%) di inquinanti dovuti alla somma dei 10 macrosettori mostrati (pannelli 1-10) divisi come mostrato nel pannello 12.

Per quanto attiene la baia di Augusta, livelli elevati di Hg e IPA sono stati ritrovati nei sedimenti (Bergamin & Romano, 2016; Cappello et al., 2017; Maisano et al., 2017), con concentrazioni maggiori del limite standard riportato dalle linee guida nazionali e internazionali sulla qualità dei sedimenti (SQGs) (Decreto Ministeriale n. 260/2010; De Domenico et al., 2013).

I contaminanti ambientali, entrando nella catena alimentare, possono rappresentare una grave minaccia per la salute degli ecosistemi e per quella umana (Papagiannis et al., 2004; EFSA, 2005; Sankar et al., 2006; Sharma et al., 2007; Ingelido et al., 2009; Turrio-Baldassari et al., 2009; Rahman et al., 2013; Lorenzi et al., 2016; Ferrante MC et al., 2017) come già riportato da diversi studi condotti nel SIN di Augusta-Melilli-Priolo (ICRAM, 2005; Di Leonardo et al., 2007; ENVIRON International Team, 2008; Ficco et al., 2009; Sprovieri et al., 2011; Ausili et al., 2008; Tomasello et al., 2012; Bonsignore et al., 2013, 2015, 2016; Bergamin & Romano, 2016; Signa et al., 2015, 2017; Salvagio Manta et al., 2016; Cappello et al., 2017; Maisano et al., 2017). Tali informazioni sono state avvalorate dall'allarmante incremento di malformazioni congenite, aborti, tassi di mortalità, malattie tumorali e malformazioni del sistema nervoso che si sono registrate in questo SIN (Madeddu et al., 2001, 2003, 2006; Martuzzi et al., 2002; Bianchi et al., 2004, 2006; Fano et al., 2005, 2006; Zona et al., 2019).

Partendo da tali informazioni, l'approccio a tre fasi utilizzato per la valutazione preliminare dell'esposizione delle popolazioni agli inquinanti ha incrementato la tipologia di matrici alimentari considerate (sia terrestri che marine), eseguendo, laddove possibile, confronti con le concentrazioni rilevate dal Piano Nazionale Residui (2012-2015). Qui di seguito si riporta una sintesi della metodologia seguita e dei principali risultati ottenuti (Di Bella et al., 2020).

3.2.2. Scelta delle matrici alimentari

Le matrici sono state identificate considerando aspetti sito-specifici, quali i) la natura degli inquinanti da ricercare, ii) la "composizione del carrello" e iii) le filiere produttive presenti nel territorio. Sulla base delle realtà industriali presenti e delle informazioni disponibili, lo studio ha previsto la ricerca e la determinazione dei livelli di metalli pesanti (cromo-Cr, Nichel-Ni, Zinco-Zn, arsenico-As, cadmio-Cd e piombo-Pb), degli Idrocarburi policiclici aromatici (IPA - benzo(a)pirene, benzo(a)antracene, crisene e benzo(b)fluorantene) e dei Policlorobifenili (diossina simili e non diossina simili) su matrici alimentari di origine animale identificati sulla base degli acquisti prevalenti delle popolazioni residenti in Sicilia (dati ISTAT, 2017 – figura 4).

soggetti. Nello specifico della provincia di Siracusa e dei comuni oggetto di studio, la realtà bovina nel 2017 costituiva circa l'8% di quella siciliana, ben rappresentata nei comuni di Floridia, Lentini, Carlentini, Solarino, Melilli e Canicattini Bagni (numero di animali/azienda fino a 300). Il 10 % del patrimonio suinicolo siciliano era dislocato nell'area di Siracusa, con 26 aziende con un numero di capi/azienda < 60 con attività produttiva nei comuni di interesse. A Melilli si trovava l'azienda con il più alto numero di animali (tra 500 e 1000 suini). Le aziende ovine e caprine rappresentavano circa il 4 % delle realtà siciliane, con una buona incidenza nei comuni interessati, ed in particolare a Lentini, Carlentini e Canicattini Bagni, con un numero di animali/azienda fino a 1200. Le informazioni sulle realtà produttive inerenti le galline ovaiole evidenziava un'incidenza del 5% nell'area oggetto di studio con una capacità dei capannoni che non superava i 3000 soggetti. A Rosolini era presente una azienda con una capacità dei capannoni tra 151.000 e 300.000 animali. Sulla base dell'indagine conoscitiva, delle finalità e dei limiti progettuali, le aziende sono state identificate escludendo le galline ovaiole, per il quale è previsto un sistema di allevamento che spesso esclude l'utilizzo di risorse alimentari locali.

Le aziende bovine, ovine, caprine e suine, ubicate nei comuni di interesse, con un sistema di allevamento di tipo estensivo (con utilizzo del pascolo considerato *pathway* di trasferimento dei contaminanti dall'ambiente agli animali e quindi ai prodotti alimentari), sono state geo localizzate con il sistema GIS, e classificate sulla base delle caratteristiche geo-morfologiche, considerando pertanto la combinazione dell'uso dei suoli (categorie utilizzate: superfici artificiali, zone umide, corsi d'acqua permanenti; Terreni agricoli, bosco, pascolo, prati; Terreni agricoli) con la pendenza (classi: 0° – 5°; 5° – 15°; 0° – 15°; 15°– 30°; > 30°) (figura 5).

Augusta (SR) - Site classification by soil use/slope combine

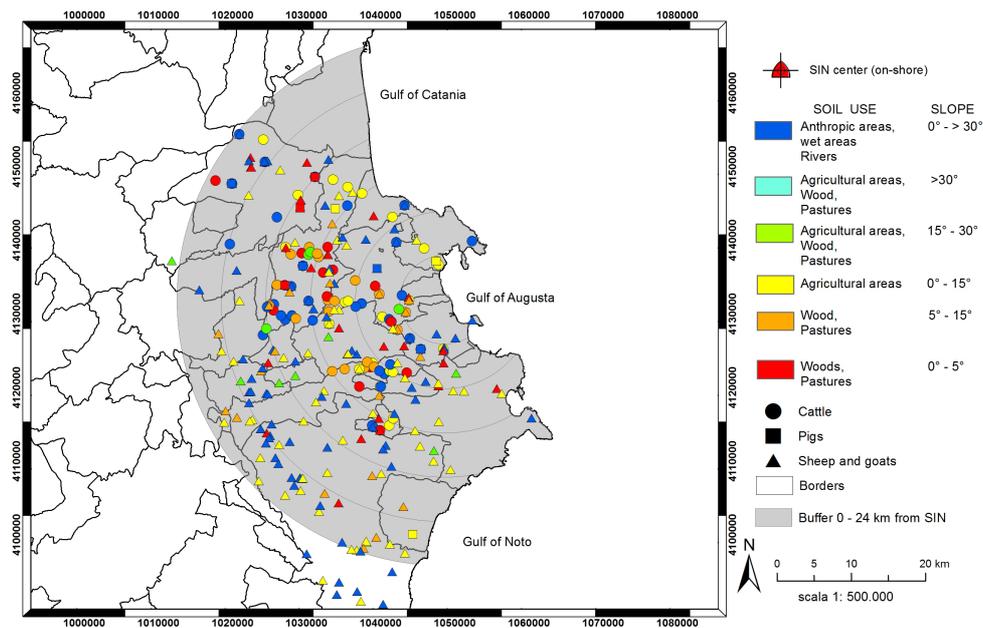


Figura 5. Distribuzione delle aziende in base alla combinazione uso del suolo/ pendenza

Come è noto, le condizioni del territorio influenzano numerosi aspetti legati alla conduzione delle aziende zootecniche (ad es. numerosità dei capi, management aziendale ecc..) e alla dispersione dei contaminanti ambientali. Tali informazioni sono state inserite nel processo di selezione, al fine di preferire aziende che si trovassero in un territorio con pendenza non superiore a 30° e con terreni agricoli e pascoli. Conseguentemente, la selezione delle aziende ai fini del campionamento è stata eseguita in un'area distante dal centro dal SIN ≤ 36 km, oltre la quale la presenza delle aziende si diradava in concomitanza anche di territori a maggiore pendenza.

Sulla base della distribuzione delle aziende sulla mappa, il piano di campionamento è stato realizzato considerando *buffer* semicircolari di 6 km, ed inoltre:

- per ogni buffer sono stati identificati n. 3 punti di campionamento, secondo uno schema radiale dal centro del SIN (n. 4 raggi, partendo dal centro del SIN);
- per ogni punto di campionamento e per ogni specie e prodotto identificato, sono state individuate 2-3 aziende con il numero di animali/azienda più elevato;
- sono state preferite le aziende che allevavano più di una specie animale, che producevano più di un prodotto e che erano localizzate in aree con una pendenza < 30°.

Le limitazioni economiche del progetto hanno imposto un numero massimo di campioni da prelevare, pari a n. 75. Prima dell'avvio della fase di campionamento, il piano (figura 6) è stato rivisto sulla base delle informazioni presenti in banca dati ad aprile 2018, considerando i continui aggiornamenti dell'anagrafica aziendale.

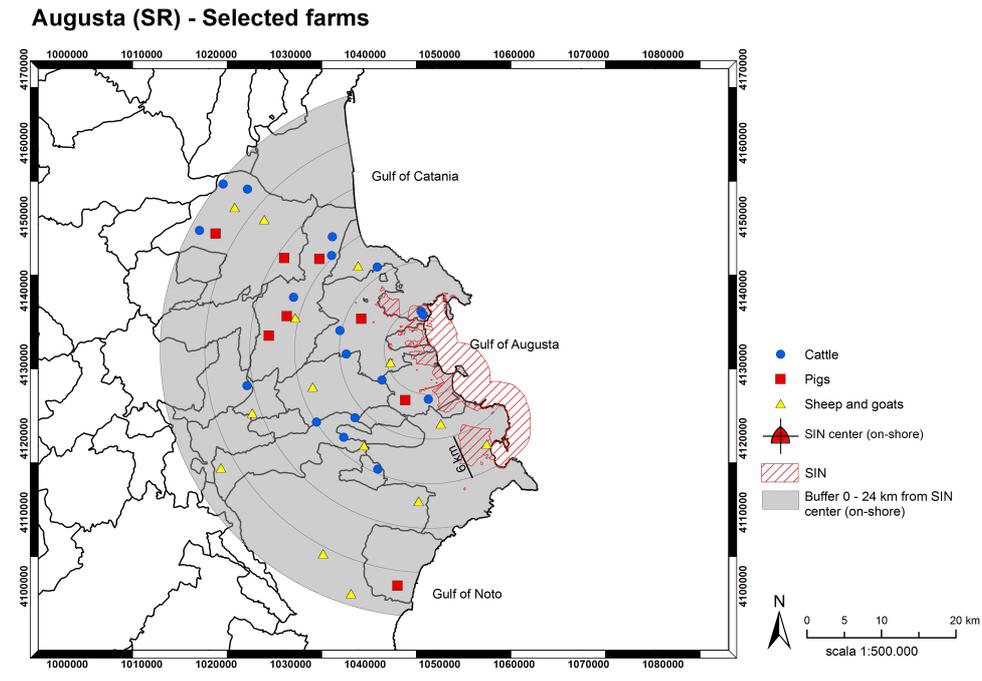


Figura 6. Distribuzione delle aziende selezionate

3.2.3. Campionamento e analisi

In ambito terrestre, per motivi logistici sono stati eseguiti due prelievi di latte e muscolo.

Il *primo campionamento* è stato realizzato durante l'estate 2018, in cui stati prelevati in totale 30 campioni tra latte e muscolo (n. 5 di latte bovino, n. 11 di latte ovino e caprino; n. 11 di muscolo bovino; n. 3 campioni di muscolo suino) in 26 aziende (alcune matrici sono state prelevate nella medesima azienda) (figura 7).

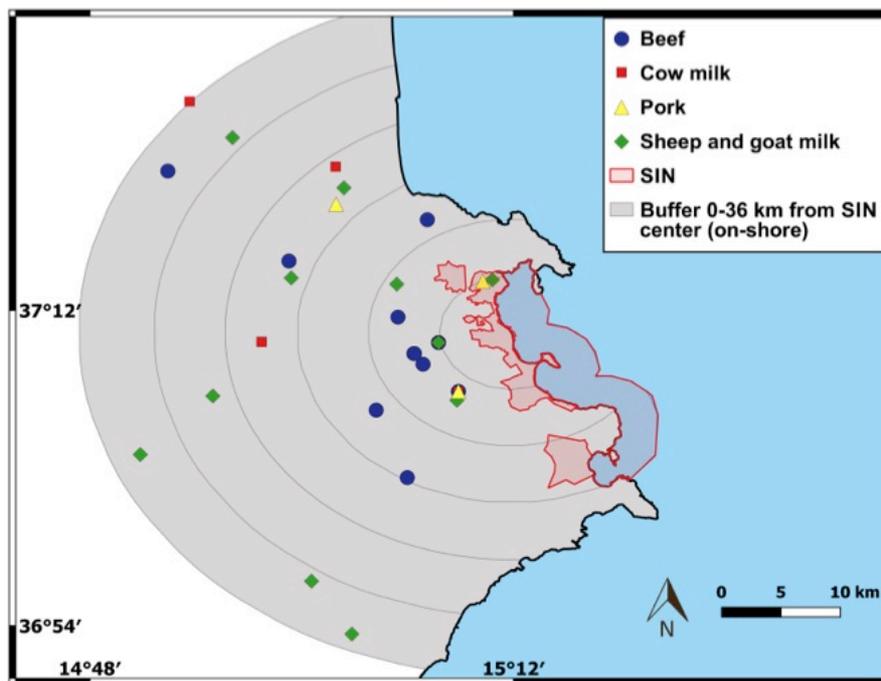


Figura 7. Aziende campionate

Nel *secondo campionamento* (primavera 2019) sono stati prelevati in totale n. 10 campioni tra latte e carne (n. 3 campioni di latte bovino; n. 5 campioni di latte ovino; n. 1 campione di latte caprino; n. 1 campione di muscolo bovino).

I campioni di latte sono stati prelevati direttamente in azienda, mentre quelli di muscolo nei centri di macellazione, grazie alla collaborazione con l'Azienda Sanitaria Provinciale di Siracusa (ASP Siracusa).

I campioni raccolti sono stati mantenuti a -20 °C presso i laboratori dell'Istituto Zooprofilattico Sperimentale della Sicilia (IZSSi), prima di essere analizzati per la determinazione di:

- metalli pesanti (Cr, Ni, Zn, As, Cd e Pb), attraverso l'ICP-MS (7700x series, Agilent Technologies, Santa Monica CA, USA); il mercurio (Hg) è stato determinato DMA-80, attraverso un Analizzatore diretto di Hg (Direct Mercury Analyzer).
- Idrocarburi policiclici aromatici (IPA - benzo(a)pirene, benzo(a)antracene, crisene e benzo(b)fluorantene, determinanti in Gascromatografia con rilevatore a Spettrometria di massa a Triplo e Quadrupolo con l'iniettore split / splitless PTV (Thermo Scientific TSQ Quantum XLS Triple Quadrupole GC / MSMS).
- Policlorobifenili non diossina simili (PCB NDL - indicatori: 28, 52, 101, 153, 138, 180) determinanti in Gascromatografia con rilevatore a Spettrometria di massa a Triplo e

Quadrupolo con l'iniettore split/splitless PTV (Thermo Scientific TSQ Quantum XLS Triple Quadrupole GC / MSMS).

Le metodiche sono descritte in allegato 1.

Informazioni specifiche sui campioni e sulle aziende di provenienza delle matrici alimentari sono state registrate su una scheda aziendale predisposta allo scopo (allegato 2), compilata con le informazioni (anagrafica aziendale, tipo di campione, gestione aziendale, provenienza degli alimenti zootecnici e destinazione finale del prodotto) fornite dalle aziende e/o dal macello.

Le informazioni registrate sulle schede (33 schede compilate per 40 campioni) hanno confermato sistemi di gestione di tipo estensivo, con strette relazioni tra condizioni ambientali e qualità delle produzioni alimentari. Oltre l'80 % delle aziende ha dichiarato, infatti, un utilizzo del pascolo continuo (12 mesi l'anno), mentre il 20 % limitatamente ai mesi invernali e primaverili (da 3 a 6 mesi l'anno). L'alimentazione in stalla è risultata prevalentemente costituita da foraggi aziendali e mangimi acquistati.

Informazioni limitate sono state raccolte sulle quantità e/o la destinazione finale del prodotto. Sulla base delle risposte fornite da 7 aziende su 15, il numero medio annuo di bovini macellati varia da 10 a 120, con un peso medio compresa tra 300 e 450 Kg. Per quanto riguarda i suini, le schede riportano che mediamente le aziende esaminate hanno macellato 45 animali in un anno (peso medio dell'animale: 135 kg). Per la destinazione finale del latte, circa il 50 % delle aziende ha un caseificio aziendale, con una vendita diretta che varia dal 33 al 50 %.

Nell'anno 2018 sono stati altresì prelevati 96 diversi organismi marini (pesci, crostacei e molluschi) appartenenti a specie commercializzate in ambito locale (tabella 1). Nello specifico: *Mullus barbatus* (triglia di fango), *Trigla lucerna* (gallinella), *Diplodus sargus* (sarago maggiore), *Diplodus annularis* (sarago sparaglione), *Pagellus bogaraveo* (pagello pezzogna), *Pagellus acarne* (pagello), *Pagellus erythrinus* (pagello fragolino), *Sphyrena sphyrena* (luccio di mare), *Penaeus kerathurus* (mazzancolla), *Sepia officinalis* (seppia comune).

Tabella 1. Specie, numero di individui e pool di pesci, molluschi e crostacei analizzati e considerati per la categoria prodotti della pesca

Specie	Nome comune	Totale individui	Pool
Pesci			
<i>Pagellus erythrinus</i>	pagello fragolino	28	5
<i>Pagellus acarne</i>	pagello	8	2
<i>Pagellus bogaraveo</i>	pagello pezzogna	1	1
<i>Mullus barbatus</i>	triglia di fango	6	2
<i>Diplodus annularis</i>	sarago sparaglione	2	1
<i>Diplodus sargus</i>	sarago maggiore	2	1
<i>Trigla lucerna</i>	gallinella	2	1
<i>Sphyræna sphyraena</i>	luccio di mare	1	1
Molluschi			
<i>Sepia officinalis</i>	seppia comune	7	6
Crostacei			
<i>Penaeus kerathurus</i>	mazzancolla	39	4

I campioni sono stati conservati a -20° C fino al processamento presso i laboratori CNR. Una volta in laboratorio, sono state rilevate le misure biometriche (lunghezza totale e peso) di ciascun individuo, e per ogni specie sono stati creati diversi pool costituiti da un numero variabile di esemplari (Figura 8).

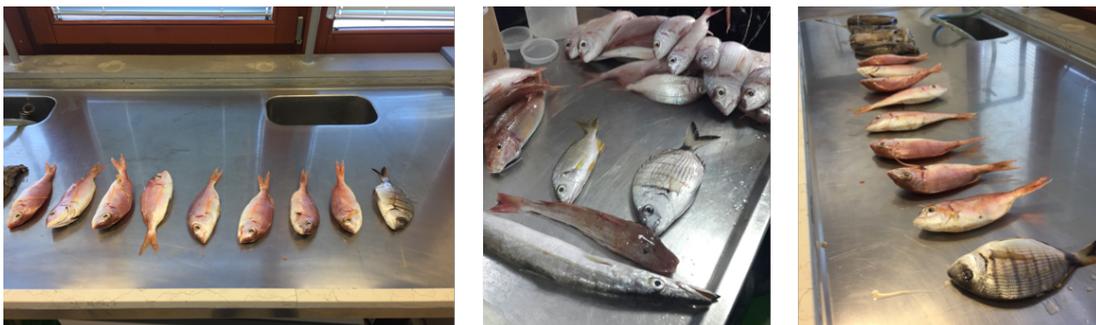


Figura 8. Esemplari di organismi marini campionati nell'area del SIN

Gli organismi sono stati quindi dissezionati ed il tessuto muscolare è stato sottoposto a liofilizzazione (mediante LIO5P DIGIT -5PASCAL). Il campione ottenuto è stato polverizzato e preparato per le seguenti analisi:

- metalli (As, Cd, Cr, Hg, Ni, Pb, e Zn);

- composti organici quali idrocarburi Policiclici Aromatici-IPA; Policlorobifenili diossina simili (PCB DL) e non diossina simili (PCB NDL-indicatori: 28, 52, 101, 153, 138, 180).

Le metodiche sono descritte in allegato 3.

3.2.4. Fase 1: confronto con la normativa vigente

Le concentrazioni dei metalli pesanti e degli IPA rilevate nelle matrici animali prelevati nell'area del SIN sono stati confrontati con i limiti previsti dalla normativa vigente (Reg. CE 1881/2006 e ss.mm.ii.-Tabella 2). I risultati inerenti i PCB saranno riportati successivamente in un report specifico.

Non essendo indicato un limite per il contenuto di IPA nelle matrici di "terra" qui considerate (carne bovina, latte bovino, ovino e caprino), i valori di IPA misurati sono stati confrontati con i limiti di legge previsti per matrici simili a quelle analizzate (tabella 2). Per gli stessi alimenti è stata inoltre valutata la concentrazione degli inquinanti in relazione alla distanza dal SIN.

Tabella 2. Tenori massimi previsti dalla normativa vigente in diverse categorie alimentari (Reg. CE 1881/2006; Reg. CE 835/2011)

<i>Matrice</i>	<i>Analita</i>	<i>Limiti di legge</i>
	Metalli pesanti	
Latte crudo, latte trattato termicamente e latte destinato alla fabbricazione di prodotti a base di latte (reg. 1881/2006)	Piombo	0,02 mg/kg peso fresco
Carni (escluse le frattaglie) di bovini, ovini, suini e pollame (reg. 1881/2006)		0,1 mg/kg peso fresco
Prodotti della pesca e muscolo di pesce (reg. 1881/2006)		0,30 mg/kg peso fresco (1.0 mg/kg peso fresco per cefalopodi)
Carni (escluse le frattaglie) di bovini, ovini, suini e pollame (reg. 1881/2006)	Cadmio	0,05 mg/kg peso fresco
Prodotti della pesca e muscolo di pesce (reg. 1881/2006)		0,50 mg/kg peso fresco (1.0 mg/kg peso fresco per cefalopodi)
Prodotti della pesca e muscolo di pesce (reg. 1881/2006)	Mercurio	0,5 mg/kg peso fresco (1.0 mg/kg peso fresco <i>M. barbatus</i> e <i>P. erythrinus</i>)

	Idrocarburi Policiclici Aromatici	
Alimenti per lattanti e alimenti di proseguimento, compresi il latte per lattanti e il latte di proseguimento	Benzo(a)pirene	1 ng/g peso fresco
Carne affumicata e prodotti a base di carne affumicata (reg. 835/2011)		2 ng/g peso fresco
Muscolo di pesce non affumicato (reg. 1881/2006)		2,0 ng/g peso fresco
Crostacei e cefalopodi non affumicati (reg. 1881/2006)		5,0 ng/g peso fresco
Alimenti per lattanti e alimenti di proseguimento, compresi il latte per lattanti e il latte di proseguimento	Σ 4 PAH (benzo(a)pirene+benzo(a)anthracene+ crisene+benzo(b)fluorantene)	1 ng/g peso fresco
Carne affumicata e prodotti a base di carne affumicata (reg. 835/2011)		12 ng/g peso fresco

I metalli pesanti misurati nei prodotti ittici e nelle matrici alimentari di “terra” del *primo campionamento* hanno raggiunto concentrazioni variabili tra le diverse matrici (tabella 3). L’incidenza maggiore è stata riscontrata nei prodotti ittici, che in genere contribuiscono maggiormente nell’assunzione di tali elementi nell’uomo (Bae et al., 2017), mentre nei campioni di latte e muscolo sono stati spesso rilevati in concentrazioni <LOD. In particolare, i prodotti ittici hanno presentato valori più elevati di arsenico totale, piombo e mercurio, metallo pesante che ha registrato livelli al di sopra del valore limite stabilito dal Reg. CE 1881/2006. Il contenuto di piombo e cadmio nel latte e muscolo prelevati nel primo campionamento mostrano valori al di sotto dei limiti previsti dal Regolamento CE 1881/2006 e ss.mm.ii.. Soltanto due campioni di muscolo (n.1 bovino e n.1 suino) provenienti dalla stessa azienda, situata a pochi chilometri dal centro del SIN, hanno registrato valori di piombo prossimi al limite di 0,10 mg/kg (Reg. CE 1881/2006). *Il secondo campionamento*, caratterizzato da un numero esiguo di campioni “di terra”, ha rilevato livelli di metalli pesanti simili rispetto a quanto riscontrato nel primo campionamento, ad eccezione del piombo che, in tre campioni di latte (ovino: 0,105 mg/Kg; caprino: 0,023 mg/Kg; bovino: 0,023 mg/kg. figura 9) ha mostrato qualche criticità, superando i limiti previsti in ambito comunitario (reg. CE 1881/2006 e ss.mm.ii.).

Nel processo di valutazione del rischio associato all’esposizione agli inquinanti, il confronto con la normativa, come già detto, non è sufficiente, ma è importante contestualizzare le informazioni confrontandole con quelle rilevate in altre aree. In particolare, lo studio ha fatto riferimento sia ai dati riportati dall’EFSA e relativi ad un ambito più generale, che ai dati del Piano Nazionale Residui (2012-2015), relativi alla regione Sicilia.

I valori di cromo, nickel e zinco sono risultati in linea, e nel caso della carne più bassi, rispetto a

quelli riportati dall'EFSA (2012bc, 2014bc, 2015), differentemente dal piombo nella carne suina (0,024 vs 0,011 µg/g), che ha registrato valori più elevati (EFSA, 2012c). Tale risultato è stato determinato dalla concentrazione massima (0,064 µg/g) riscontrata in un campione prelevato in una azienda prossima al centro del SIN. In merito al mercurio, una particolare attenzione deve essere rivolta alle concentrazioni ritrovate nei prodotti ittici, che rappresentano la fonte alimentare principale da considerare per la valutazione del rischio legata all'esposizione a tale metallo (EFSA 2012a). La diversa concentrazione di mercurio ritrovata nei campioni ittici è probabilmente correlata ai diversi habitat e abitudini alimentari delle singole specie analizzate. Precedenti studi condotti nella stessa area hanno riscontrato valori simili di mercurio negli organismi marini (ICRAM, 2008; ENVIRON International Team 2008; Ausili et al., 2008; Bonsignore et al., 2013), suggerendo l'esistenza di un attivo meccanismo di rilascio di mercurio dal sedimento all'ambiente, in grado di causare potenziali rischi sia per gli organismi marini (Tomasello et al., 2012) che per l'uomo, attraverso l'ingestione di prodotti ittici contaminati (Bonsignore et al., 2013). L'arsenico, in particolare in forma inorganica (iAs), è un altro contaminante ampiamente considerato nelle valutazioni di rischio da ingestione di alimenti contaminati. Negli ultimi anni sta crescendo l'interesse verso gli effetti che questo elemento può avere sulla salute umana (Francesconi, 2005; EFSA 2014a; Huang et al., 2015; Ferrante M. et al., 2017, 2018; Liao et al., 2018) e, nonostante sia classificato come carcinogenico per l'uomo (Group 1; IARC, 1973, 1980), ancora oggi non esiste un limite di concentrazione ammissibile per gli alimenti. L'acqua contaminata e il suolo sono le principali vie di trasferimento di arsenico dall'ambiente alla catena alimentare. In particolare la forma inorganica (iAs) è considerata la più tossica e nociva per la salute. In genere, le forme organiche, considerate meno pericolose per la salute (ATSDR, 2007; Taylor et al., 2017), sono presenti nei prodotti della pesca, mentre la forma inorganica si riscontra nei prodotti di origine animale, soprattutto terrestri.

La concentrazione dell'arsenico inorganico, è stata quindi stimata calcolando:

- Per i prodotti della pesca: il 2% dell'arsenico totale (Storelli & Marcotrigiano, 2000; EFSA, 2009; Martorell et al., 2011; Vieira et al., 2011; Andaloro et al., 2012; Martinez-Gomez et al., 2012; Zhang et al., 2012; Copat et al., 2013).
- Per i prodotti di origine animale di "terra": il 70% dell'arsenico totale, in accordo con l'EFSA (2014a).

Considerando tali stime, la carne bovina (0,008 µg/g) e suina (0,010 µg/g) hanno registrato valori in linea con quelli riportati dall'EFSA (carne 0,006 µg/g- EFSA, 2014a). Le concentrazioni di arsenico

totale riscontrate nei prodotti ittici rientrano nel *range* dei valori rilevati in altre aree del Mediterraneo (Falcò et al., 2006; Copat et al., 2018; Traina et al., 2018), mentre i valori stimati di arsenico inorganico pari a 0,14 µg/g sono risultati più elevate di quelli riportati dall'EFSA per i prodotti della pesca (0,025 µg/g – EFSA, 2014a), probabilmente per le diverse condizioni ambientali.

Per poter confrontare i risultati con i dati del Piano Nazionale Residui, le concentrazioni dei metalli pesanti relativi al *primo campionamento* sono stati integrati con quelli del Piano stesso (anni 2012-2015) inerenti la provincia di Siracusa. Tale integrazione ha consentito di avere un *dataset* per tale SIN più rappresentativo, da poter confrontare con quello delle altre province siciliane. L'analisi statistica (SAS 9.1 version; non-parametric Mann-Whitney U-test by NPAR1WAY, $p \leq 0.05$; valori <LOD sono stati considerati pari a $\frac{1}{2}$ LOD - ISTISAN, 2015) ha evidenziato che i prodotti lattiero – caseari riferibili ai comuni ricadenti nella provincia di Siracusa mostravano concentrazioni di Ni e As più basse rispetto a quelle degli stessi alimenti campionate negli altri comuni siciliani ($P < 0.05$; dati non tabellati).

Tabella 3. Media, deviazione standard e range delle concentrazioni di metalli pesanti rilevati nelle diverse matrici alimentari

Alimento	Metalli pesanti						
	As	Cd	Cr	Hg	Ni	Pb	Zn
Carne bovina	0,012 ± 0,008 (0,002-0,031)	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	0,019 ± 0,027 (0,002-0,098)	48,94±11,94 (32,11-70,15)
Carne suina	0,015 ± 0,012 (0,002-0,022)	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	0,024 ± 0,034 (0,002-0,064)	44,91±13,43 (34,17-59,96)
Latte bovino	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	0,002 ± 0,001 (0,001-0,004)	2,92±0,96 (2,06-4,44)
Latte ovino e caprino	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	0,002± 0,002 (0,001-0,007)	2,77±1,18 (1,69-5,18)
Pesci							
<i>Pagellus erythrinus</i>	3,62±0,98 (2,73-5,02)	0,001±0,0002 (0,0003-0,001)	0,019±0,007 (0,01-0,03)	1,13 ± 0,22 (0,94-1,45)	0,002±0,001 (0,0003-0,003)	0,007±0,003 (0,003-0,01)	3,40±0,76 (2,84-4,66)
<i>Pagellus acarne</i>	4,72± 0,52 (4,35-5,09)	<LOD	0,02± 0,02 (0,005-0,04)	0,59 ± 0,11 (0,52-0,67)	0,01± 0,006 (0,009-0,018)	0,57± 0,079 (0,52-0,63)	2,46± 0,26 (2,28-2,64)
<i>Pagellus bogaraveo</i>	2,47	0,0005	0,01	0,06	0,016	0,02	3,72
<i>Mullus barbatus</i>	9,94 ± 2,65 (8,1-11,8)	0,001 ± 0,00002 (0,001)	0,02 ± 0,01 (0,02-0,03)	1,91 ± 0,28 (1,71-2,11)	0,003 ± 0,001 (0,002-0,004)	0,03 ± 0,001 (0,03)	4,14 ± 1,55 (3,05-5,24)
<i>Diplodus annularis</i>	4,52	0,001	0,04	3,51	0,001	0,01	6,31
<i>Diplodus sargus</i>	7,42	0,001	0,01	0,48	0,003	0,17	3,00
<i>Trigla lucerna</i>	4,41	0,0004	0,02	0,66	0,002	0,01	4,22
<i>Sphyaena sphyraena</i>	1,37	0,006	0,01	0,78	0,003	0,001	4,40
Molluschi							
<i>Sepia officinalis</i>	22,68±14,88 (8,73-44,60)	0,003±0,002 (0,001-0,006)	0,01±0,01 (0,002-0,02)	0,21 ± 0,08 (0,07-0,78)	0,05±0,03 (0,003-0,09)	0,09±0,11 (0,001-0,29)	13,94±1,88 (4,40-16,22)
Crostacei							
<i>Penaeus kerathurus</i>	9,45±2,67 (7,90-13,45)	0,003±0,00 (0,002-0,003)	0,02±0,01 (0,02-0,03)	0,59 ± 0,02 (0,56-0,62)	0,01±0,00 (0,004-0,01)	0,01±0,01 (0,01-0,02)	18,05±4,00 (15,67-24,03)
Prodotti ittici	7,06 ± 6,17 (1,37-44,60)	0,002 ± 0,002 (0,0003-0,006)	0,019 ± 0,011 (0,002-0,044)	0,99 ± 1,02 (0,057-3,51)	0,010 ± 0,014 (0,0004-0,085)	0,09 ± 0,18 (0,001-0,63)	6,36±5,27 (2,28-24,03)

* valori massimi in matrici campionate in prossimità del SIN

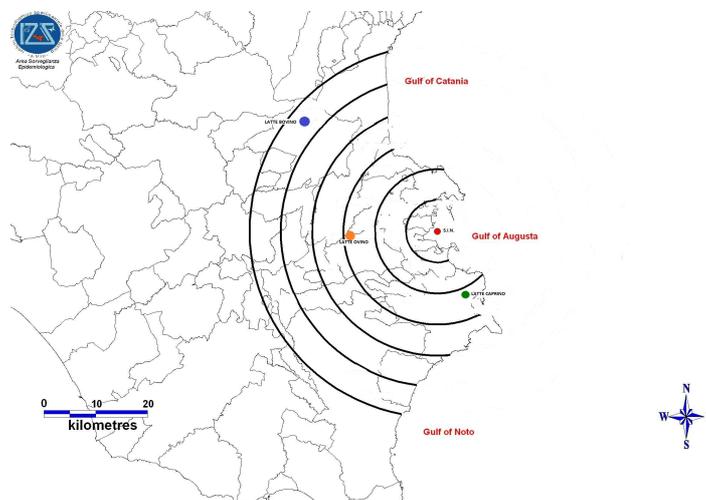


Figura 9. Mappatura delle aziende con valori di piombo maggiori ai limiti di legge

Per quanto concerne gli Idrocarburi policiclici aromatici (IPA), una contaminazione generalizzata di crisene (Chr) è stata riscontrata nelle matrici alimentari terrestri relative *al primo campionamento*, con le più alte concentrazioni nel latte crudo, con picchi rilevati in campioni di latte bovino (43,96 ng/g), ovino e caprino (95,12 ng/g) prelevati in aziende molto prossime al centro del SIN. Il benzo(a)antracene è stato invece ritrovato soltanto nel latte (tabella 4). Gli IPA, *nel secondo campionamento* delle matrici alimentari di terra, sono sempre risultati < LOD.

Il regolamento (UE) 835/2011 ha introdotto, come parametro per la valutazione del limite ammissibile nei prodotti alimentari, la sommatoria dei 4 IPA per garantire un maggior controllo nell'immissione nel mercato di prodotti che contenessero IPA diversi dal benzo(a)pirene. La normativa non prevede un tenore massimo per gli IPA relativamente alla categoria "latte crudo", conseguentemente i valori misurati sono stati confrontati con i limiti previsti per "Alimenti per lattanti e alimenti di proseguimento, compresi il latte per lattanti e il latte di proseguimento" (Reg. (UE) 835/2011-tabella 2). Facendo riferimento a questa categoria, si è osservato un superamento dei limiti stabiliti ($\sum 4\text{IPA} = \text{Bba} + \text{BaP} + \text{BbF} + \text{Chr} = 0,1\text{ng/g}$), determinati principalmente proprio dall'elevato contenuto di crisene. Anche per la carne non è presente un limite massimo di IPA riferito al prodotto fresco ma soltanto a quello affumicato (rispettivamente 2 ng/g and 12 ng/g for benzo(a)pirene e la $\sum 4\text{IPA}$ - Reg. (UE)835/2011), e le concentrazioni riscontrate nella carne bovina sono state comunque inferiori ai limiti. Infine, le concentrazioni di BaP e BbF sono risultate <LOD in tutte le matrici alimentari.

Il crisene, insieme al il benzo(a)antracene ritrovato soltanto nel latte sono classificati, infatti, come gruppo 2B dal IARC, essendo considerati agenti possibilmente cancerogeni per l'uomo. I livelli di crisene nel latte sono risultati molto più elevati rispetto a quanto riscontrato in precedenti studi su latte bovino fresco o trattato termicamente (ISTISAN, 2003; Naccari et al., 2011; Girelli et al., 2014), nel latte umano e nelle formule per lattanti (Santonicola et al., 2017), così come nei prodotti lattiero caseari (Abramsson-Zetterberg et al., 2014). Inoltre, i valori ritrovati sono comparabili a quelli riscontrati nel latte prelevato in aree del Kuwait fortemente contaminate e in prodotti affumicati (EFSA, 2008). Relativamente al benzo(a)antracene, il latte ha mostrato valori simili a quelli riportati in altre indagini (ISTISAN, 2003; Abramsson-Zetterberg et al., 2014), mentre il benzo(a)pirene è risultato sempre <LOD, differentemente da quanto ritrovato nel latte proveniente da altre aree europee industriali (valori di benzo(a)pirene fino a 1,5 ng/g – ISTISAN, 2003). La presenza di questi composti negli alimenti può essere causata sia da fonti di

contaminazione ambientali (sia naturali ma per lo più antropogenici) che da trattamenti industriali o processi di cottura ai quali possono essere sottoposti gli alimenti. I livelli di IPA ritrovati nelle matrici alimentari non trattate potrebbero essere indicativi di un certo livello di contaminazione ambientale, soprattutto in aree vicine al SIN. Diversamente, le concentrazioni di IPA nella carne e nei prodotti ittici sono risultate simili a quelle osservate in altri studi condotti in Europa (ISTISAN, 2003; EFSA, 2008; Abramsson-Zetterberg et al., 2014).

Tabella 4. Media, deviazione standard e range delle concentrazioni (ng/g) di IPA (BaA, BaP, BbF e Chr) rilevati nelle diverse matrici alimentari

Alimenti	IPA Media \pm DS (range) ng/g			
	BaA	BaP	BbF	Chr
Carne bovina	<LOD	<LOD	<LOD	0,34 \pm 0,65 (0,10-2,26)
Carne suina	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD
Latte bovino	0,30 \pm 0,46 (0,10-1,12)	<LOD	<LOD	12,56 \pm 19,17 (0,10-43,96)
Latte ovino e caprino	0,13 \pm 0,09 (0,10-0,39)	<LOD	<LOD	9,25 \pm 28,49 (0,10-95,12)
Pesci				
<i>Pagellus erythrinus</i>	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD
<i>Pagellus acarne</i>	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD
<i>Pagellus bogaraveo</i>	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD
<i>Mullus barbatus</i>	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD
<i>Diplodus annularis</i>	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD
<i>Diplodus sargus</i>	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD
<i>Trigla lucerna</i>	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD
<i>Sphyrna sphyraena</i>	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD
Molluschi				
<i>Sepia officinalis</i>	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD
Crostacei				
<i>Penaeus kerathurus</i>	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD
Prodotti ittici	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD

3.2.5. Fasi 2 e 3: Valutazione del rischio mediante: ADI, TDI, TWI ecc. (Approccio EU), *Reference Dose* e *Slope Factor* (approccio USEPA).

Per la valutazione del potenziale rischio per la salute umana derivante dall'ingestione di prodotti provenienti dall'area SIN, sono state considerati i valori medi dei metalli pesanti e degli IPA rilevati nel primo campionamento a "terra" (carne bovina e suina; latte bovino, ovino e caprino) e nei prodotti ittici. Infatti, considerato il numero ridotto di dati relativi al secondo campionamento e le diverse condizioni ambientali (che avrebbero potuto influire sui risultati), non si è ritenuto opportuno mediare i risultati di entrambi i campionamenti.

Conseguentemente, i dati sono stati utilizzati per condurre una preliminare valutazione del rischio in accordo con il metodo proposto da *United States Environmental Protection Agency* (USEPA, 2010), considerando i livelli di ingestione di cinque categorie di consumatori siciliani, definite in funzione dell'età e del peso: neonati 0-2 anni (11,3 kg), bambini 3-9 anni (26,1 kg), adolescenti 10-17 anni (52,6), adulti 18-64 anni (69,7 Kg), anziani 65-97 anni (70,1 kg) (INRAN, 2010 - tabella 5).

Tabella 5. Livelli di ingestione di prodotti di origine animale non trasformati, considerando cinque categorie di consumatori siciliani (INRAN 2010)

Popolazione (maschi e femmine) Sicilia - INRAN 2010	Livelli di ingestione (g/kg peso corporeo/giorno)				
	Catégorie	Carne bovina	Carne suina	Latte bovino	Pesce (fresco e congelato)
		media±SD	media±SD	media±SD	media±SD
Neonati (0-2 anni)		3,14±5,18	0,13±0,28	49,72±75,39	1,82±2,49
Bambini (3-9 anni)		1,04±1,01	0,62±0,95	9,29±7,23	1,70±1,96
Adolescenti (10-17 anni)		0,81±0,78	0,32±0,58	3,36±2,20	1,28±1,41
Adulti (18-64 anni)		0,50±0,54	0,24±0,40	1,46±1,46	0,71±0,80
anziani (65-97 anni)		0,54±0,47	0,17±0,37	1,82±1,62	0,54±0,65

Il latte ovino e caprino non è consumato fresco ma destinato alla produzione di prodotti caseari. Conseguentemente, i risultati di tali matrici sono stati esclusi per la valutazione del rischio connesso all'ingestione di prodotti contaminati da metalli pesanti e IPA.

L'esposizione a tali inquinanti è stata quindi valutata, attraverso: la stima dell'ingestione settimanale (*Estimate Weekly Intake-EWI*), il calcolo del rischio non carcinogenico (*Target hazard Quotient-THQ*) e di quello carcinogenico (*Lifetime Cancer Risk-CR*), utilizzando la metodica descritta in precedenza. In accordo con precedenti studi, abbiamo assunto che la dose di ingestione è uguale alla dose di contaminante assorbita e che la cottura non ha alcun effetto sulle

concentrazioni di contaminante (Chien et al., 2002). L'EWI, il THQ e il CR per ogni contaminante (inorganico and organico) sono stati calcolati considerando le concentrazioni medie, e per i valori <LOD, è stata considerata una concentrazione pari a ½ LOD (ISTISAN, 2015). I valori di EWI per ogni metallo sono stati confrontati con i valori provvisori della Dose settimanale tollerabile (*Provisional Tolerable Weekly Intake-PTWI*), raccomandata dall'*European Food Safety Authority* (EFSA) e dal *World Health Organization* (WHO) (Cd 25 µg/kg peso corporeo; Cr 700 µg/kg peso corporeo; Ni 35 µg/kg peso corporeo; Pb 25 µg/kg peso corporeo; Zn 7000 µg/kg peso corporeo).

Per la valutazione dell'esposizione al mercurio (Hg) è stato considerato il valore di PTWI relativo al metilmercurio (MeHg), ovvero la forma maggiormente biodisponibile, quindi accumulabile e più tossica del mercurio inorganico (EFSA, 2012a; Deng et al., 2015; Bjorklund et al., 2017). È stato riscontrato che il MeHg nel pescato si ritrova, infatti, in concentrazione pari a più del 70% del mercurio totale (Gilmour & Henry, 1991; Horvat et al., 1999; Carbonell et al., 2009, Lavoie et al., 2010). Relativamente all'esposizione all'arsenico è stata considerata la forma inorganica (iAs) stimata in precedenza. Conseguentemente, l'esposizione umana a iAs è stata stimata confrontando l'ingestione con il limite inferiore sulla dose di riferimento del 0,5 % (*Benchmark Dose Lower Confidence Limit BMDL0.5*) (range: 2–7 µg/kg peso corporeo per giorno) calcolata da JECFA (2018) per l'incidenza del cancro. Per valutare il rischio di esposizione attraverso l'ingestione agli IPA, è stata calcolata la concentrazione totale equivalente di benzoapirene (BEC), utilizzando il fattore di tossicità equivalente (TEF), per quantificare la cancerogenicità di benzo(a)antracene (BaA-0,1), benzo(b)fluorantene (BbF-0,1) e crisene (Chr-0,01) rispetto al benzoapirene (BaP) (Nisbet and Lagoy, 1992).

Per il calcolo del THQ è stato utilizzato un approccio cautelativo, supponendo una frequenza di esposizione pari a 365 giorni anno⁻¹ e una durata dell'esposizione pari alle medie relative alle classi di età. Come *reference dose* (µg g⁻¹giorno) sono stati considerati i seguenti valori: As = 3,0 × 10⁻⁴, Cd = 1,0 × 10⁻³, Cr = 3 × 10⁻³; Hg = 1,0 × 10⁻⁴, Ni = 2 × 10⁻²; Pb = 4,0 × 10⁻³; Zn = 3,0 × 10⁻¹; BaP = 0,0003 (USEPA 2014). I valori di THQ < 1 indicano rischi non cancerogeni trascurabili per i consumatori (Chien et al., 2002), mentre valori > 1 indicano rischi significativi per effetti non cancerogeni a lungo termine (Wang et al., 2005; Yi et al., 2011). È stato inoltre calcolato il rischio non carcinogenico totale (TTHQ), per ogni contaminante presente nelle diverse matrici per tutti i tossicanti considerati al fine di valutare il rischio non cancerogeno derivante dal consumo di diversi prodotti alimentari.

Analogamente al calcolo del THQ, anche per il CR è stato utilizzato un approccio cautelativo, e come *cancer slope factor* sono stati utilizzati i seguenti valori: As = 1,5 kg-day/mg; Cd = 6,3 kg-day/mg; BaP = 1 kg-day/mg (USEPA, 2010); Cr = 5×10^{-1} kg-day/mg; Pb = $8,5 \times 10^{-3}$ kg-day/mg (OEHHA, 2009, 2011); Ni = 0,91 kg-day/mg (OEHHA, 2009). Generalmente, valori di CR compresi tra 10^{-6} (il rischio incrementale di sviluppare il cancro nel corso della vita umana è 1 su 1.000.000 di individui esposti) e 10^{-4} (il rischio incrementale di sviluppare il cancro nel corso della vita umana è 1 su 10.000 di individui esposti) indicano un basso rischio per la salute, mentre valori superiori a 10^{-4} indicano un elevato rischio per la salute (Khillare et al., 2012; USEPA, 2005). In questo studio è stato considerato un valore di riferimento pari a 10^{-5} . Il rischio carcinogenico relativo all'esposizione agli IPA è stato altresì valutato considerando il *margin di esposizione* (MOE), e valori di MOE < 10000 indicano potenziali rischi per la salute umana (EFSA, 2008).

I risultati di tali indici devono essere comunque valutati con cautela, prendendo in considerazione le limitazioni descritte nei paragrafi precedenti. L'EWI, il THQ e il CR per i metalli hanno evidenziato un certo rischio relativo all'esposizione al mercurio. In particolare, i valori di EWI_{Hg} e THQ_{Hg} suggerirebbero un particolare rischio per la popolazione locale appartenente a categorie suscettibili. Per quanto attiene all'arsenico, un certo rischio carcinogenico potrebbe essere determinato dall'ingestione di prodotti ittici (per tutte le categorie di età eccetto i neonati) e della carne (soltanto per i più anziani). Il CR_{As} è stato calcolato stimando l'arsenico inorganico come percentuale del totale (EFSA, 2014a; Lynch et al., 2014), pertanto ulteriori approfondimenti sarebbero utili per definire i contenuti di arsenico inorganico realmente presenti nei prodotti alimentari. Per i contaminanti rilevati in concentrazioni < LOD, è stato adottato un approccio conservativo, utilizzando $\frac{1}{2}$ LOD per le valutazioni del rischio per la salute. Conseguentemente i valori di EWI_{Hg} , THQ_{Hg} , CR_{Ni} and CR_{Cr} per ingestione di latte e carne sono sovrastimati e devono essere valutati attentamente. Il MOE calcolato per gli IPA assunti attraverso il consumo di latte ha evidenziato un certo rischio per i bambini (7561), probabilmente per i valori elevati di crisene ritrovati in un prodotto, come il latte, molto consumato da questa fascia d'età.

L'impatto dei PCB sulla salute umana, verrà successivamente approfondito in un report dedicato.

3.2.6. Indagine GDO

3.2.6.1. Premessa

Come è noto, il consumatore, durante il processo di acquisto è particolarmente influenzato da fattori socio-demografici, culturali ed economici, e tale sensibilità influenza la sua disponibilità a pagare. Negli ultimi anni, nei Paesi economicamente sviluppati, il consumatore ha mostrato una

maggior consapevolezza negli acquisti di natura alimentare, ponendo l'attenzione su aspetti che in modo differente caratterizzano la qualità dei prodotti. Infatti, oltre alla sicurezza igienico sanitaria, il consumatore oggi ricerca alimenti con specifiche caratteristiche nutrizionali, organolettiche, sensoriali e merceologiche, per i quali sia certa l'origine delle materie prime e il rispetto di protocolli sostenibili ed etici. Riguardo l'origine dei prodotti, diversi rapporti sia italiani che Europei (ISMEA, 2019), evidenziano una crescita di vendite dei prodotti di origine locale (certificati con marchi quali ad es. DOP, IGP, ecc.), spesso a km zero, con risvolti positivi sia per l'ambiente (maggior sostenibilità delle produzioni) che per le economie locali. La ricerca del consumatore di tali prodotti, considerati di maggior qualità (aspetto non sempre veritiero ma determinato da molteplici fattori illustrati nei paragrafi precedenti), ha determinato l'instaurarsi di politiche orientate a sostenere le produzioni locali, attraverso marchi di filiera che consentissero più facilmente la penetrazione di tali prodotti in segmenti di mercato diversi dalla vendita diretta. Conseguentemente, la GDO negli ultimi anni ha avviato processi di acquisto e vendita di prodotti locali, prevedendo dei disciplinari di produzione, spesso particolarmente rigidi nel garantire la sicurezza alimentare, ponendo una particolare attenzione all'origine delle materie prime e alle procedure di tracciabilità. Tali motivazioni hanno indirizzato l'IZS Sicilia a realizzare una indagine esplorativa sui flussi di vendita e acquisti di prodotti freschi locali proprio nell'ambito della GDO, al fine di reperire informazioni più puntuali per implementare le valutazioni sul rischio delle popolazioni residenti nel SIN o nelle aree limitrofe.

Al fine di identificare opportunamente il campione, sono state analizzate le informazioni sulla consistenza e le caratteristiche della GDO nel territorio di riferimento. L'Analisi *desk*, realizzata in due *step*, ha utilizzato fonti primarie o secondarie accreditate. Nella prima fase è stata eseguita una ricostruzione censuaria (da fonti primarie o secondarie accreditate) dell'universo di riferimento dei Punti di Vendita (PdV) della GDO del territorio di riferimento (considerando: la localizzazione del PdV tramite l'indirizzo, le sue caratteristiche di vendita, Canale, Super-centrale, Centrale, Gruppo, Insegna, Superficie, N° Casse) e successivamente quella relativa al fatturato/mq o fatturato/cassa di ciascuna insegna, al fine di fornire una stima attendibile del fatturato di ciascun PdV analizzato. Identificato il campione, sono state eseguite interviste *face to face* con metodo CAPI, nei Comuni di interesse dei tre SIN interessati allo studio (Augusta-Melilli-Priolo, Milazzo e Crotone) per un totale di 120 interviste (commissionate alla Focus Marketing).

Le interviste ai responsabili commerciali sono state condotte utilizzando un questionario (allegato 4) che ha previsto la raccolta di informazioni inerenti l'anagrafica dei punti vendita (PdV - Data

intervista, Referente, Qualifica, insegna GDO, nome punto vendita, Comune, Indirizzo, Numero dipendenti, Mq punto vendita, Fatturato annuo), gli acquisti di prodotti freschi locali (per ogni categoria merceologica indagata, sono state reperite informazioni su: totale prodotto acquistato dal PdV, % nazionale e estera, % locale su cui insiste il PdV) e le vendite delle medesime matrici (per ogni categoria merceologica indagata, sono state reperite informazioni su: totale prodotto acquistato, % nazionale e estera, % locale su cui insiste il PdV). Le categorie merceologiche (BOX 8) sono state opportunamente identificate, considerando:

- i prodotti che presentano limiti di legge ammissibili per le concentrazioni di determinati inquinanti (Regolamento (CE) n. 1881/2006 della Commissione e successive modifiche e integrazioni),
- le categorie alimentari previste nei questionari utilizzati nelle attività di bio monitoraggio di segmenti di popolazione reale del SIN (nel caso del SIN in oggetto “mamme in gravidanza” e “bambini”).

BOX 8: categorie merceologiche considerate nell'indagine:

Carne (bovina, ovina, suina, avicola, coniglio, equina);

- *Frattaglie di carne (bovina, ovina, suina, avicola, coniglio, equina);*
- *Pesce fresco (Catturato, Allevato, Pesce azzurro) e surgelato;*
- *Molluschi, crostacei, mitili, polpi, seppie, calamari (freschi, surgelati, conservati);*
- *Uova;*
- *Latte fresco;*
- *Yogurt;*
- *Formaggi freschi o stagionati;*
- *Vino;*
- *Olio;*
- *Frutta secca;*
- *Legumi (Freschi da lavorare, secchi, Congelati – surgelati, Lavorati pronti al consumo);*
- *Ortaggi, verdure e funghi (Ortaggi a foglia larga, Ortaggi a stelo/a foglia stretta, Cavolfiori e brassicacea, Erbe aromatiche, Funghi coltivati, Patate, Altri tuberi);*
- *Cereali (frumento, orzo mais, ecc...);*
- *Frutta (Frutta grande, Frutta piccola).*

Oltre ai flussi di acquisto e vendita di prodotti locali, l'indagine ha consentito anche di valutare la prevalenza di prodotti freschi locali verso quelli surgelati e di altra provenienza, ricostruita sulla base delle vendite effettuate dalla GDO. Qui di seguito si riportano i principali risultati ottenuti per il SIN di Augusta-Melilli-Priolo e le aree limitrofe (comuni oggetto dello studio: Lentini, Carlentini, Augusta, Melilli, Priolo Gargallo, Solarino, Florida, Canicattini Bagni e Avola).

In sintesi, l'indagine ha preso in considerazione 72 punti di vendita (PdV) ben distribuiti nel territorio, che per dimensioni e caratteristiche appartengono per circa 85% alla Distribuzione

Organizzata (DO) e per la restante quota alla Grande Distribuzione (GD). I PdV analizzati rientravano nelle categorie “Supermercati” (34,7%), “Discount” (31,4%) e “Libero Servizio (30,6%), e soltanto 2 PdV sono stati classificati come Ipermercati. Complessivamente si è raggiunto un buon tasso di risposta, evidenziando che una buona parte dei prodotti di origine animale e vegetale proviene da ambiti locali, con percentuali mai inferiori al 30% ma, per alcune categorie, anche intorno al 90%. In particolare l’indagine ha evidenziato che circa il 30-50% di carne, frattaglie, uova, latte e latticini, il 60 % del pescato allevato e il 54-60% di molluschi, crostacei, mitili, polpi, seppie, calamari proviene dal SIN. Nel caso dei prodotti di origine vegetale, le percentuali più elevate di prodotti locali si registrano per frutta secca in guscio (88%) e legumi (60-80% in funzione delle categorie), mentre le più basse per ortaggi, cavolfiori, erbe aromatiche, funghi, patate, tuberi e frutta (dal 30 al 50%).

Tali risultati, riportati nel dettaglio nel paragrafo che segue, confermano la tendenza attuale del consumatore ad acquistare prodotti locali e, conseguentemente, reperire informazioni puntuali sulle provenienze degli acquisti potrebbero contribuire a ridurre l’impatto delle assunzioni adottate nella valutazione del rischio, consentendo attraverso la modellizzazione di ottenere scenari di esposizione più puntuali e riferibili al sito esaminato.

3.2.6.2. Risultati dell’indagine

L’analisi *desk* ha evidenziato la presenza di 72 PdV ben distribuiti nell’area di studio (figura 10), appartenenti a 25 insegne (BOX 9), con una dimensione variabile da 100 m² a 9000 m². La maggior parte dei PdV non supera i 600 m² (fig. 11), ed il 56,9% presenta un numero massimo di 3 casse. Dall’analisi riportata, l’84,7% dei PdV rientra quindi nel canale distributivo della *Distribuzione Organizzata (DO)* (84,7%), e soltanto una piccola parte in quello della *Grande Distribuzione (GD)*. Inoltre, il 34,7% può essere classificato come *Supermercato*, il 31,4% come *Discount* e il 30,6% come *Libero Servizio*. Soltanto due PdV possono essere classificati come *Ipermercati*.

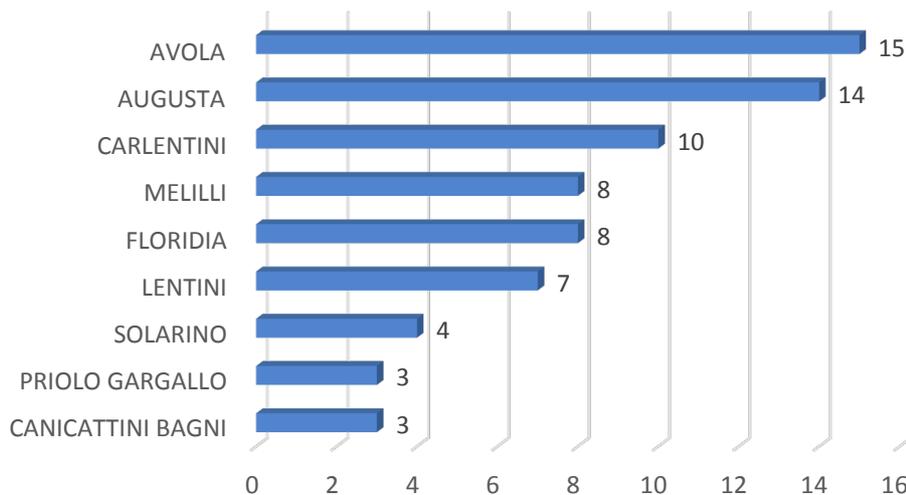


Figura 10. Distribuzione dei PdV nell'area di studio

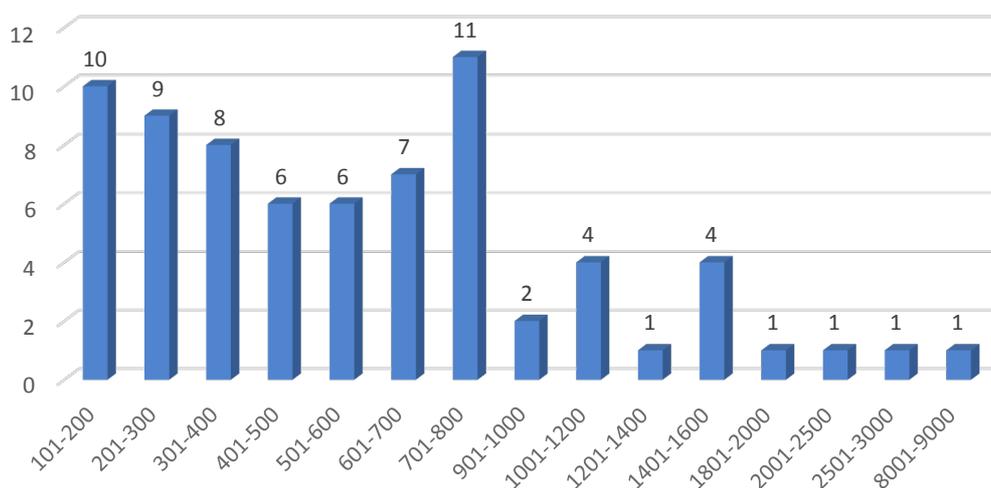


Figura 11. Distribuzione dei PdV registrati nell'anagrafica di Siracusa per m² occupati dai PdV

BOX 9: Insegne presenti sul territorio:

- ARD DISCOUNT
- AUCHAN
- CONAD
- CONAD CITY
- CONAD SUPERSTORE
- CRAI
- CRAI EXTRA
- DECO' SUPERSTORE
- DESPAR
- EUROSPIN
- FAMILA
- FORTE DISCOUNT
- INTERSPAR
- IPERSIMPLY
- LIDL
- MAXILIKE
- MD
- N. D.
- PELLICANO
- PENNY
- QUICK
- SIMPATIA CRAI
- SIMPLY CITY
- SISA
- SPACCIO ALIMENTARI

In 63/72 PdV è stato rilevato/stimato* il fatturato (tab.6), e “PENNY” ha presentato il fatturato più elevato (4 PdV), seguito da “CRAI” (20 PdV), “EUROSPIN” (5 PdV), “ARD DISCOUNT” (8 PdV) e “LIDL” (2 PdV)- fig. 12).

Depurando il fatturato complessivo dal peso della superficie occupata dalle diverse insegne e dal numero di casse presenti (figure 13 e 14), l’insegna “PENNY” è quella che raggiunge il fatturato per m² e per casse notevolmente più alto rispetto alle altre. Il fatturato più basso è imputabile a CONAD SUPERSTORE, ma il dato mostra una palese anomalia (i dati sul fatturato sono condizionati dal fatto che il fatturato riportato non è su base annuale).

Tabella 6. Fatturato distinto per Insegne

Insegne presenti	PdV rilevati	N° PdV in Anagrafica	Fatturato rilevato in €	Mq PdV rilevati	Fatturato per mq rilevato in €	Totale Mq da anagrafica	Fatturato complessivo in €	Totale casse	Fatturato per casse in €
ARD DISCOUNT	8	8	52.720.000	4260	12.376	4260	52.720.000	32	1.647.500,00
CONAD	3	3	14.300.000	1890	7.566	1890	14.300.000	11	1.300.000,00
CONAD CITY	3	3	5.620.000	890	6.315	890	5.620.000	6	936.666,67
CONAD SUPERSTORE	1	1	6.200	1100	6	1100	6.200	10	620,00
CRAI	19	20	67.360.000	10174	6.621	10574	70.008.319*	82	853.759,99
CRAI EXTRA	1	1	6.150.000	1180	5.212	1180	6.150.000	5	1.230.000,00
DECO' SUPERSTORE	1	1	8.500.000	1510	5.629	1510	8.500.000	10	850.000,00
DESPAR	1	1	1.100.000	110	10.000	110	1.100.000	3	366.666,67
EUROSPIN	6	6	60.960.000	5960	10.228	5960	60.960.000	35	1.741.714,29
FORTE DISCOUNT	1	2	1.480.000	240	6.167	740	4.563.333*	6	760.555,56
IPERSIMPLY	1	1	15.200.000	2200	6.909	2200	15.200.000	15	1.013.333,33
LIDL	2	2	26.080.000	1240	21.032	1240	26.080.000	10	2.608.000,00
MD	1	1	2.800.000	510	5.490	510	2.800.000	3	933.333,33
PELLICANO	1	1	1.350.000	240	5.625	240	1.350.000	3	450.000,00
PENNY	4	4	95.830.000	2855	33.566	2855	95.830.000	18	5.323.888,89
QUICK	1	1	1.200.000	120	10.000	120	1.200.000	3	400.000,00
SIMPATIA CRAI	3	3	3.500.000	400	8.750	400	3.500.000	9	388.888,89
SIMPLY CITY	1	1	6.200.000	420	14.762	420	6.200.000	5	1.240.000,00
SISA	5	5	7.830.000	1460	5.363,01	1460	7.830.000	15	522.000,00
Totale	63	72	378.186.200	36759		54059	383.917.853	281	

*Per tale insegna, il valore riportato è stato stimato dal fatturato per mq calcolato sui PdV rilevati

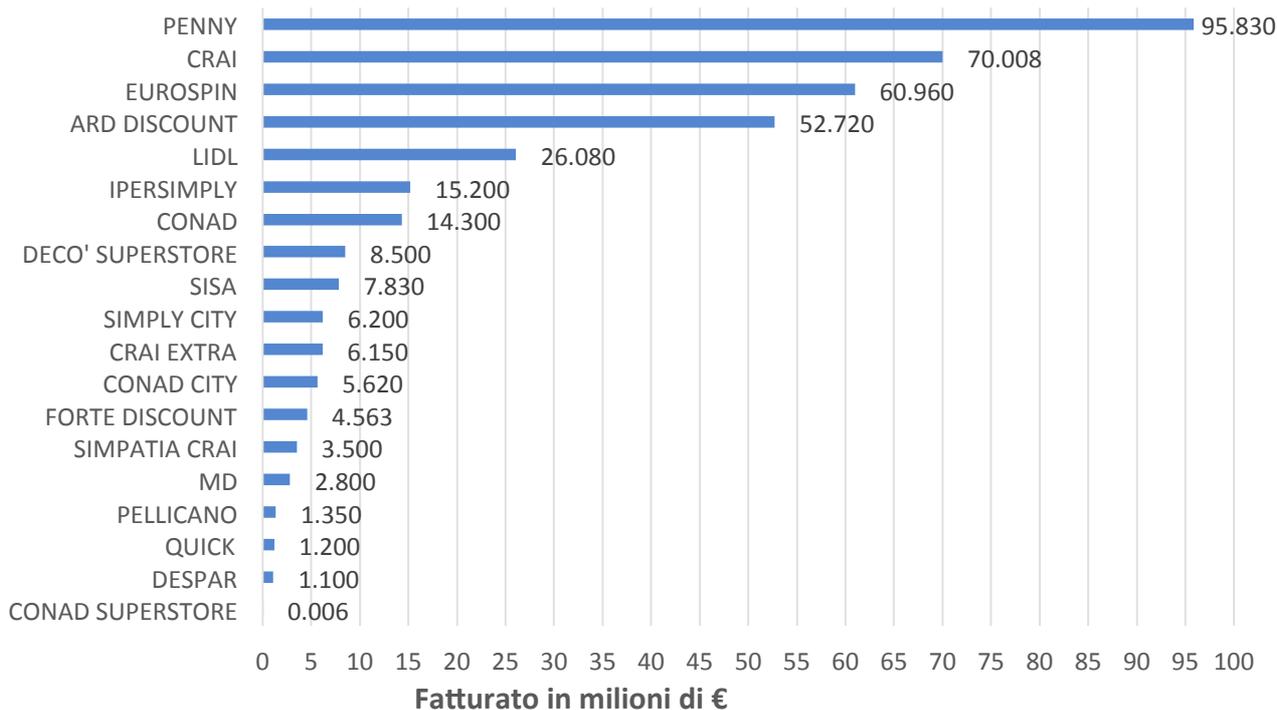


Figura 12. Distribuzione delle insegne GDO in relazione al fatturato complessivo

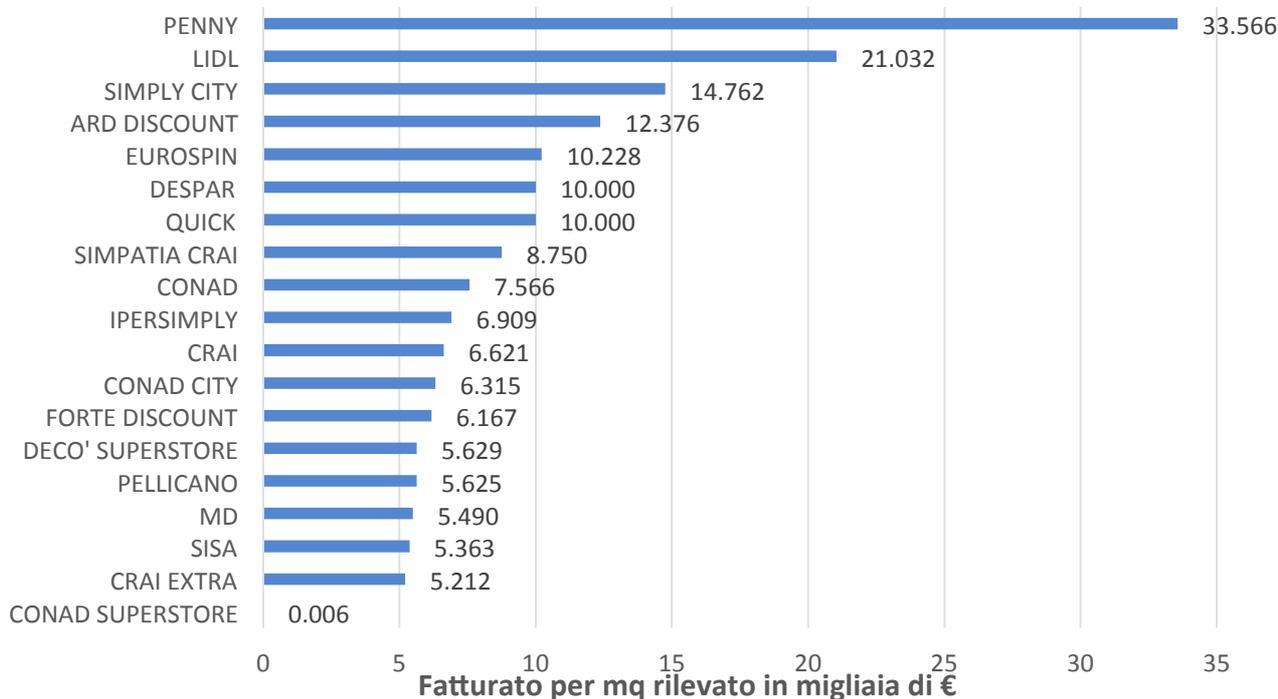
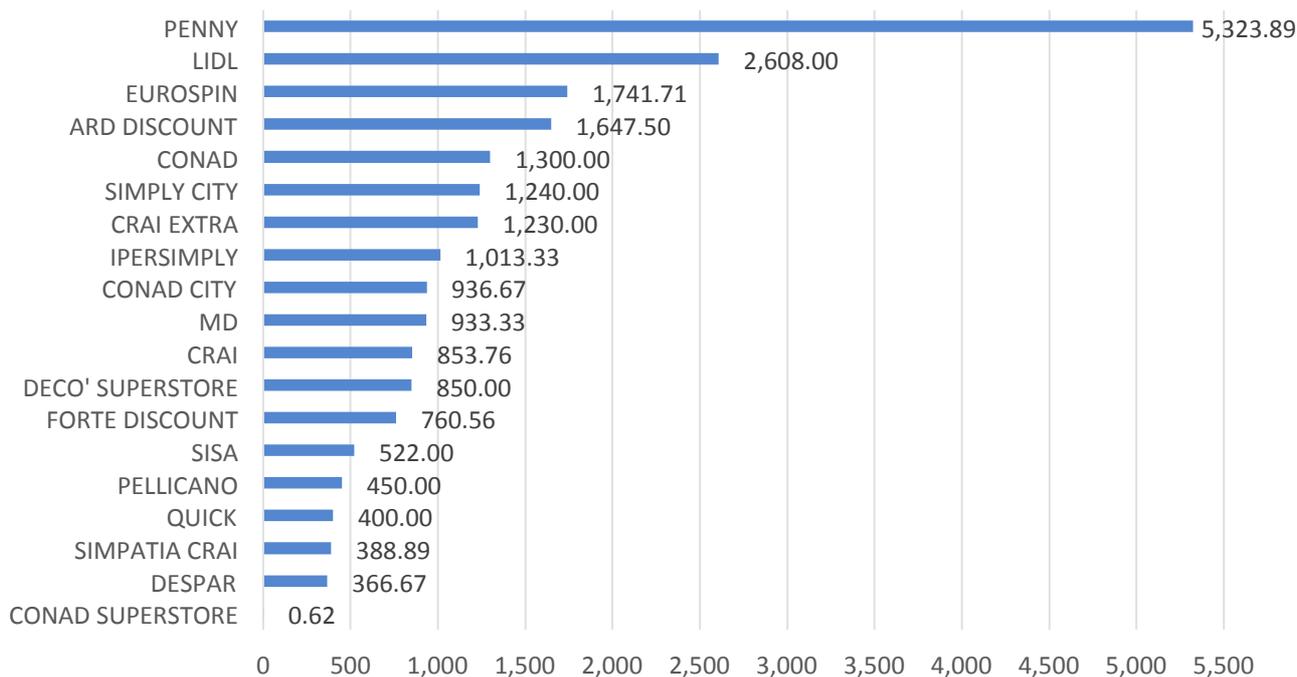


Figura 13. Distribuzione delle insegne GDO in relazione al fatturato per mq di superficie occupata (in migliaia di €)



Fatturato per casse in migliaia di €

Figura 14. Distribuzione delle insegne GDO in relazione al fatturato per cassa (in migliaia di €)

Nel complesso, sono stati intervistati 63 referenti (uno per PdV – tab. 7) di PdV ben distribuiti nel SIN (soltanto nel comune di Canicattini Bagni non sono state raccolte interviste), registrando elevati tassi di risposta (complessivamente pari a 0,88 – tab. 7).

Tabella 7. Distribuzione dei PdV (referenti intervistati) per insegna della GDO di appartenenza e localizzazione su territorio

Comune	N° PdV rispondenti	% totale	N° PdV presenti in SIN 1	tasso di risposta
AUGUSTA	12	19,05	14	0,86
AVOLA	12	19,05	15	0,80
CANICATTINI BAGNI	0	--	3	-
CARLENTINI	10	15,87	10	1,00
FLORIDIA	8	12,70	8	1,00
LENTINI	7	11,11	7	1,00
MELILLI	7	11,11	8	0,88
PRIOLO GARGALLO	3	4,76	3	1,00
SOLARINO	4	6,35	4	1,00
Totale	63	100	72	0,88

Dall'indagine è emerso un fatturato dei PdV molto variabile, In media pari a € 6.134.127 (SD=7.557.003 €, range: 500.000 - 37.150.000 €), con un numero di dipendenti medio pari 6,5 dipendenti (SD=2,1, range: 4 – 12 dipendenti).

Da quanto riportato, il campione intervistato è abbastanza rappresentativo, in grado di dare un quadro dei flussi di vendita e di acquisto delle principali matrici alimentari fresche prodotte localmente.

Nell'ambito dei **prodotti di origine animale**, la carne, è uno dei principali prodotti consumati dai siciliani (fig. 4), ed i risultati dell'indagine hanno evidenziato che in media, a prescindere dalla specie (bovina, ovina, suina, avicola, cunicola e equina), circa il 40% del prodotto acquistato dal consumatore proviene dalle aree del SIN, con un rapporto tra acquisto e vendita di prodotti ben bilanciato. La carne bovina è soprattutto di provenienza locale, seguita da quella suina, ovina, avicola e cunicola (tab. 8). Sono stati anche verificati i flussi di commercializzazione delle frattaglie, molto spesso consumati localmente, e, a prescindere dalla specie (bovina, ovina, suina, avicola, cunicola e equina), oltre il 45% del prodotto acquistato dai consumatori è locale, con una variazione dal 45,9% (frattaglie ovine) al 49,4% (frattaglie avicole) (tab. 9). Il pescato è un'altra categoria di prodotto molto consumata in Sicilia, sia catturato che allevato, fresco o congelato (fig. 4). Pochi PdV intervistati vendono tale categoria di prodotti, a differenza dei molluschi, dei crostacei, dei mitili, dei polpi, delle seppie, dei calamari freschi, surgelati e conservati, comunemente commercializzati dai PdV campione. Considerato sempre un buon equilibrio tra flussi di acquisto e di vendita, le percentuali medie di pesce fresco catturato, pesce azzurro e pesce surgelato locale vendute dai PdV si attestano intorno al 40%, mentre notevolmente più alta, intorno al 60%, è la percentuale di pesce allevato proveniente dalle aree SIN. Se si osservano le percentuali di prodotto locale venduta dai PdV relativamente a molluschi, crostacei, mitili, polpi, seppie, calamari, si notano percentuali medie di prodotto locale tra il 54 e il 60% (tab. 10).

Nell'ambito di altri prodotti di origine animale, mediamente per il latte fresco, lo yogurt, i formaggi e le uova la percentuale di prodotto proveniente dal SIN e venduto dai PdV è intorno al 30-35% (tab.11, 12).

Tali informazioni, mostrano una particolare attenzione del consumatore all'acquisto di prodotti animali di origine locale, in particolare prodotti ittici, per i quali sarebbe opportuno approfondire ulteriormente gli aspetti relativi alla provenienza, ai fini della valutazione del rischio per la salute umana.

Considerato i **prodotti di origine vegetale**, il 38,1% e il 39,2%, rispettivamente di vino e olio venduti dai PdV proviene dal territorio del SIN (Tab. 13), percentuale che raggiunge 87,5% nel caso della frutta secca in guscio (l'88% del venduto, in media, proviene dal mercato locale-(Tab. 13). Ad eccezione dei legumi congelati e quelli lavorati pronti al consumo, per cui si registrano percentuali inferiori di prodotto venduto proveniente dal territorio locale (61,3% e 68,9% rispettivamente), per i legumi freschi e secchi la percentuale di prodotto locale venduto supera in media l'80%. Da sottolineare che meno della metà dei PdV commercializzano legumi freschi da lavorare e pochi sono i PdV che vendono legumi lavorati pronti al consumo (tab. 13).

In media, circa il 32-36% dei cavolfiori e brassicacee, ortaggi a foglia stretta e a foglia larga ed erbe aromatiche venduti nei PdV proviene dal territorio locale. Percentuali più alte si osservano per funghi coltivati (43,5%), patate (49,4%) e altri tuberi (48,6%), mentre per la frutta, a prescindere dalla tipologia, in media, circa il 38% del prodotto venduto dai PdV è locale.

Anche nel caso dei prodotti di origine vegetale si riscontrano percentuali consistenti di prodotto locale acquistato nei PdV localizzati nel territorio del SIN, aspetto che deve essere posto all'attenzione della comunità scientifica in studi orientati a valutare il rischio per ingestione di prodotti locali delle popolazioni residenti, al fine di ridurre assunzioni e proporre scenari di esposizione più puntuali.

Tabella 8. Valori di sintesi di acquisti e vendite di carne nei PdV

	Categoria merceologica	N	Media	Deviazione standard	Minimo	Mediana	Massimo
Acquisti	Carne bovina (kg)	63	14179	9219	1500	13000	45000
	carne bovina, % locale	63	42,06	19,85	0	40	80
Vendite	Carne bovina (kg)	63	12551	8299	1400	11200	42000
	carne bovina, % locale	63	39,52	24,26	0	30	90
Acquisti	Carne ovina (kg)	63	5617	5906	800	4200	32000
	carne ovina, % locale	63	42,22	19,87	0	40	80
Vendite	Carne ovina (kg)	63	4876	5463	700	3500	30000
	carne ovina, % locale	63	38,73	23,93	0	30	90
Acquisti	Carne suina (kg)	63	6002	6351	580	4600	30000
	carne suina, % locale	63	42,7	19,11	0	40	80
Vendite	Carne suina (kg)	63	5313	5594	490	4000	25000
	carne suina, % locale	63	39,37	23,06	0	30	90
Acquisti	Carne avicola (kg)	46	4175	5414	600	3000	25000
	carne avicola, % locale	46	46,09	18,79	10	40	80
Vendite	Carne avicola (kg)	46	3609	4724	500	2800	21000
	carne avicola, % locale	46	43,7	23,41	10	35	90

	Categoria merceologica	N	Media	Deviazione standard	Minimo	Mediana	Massimo
Acquisti	Carne coniglio (kg)	46	3095	3460	500	2000	15000
	carne coniglio, % locale	46	44,78	19,18	10	40	80
Vendite	Carne coniglio (kg)	46	2630	2840	450	1800	13000
	carne coniglio, % locale	46	42,39	23,4	10	30	90
Acquisti	Carne equina	46	2742	2909	400	1950	12000
	carne equina, % locale	46	44,57	19,63	0	40	80
Vendite	Carne equina	46	2339	2504	300	1600	10000
	carne equina, % locale	46	42,61	24,35	0	35	90

Tabella 9. Valori di sintesi di acquisti e vendite di frattaglie nei PdV

	Categoria merceologica	N	Media	Deviazione standard	Minimo	Mediana	Massimo
Acquisti	Frattaglie bovine (kg)	36	764	750	100	600	3000
	frattaglie bovine, % locale	36	47,22	19,94	0	45	80
Vendite	Frattaglie bovine (kg)	36	634	622	80	500	2700
	frattaglie bovine, % locale	34	46,76	24,46	0	45	80
Acquisti	Frattaglie ovine (kg)	33	587	608	100	500	2500
	frattaglie ovine, % locale	33	47,58	20,77	0	50	80
Vendite	Frattaglie ovine (kg)	33	474,5	500,4	80	370	2000
	frattaglie ovine, % locale	32	45,94	24,21	0	40	80
Acquisti	Frattaglie suine (kg)	34	835	845	100	700	3800
	frattaglie suine, % locale	34	48,82	18,71	10	50	80
Vendite	Frattaglie suine (kg)	34	728	764	70	600	3200
	frattaglie suine, % locale	33	48,18	22,97	10	50	80
Acquisti	Frattaglie avicole (kg)	31	661	492,1	100	650	2000
	frattaglie avicole, % locale	31	48,71	19,45	10	50	80
Vendite	Frattaglie avicole (kg)	31	565,2	435,8	70	500	1900
	frattaglie avicole, % locale	31	49,35	24,07	10	40	80
Acquisti	Frattaglie coniglio (kg)	29	621	536,7	100	500	2500
	frattaglie coniglio, % locale	29	50,34	18,61	10	50	80
Vendite	Frattaglie coniglio (kg)	29	519	453,6	70	450	2000
	frattaglie coniglio, % locale	29	48,97	23,96	10	40	80
Acquisti	Frattaglie equine	32	655	711	100	500	3000
	frattaglie equine, % locale	32	48,75	19,13	10	50	80
Vendite	Frattaglie equine (kg)	32	534	606	70	460	2500
	frattaglie equine, % locale	32	48,44	23,84	10	40	80

Tabella 10. Valori di sintesi di acquisti e vendite di prodotti ittici nei PdV

	Categoria merceologica	N	Media	Deviazione standard	Minimo	Mediana	Massimo
Acquisti	Pesce fresco catturato (kg)	8	6025	3077	1000	7250	9000
	Pesce fresco catturato, % locale	8	48,75	15,53	30	50	70
Vendite	Pesce fresco catturato (kg)	8	5038	2730	800	6250	7800
	Pesce fresco catturato, % locale	8	43,75	27,22	10	35	90
Acquisti	Pesce fresco allevato (kg)	6	4117	2536	1000	3900	7900
	Pesce fresco allevato, % locale	6	61,67	18,35	40	60	90
Vendite	Pesce fresco allevato (kg)	6	3483	2272	1000	2950	7200
	Pesce fresco allevato, % locale	6	60	27,6	30	55	100
Acquisti	Pesce azzurro(kg)	6	2667	1326	1200	2450	4400
	Pesce azzurro, % locale	6	48,33	13,29	30	50	70
Vendite	Pesce azzurro (kg)	6	2317	1132	1200	2150	4000
	Pesce azzurro, % locale	6	41,67	23,17	10	40	80
Acquisti	Pesce surgelato(kg)	2	2000	0	2000	2000	2000
	Pesce surgelato, % locale	3	43,33	11,55	30	50	50
Vendite	Pesce surgelato (kg)	2	1900	141	1800	1900	2000
	Pesce surgelato, % locale	3	40	10	30	40	50
Acquisti	Molluschi, ecc. freschi (kg)	63	4152	4253	300	3200	16000
	Molluschi, ecc. freschi, % locale	63	54,13	18,63	10	50	90
Vendite	Molluschi, ecc. freschi (kg)	63	3401	3570	250	2800	15000
	Molluschi, ecc. freschi, % locale	63	53,97	24,07	10	50	100
Acquisti	Molluschi, ecc. surgelati (kg)	63	6584	8410	700	4000	40000
	Molluschi, ecc. surgelati, % locale	63	55,87	17,93	10	60	80
Vendite	Molluschi, ecc. surgelati (kg)	63	5636	7251	600	3800	38000
	Molluschi, ecc. surgelati, % locale	63	55,87	22,48	10	60	90
Acquisti	Molluschi, ecc. congelati (kg)	63	6579	8538	800	4000	40000
	Molluschi, ecc. congelati, % locale	63	57,94	17,7	10	60	90
Vendite	Molluschi, ecc. congelati (kg)	63	5810	7513	700	3500	32000
	Molluschi, ecc. congelati, % locale	63	59,68	20,4	10	60	90

Tabella 11. Valori di sintesi di acquisti e vendite di latte e derivati nei PdV

	Categoria merceologica	N	Media	Deviazione standard	Minimo	Mediana	Massimo
Acquisti	Latte fresco (l)	63	14889	11641	1200	15000	50000
	Latte fresco, % locale	63	33,81	15,91	0	30	80
Vendite	Latte fresco (l)	63	12875	10092	1000	12000	48000
	Latte fresco, % locale	63	31,27	17,91	0	30	90
Acquisti	Yogurt(kg)	63	7868	6191	1800	6800	30000
	Yogurt, % locale	63	37,94	15,98	10	40	80
Vendite	Yogurt (kg)	63	6948	5283	1600	6000	22000
	Yogurt, % locale	63	35,08	17,59	10	30	80
Acquisti	Formaggi (kg)	63	5835	7451	1100	3000	30000
	Formaggi, % locale	63	36,83	16,93	0	40	80
Vendite	Formaggi (kg)	63	4981	6237	1000	2800	27000
	Formaggi, % locale	63	34,92	18,74	0	30	80

Tabella 12. Valori di sintesi di acquisti e vendite di uova nei PdV

	Categoria merceologica	N	Media	Deviazione standard	Minimo	Mediana	Massimo
Acquisti	Uova(kg)	63	2800	3779	130	1000	15000
	Uova, % locale	63	35,08	15,54	10	30	80
Vendite	Uova (kg)	63	2348	3192	120	800	12000
	Uova, % locale	62	30,81	17,49	0	30	90

Tabella 13. Valori di sintesi di acquisti e vendite di prodotti di origine vegetale nei PdV

	Categoria merceologica	N	Media	Deviazione standard	Minimo	Mediana	Massimo
Acquisti	Vino (l)	63	13768	11495	1300	11000	60000
	Vino, % locale	63	41,59	13,22	10	40	80
Vendite	Vino (l)	63	11525	9386	1200	10000	50000
	Vino, % locale	63	38,1	15,22	10	40	80
Acquisti	Olio (l)	62	9032	8625	1300	7350	45000
	Olio, % locale	62	41,45	13,77	10	40	80
Vendite	Olio (l)	62	8042	7600	1000	6550	40000
	Olio, % locale	61	39,18	15,2	10	40	80
Acquisti	Frutta secca in guscio(kg)	58	3947	3759	1000	3000	18000
	Frutta secca in guscio, % locale	60	87,5	6,277	50	90	90
Vendite	Frutta secca in guscio (kg)	58	3233	2895	800	2700	15000
	Frutta secca in guscio, % locale	59	88,81	6,97	40	90	100
Acquisti	legumi freschi da lavorare (kg)	25	4994	9038	300	1000	30000
	legumi freschi da lavorare, % locale	29	79,31	18,89	30	90	90
Vendite	legumi freschi da lavorare (kg)	25	3878	7508	200	800	25000
	legumi freschi da lavorare, % locale	29	81,38	20,65	20	90	100
Acquisti	Legumi secchi (kg)	63	4064	5022	330	3000	25000
	Legumi secchi, % locale	63	88,10	3,96	80	90	90
Vendite	Legumi secchi (kg)	63	3300	4322	300	2300	20000
	Legumi secchi, % locale	63	89,52	2,80	80	90	100
Acquisti	Legumi congelati (kg)	63	3203	3121	150	2700	15000
	Legumi congelati, % locale	63	60,63	20,15	30	50	90
Vendite	Legumi congelati (kg)	63	2681	2573	80	2100	12000
	Legumi congelati, % locale	63	61,27	24	20	50	90
Acquisti	legumi lavorati pronti al consumo (kg)	7	3226	2466	80	2700	7000
	legumi lavorati pronti al consumo, % locale	9	66,67	25,5	20	80	90
Vendite	legumi lavorati pronti al consumo (kg)	7	1894	1605	60	1700	4000
	legumi lavorati pronti al consumo, % locale	9	68,89	27,13	20	90	90
Acquisti	Ortaggi a foglia larga (Kg)	63	769	858	100	500	4500
	Ortaggi a foglia larga, % locale	63	38,25	14,76	0	40	70
Vendite	Ortaggi a foglia larga (Kg)	63	635,9	725,5	80	400	4000
	Ortaggi a foglia larga, % locale	63	33,17	16,25	0	30	70

	Categoria merceologica	N	Media	Deviazione standard	Minimo	Mediana	Massimo
Acquisti	Ortaggi a foglia stretta (Kg)	63	732,4	699,6	100	500	2800
	Ortaggi a foglia stretta, % locale	63	37,94	14,72	0	40	70
Vendite	Ortaggi a foglia stretta (Kg)	63	612,2	604,4	50	400	2500
	Ortaggi a foglia stretta, % locale	63	34,13	16,62	0	40	70
Acquisti	Cavolfiori e brassicacea (Kg)	63	580,8	560,6	40	400	2200
	Cavolfiori e brassicacea, % locale	63	37,78	14,75	0	40	70
Vendite	Cavolfiori e brassicacea (Kg)	63	450,2	417	30	350	2000
	Cavolfiori e brassicacea, % locale	63	32,54	15,45	0	30	70
Acquisti	Erbe aromatiche (Kg)	59	309,8	253,4	80	250	1200
	Erbe aromatiche, % locale	60	41	17,14	0	40	80
Vendite	Erbe aromatiche (Kg)	59	252,2	224,3	50	150	1000
	Erbe aromatiche, % locale	62	35,65	18,7	0	40	80
Acquisti	Funghi coltivati (Kg)	63	2280	2308	120	1800	10000
	Funghi coltivati, % locale	63	45,71	21,83	0	50	90
Vendite	Funghi coltivati (Kg)	63	1899	1997	100	1500	8000
	Funghi coltivati, % locale	63	43,49	24,57	0	40	90
Acquisti	Patate (Kg)	63	8108	7390	1000	6500	30000
	Patate, % locale	63	50,63	23,75	0	50	90
Vendite	Patate (Kg)	63	6814	6049	800	5500	25000
	Patate, % locale	63	49,37	27,53	0	50	90
Acquisti	Altri tuberi (Kg)	44	816	784	50	600	4000
	Altri tuberi, % locale	44	51,14	23,94	0	50	90
Vendite	Altri tuberi (Kg)	44	615,7	564,3	40	475	3200
	Altri tuberi, % locale	44	48,64	27,67	0	50	90
Acquisti	Frutta grande (Kg)	63	8086	7940	1500	5500	35000
	Frutta grande, % locale	63	37,94	16,67	0	40	70
Vendite	Frutta grande (Kg)	63	6883	6836	1200	4600	30000
	Frutta grande, % locale	63	35,4	18,12	0	30	80
Acquisti	Frutta piccola (Kg)	63	8116	8491	1200	6200	42000
	Frutta piccola, % locale	63	37,94	16,67	0	40	70
Vendite	Frutta piccola (Kg)	63	6951	7136	1000	5300	37000
	Frutta piccola, % locale	63	35,24	17,95	0	30	80

3.2.7. Modeling CISAS

Il processo di *modeling*, in un approccio integrato ed innovativo, è indirizzato a valutare i processi di bio-accumulo delle popolazioni residenti nel SIN del mercurio e dei PCB-NDL assunti con la

dieta, mettendo a sistema le seguenti informazioni (fig. 15):

- Consumi alimentari della popolazione siciliana (INRAN-SCAI, 2005-2006);
- concentrazioni di Hg e PCB non diossina simili ritrovati negli alimenti campionati nell'area SIN integrati con i livelli riscontrati nei piani di monitoraggio europei (EFSA), considerando le matrici alimentari che generalmente possono comporre le diete;
- flussi di acquisti e vendite di determinate categorie di prodotti da parte della GDO.

Successivamente il modello verrà utilizzato per stimare il bio accumulo considerando i dati reali relativi a (fig. 16):

- consumi alimentari di mamme in gravidanza, informazioni raccolte attraverso questionari somministrati durante l'attività di bio monitoraggio delle concentrazioni di inquinanti nelle placente e nel sangue cordonale;
- provenienza degli alimenti acquistati dalle mamme, facendo riferimento a quanto dichiarato nei questionari.

Preventivamente, i questionari somministrati alle mamme sono stati allineati con quelli utilizzati per le interviste ai responsabili commerciali della GDO. Sono state, infatti, previste categorie alimentari simili (relativamente ai prodotti freschi), in modo da confrontare le diete e la provenienza degli acquisti delle mamme con i flussi di vendita e acquisto dei prodotti locali da parte della GDO. Per lo sviluppo interdisciplinare del modello si sta procedendo sia con l'aggregazione delle informazioni disponibili che con l'identificazione di processi di trasferimento. Nello specifico, si stanno sviluppando una serie di modelli in grado di descrivere la dinamica dei tossicanti negli alimenti (come ad esempio il pescato) e nell'uomo, sulla base della composizione della dieta. L'adozione di modelli Tossicocinetici/Tossicodinamici (TKTD) consente di determinare quantitativamente l'effetto di una sostanza tossica sulla salute umana. La tossicocinetica descrive, infatti, il legame tra le concentrazioni di una certa sostanza tossica presenti all'esterno dell'organismo (esposizione) e i livelli del contaminante all'interno del soggetto, descrivendo i processi di assorbimento, distribuzione, metabolismo ed eliminazione nel tempo del composto. Di contro, l'obiettivo della tossicodinamica è descrivere il legame tra le concentrazioni del composto interne all'organismo e i suoi possibili effetti sulla salute umana (fisiologici, biochimici e molecolari). I modelli TKTD rappresentano pertanto uno strumento utile per quantificare il rischio di insorgenza di patologie dovute all'esposizione a sostanze tossiche, facendo luce sui processi dose-risposta, determinando l'ammontare del trasferimento della sostanza tossica agli organi

target e quantificando gli effetti nel tempo sul sistema fisiologico derivanti dalle concentrazioni esterne.

Come descritto in precedenza, un corretto uso di tali modelli matematici, utili per la stima della quantità totale di sostanza tossica ingerita da un individuo, necessita di dati inerenti le abitudini alimentari del campione di popolazione che si vuole indagare al fine di poter valutare l'apporto di qualsiasi sostanza tossica proveniente da tutte le categorie di alimenti consumati.

La serie di modelli, in fase di realizzazione, verranno inizialmente testati con le informazioni sulla dieta della popolazione siciliana riferiti ai dati INRAN-SCAI (2005-06), risultato del progetto "Qualità alimentare" (finanziato dall'allora Ministero delle politiche agricole e forestali, attuale MiPAAF). I livelli di ingestioni di matrici di origine animale, già utilizzati per la valutazione del rischio sanitario (paragrafo "3.2. Approccio a tre fasi"), sono stati considerati anche per l'attività di *modeling* in ambito CISAS con l'obiettivo di poter valutare una dieta più complessa. I dati INRAN-SCAI, raccolti in 4 ripartizioni geografiche principali (Nord-Ovest, Nord-Est, Centro, Sud e Isole-totale individui: 3.328, totale famiglie: 1.329; numero giorni di rilevazione: 3; totale diari giornalieri: 9.984) riportano la quantità di cibo giornalmente ingerita, espressa in grammi per die, in base alla classe di età e all'area geografica del consumatore. Tali valori medi, con le relative deviazioni standard, si riferiscono a 15 gruppi alimentari (esempio cereali e prodotti da forno, verdure e ortaggi, frutta) e 51 sottogruppi alimentari (pane, pizza, riso, ortaggi a foglia, agrumi), per un totale di 266 categorie di alimenti. Tale studio, ad oggi, è la base informativa a scala nazionale ed europea (EFSA) di riferimento per la valutazione della qualità della dieta, l'adeguatezza nutrizionale, l'esposizione al rischio alimentare, l'impatto ambientale e le valutazioni del rapporto domanda/offerta. Tali informazioni sono anche utilizzate per interventi di politica alimentare, ad esempio indirizzati alla valorizzazione dei prodotti tipici.

Per poter settare il modello, in analogia alla stima del rischio sanitario tramite indici, è necessario conoscere la quantità di sostanza tossica presente nel cibo ingerito. L'approccio innovativo prevede l'integrazione dei dati relativi alle concentrazioni di alcuni contaminanti (Hg e PCB non diossina simili) rilevate nelle matrici campionate durante il progetto, con quelli riportati dall'EFSA per altri alimenti, consentendo pertanto la valutazione dell'impatto dei prodotti locali del SIN attraverso i flussi di acquisto e di vendita registrati nell'indagine GDO.

L'EFSA fornisce, infatti, consulenza scientifica e informazioni in materia di rischi esistenti ed emergenti associati alla catena alimentare per le popolazioni europee, mettendo a sistema i dati delle attività di monitoraggio svolte nei diversi Stati membri. Tali informazioni sono riportate in

opportuni report scientifici, stilati dall'EFSA per diverse categorie di contaminanti.

I modelli possono fornire solo una stima probabilistica dell'impatto di un contaminante sulla salute umana ma comunque anche un'informazione parziale, una stima, sulla quantità assorbita, potrà fornire ulteriori informazioni per rispondere alla domanda "qual è il legame tra l'esposizione a una sostanza tossica e l'effetto sulla salute dell'uomo?".

Il limite della stima è quella di utilizzare, per diverse matrici alimentari, concentrazioni di inquinanti non specifiche per una data area geografica, ma valori medi derivati dalle informazioni provenienti da altre aree europee e per categorie di prodotti aggregate. Il valore delle concentrazioni, riferito all'origine dei prodotti, rappresenta, infatti, l'input primario per il modello di tossicocinetica relativo all'uomo. Conseguentemente, il modello potrà essere raffinato con dati più specifici per aree di interesse, valutando, ad esempio, la qualità dei prodotti alimentari "locali" venduti da diversi canali distributivi, come la GDO o mercati regionali. Infatti, se invece di moltiplicare la quantità di cibo assunto giornalmente per la concentrazione di sostanza tossica fornita dall'EFSA, si moltiplicasse l'ingestione giornaliera per valori di contaminanti specifici, si potrebbero ottenere valori medi rappresentativi della concentrazione di inquinanti e valori di esposizione più realistici. Un'ulteriore informazione potrebbe essere ottenuta implementando i valori delle concentrazioni di contaminante con le informazioni relative alla provenienza riferibili ad aree diverse (attraverso adeguati piani di monitoraggio sull'origine delle materie prime e sulle procedure di tracciabilità), in modo da identificare zone di provenienza a rischio differenziato.

È prevista pertanto una successiva ed ulteriore implementazione del modello, con l'obiettivo di realizzare una valutazione dell'esposizione ad inquinanti di specifiche categorie della popolazione reale. Nello specifico verranno utilizzate informazioni sulle diete di mamme in gravidanza abitanti nel SIN e in aree limitrofe. Tali informazioni sono state raccolte tramite interviste alle mamme che hanno partecipato ad un'altra attività di monitoraggio CISAS finalizzata alla valutazione della concentrazione di determinati inquinanti nelle placente e nel sangue cordonale.

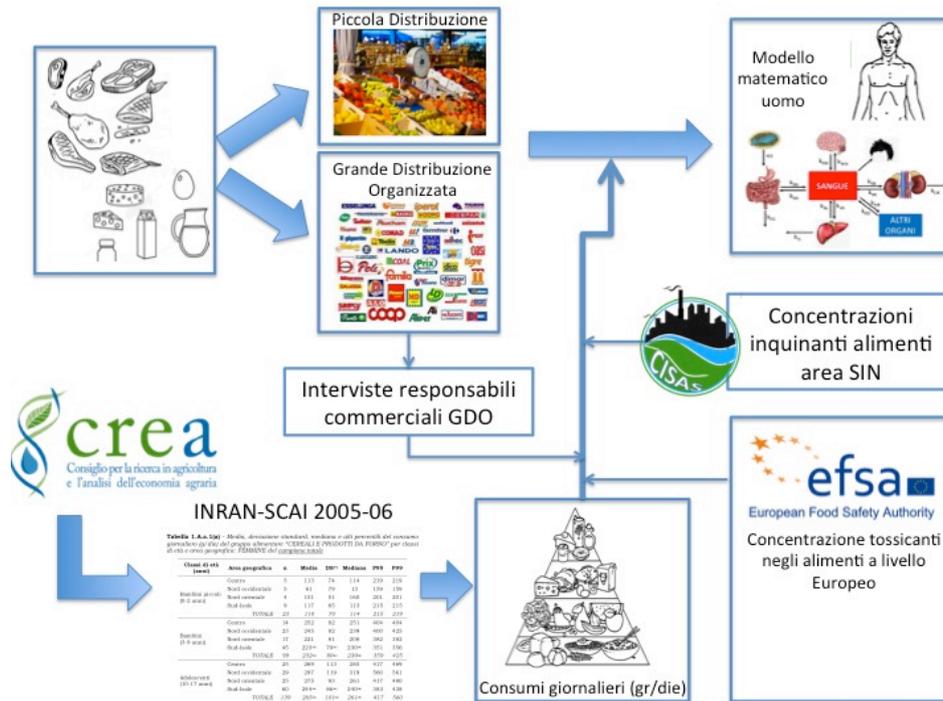


Figura 15. Modello matematico integrato CISAS

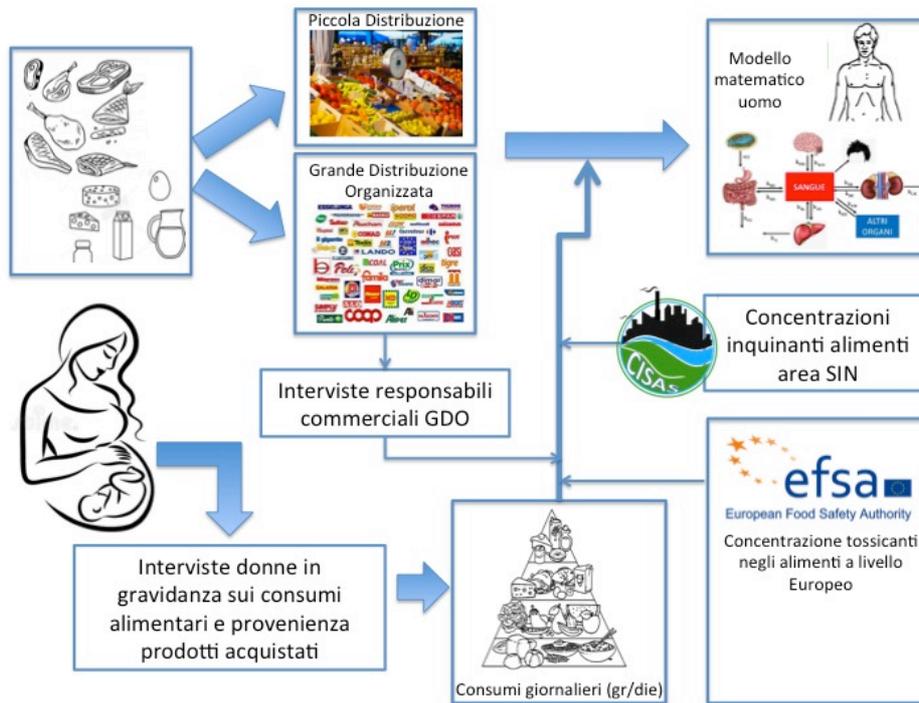


Figura 16. Modello matematico integrato CISAS per donne in gravidanza residenti in aree SIN

3.2.8. Considerazioni

Lo studio realizzato nell'area SIN di Augusta-Melilli-Priolo ha fornito informazioni preliminari sui livelli di contaminanti presenti in alcuni prodotti alimentari locali e sul rischio associato alla loro

ingestione, seppur con le limitazioni che il metodo ha presentato. Il campionamento ridotto di matrici insieme ad una mancanza di prelievi continui nel tempo, limitano in generale la possibilità di interpretare fenomeni ambientali, già abbastanza complessi e dinamici. A tal proposito, il primo campionamento di latte e carne ha evidenziato una elevata presenza di crisene (in particolare nel latte) e una generalizzata presenza di PCB-NDL soprattutto nel latte. Tali risultati non sono stati confermati dal secondo campionamento, eseguito a distanza di mesi e su un numero ridotto di prelievi. Ulteriori indagini sono state infatti programmate per verificare le concentrazioni riscontrate, ed altre andrebbero pianificate per investigare la sorgente dell'inquinante, considerando che i maggiori livelli sono stati rilevati in prossimità del centro del SIN. Conseguentemente, una maggiore collaborazione tra gli Enti locali e tutti gli *stakeholders* potrebbe determinare l'avvio di processi indirizzati a capire meglio tali fenomeni di contaminazione degli alimenti locali, al fine di indirizzare le politiche verso processi produttivi sostenibili.

Gli effetti del campionamento si amplificano nei processi di valutazione del rischio sanitario, che preliminarmente è stata condotta per metalli pesanti e IPA considerando la dieta media della popolazione siciliana, limitatamente alle matrici analizzate che non includono fonti alimentari di origine vegetali.

Con le dovute limitazioni, i dati ottenuti suggeriscono che il contenuto in mercurio rilevato nel pescato potrebbe rappresentare un rischio non carcinogenico soprattutto per soggetti appartenenti a categorie sensibili (valori > PTWI, suggeriti dall'EFSA e dal WHO), mentre l'arsenico nei prodotti ittici e nella carne potrebbe rappresentare un certo rischio carcinogenico per la maggior parte dei consumatori, inclusi gli anziani. Se livelli elevati di crisene nel latte venissero confermati da ulteriori indagini si potrebbe considerare un certo rischio carcinogenico per i neonati.

L'indagine GDO ha integrato i risultati ottenuti, evidenziando una particolare propensione all'acquisto di prodotti locali presso i punti vendita della Grande Distribuzione, informazione che andrà integrata nella formalizzazione del modello. In particolare, l'obiettivo prossimo sarà quello di analizzare i risultati di tale approccio innovativo, che mette a sistema sia le informazioni tradizionalmente considerate per la valutazione del rischio sanitario, quali ad esempio le concentrazioni di inquinanti riportate dall'EFSA, la dieta e i livelli di assunzione per profili demografici e la durata dell'esposizione, sia dettagli più specifici ai fini dell'esposizione, quali

provenienza degli alimenti, concentrazioni dei contaminanti nei prodotti locali e processi di bio-accumulo nell'uomo sito specifici.

4. Conclusioni

Da quanto riportato, emergono chiaramente le limitazioni dei metodi tradizionali di valutazione del rischio, e l'obiettivo del progetto CISAS è stato quello di proporre un approccio innovativo, integrando informazioni reperite da diversi ambiti.

Nello specifico, l'indagine GDO ha aggiunto un tassello al set di dati comunemente utilizzati per la valutazione del rischio sanitario, mostrando con numeri reali come il consumatore preferisce il prodotto fresco di provenienza locale; tale aspetto, tuttavia, richiede ulteriori approfondimenti relativamente all'origine delle materie prime (tracciabilità ed etichettatura degli alimenti) e alle procedure di controllo qualità dei prodotti immessi sul mercato.

Un altro tassello sarà aggiunto dai primi risultati dell'attività di *modeling*. Sebbene l'utilizzo dei modelli che si stanno realizzando sarà fortemente limitato dalla mancanza di informazione sui valori di contaminanti presenti in tutte le categorie alimentari che rappresentano la dieta, è indubbio che tali modelli rappresenteranno il punto di partenza per la comprensione i) dei meccanismi di trasferimento di contaminanti nell'uomo e ii) delle relazioni tra accumulo di contaminante ed effetto tossico sulla salute umana. Tali risultati saranno altresì raffinati sulla base delle altre informazioni disponibili, quali provenienza degli alimenti e profili di diete puntuali.

Il "metodo CISAS", esempio di integrazione metodologica, offre quindi la possibilità di essere applicato in altri contesti, di condurre raffronti tra aree a diverso grado di degrado ambientale, attraverso processi di raccolta dati sito-specifici implementati con riferimenti già disponibili (ad esempio banche dati dei piani di monitoraggio ambientali). Il "metodo CISAS" prevede una costante implementazione del modello, che potrebbe nel medio e lungo periodo supportare la comunità scientifica negli studi orientati alla comprensione dei fenomeni che ruotano attorno a questo complesso quesito: *"qual è il legame tra l'esposizione a una sostanza tossica, o ancor di più ad una miscela di contaminazione, e gli effetti sulla salute dell'uomo?"*.

È chiaro quindi che la normativa vigente non è assolutamente sufficiente a garantire la sicurezza dei prodotti alimentari immessi sul mercato, non andando di pari passo con la scoperta di nuovi agenti inquinanti, non considerando le miscele di contaminanti, le loro interazioni e i numerosi aspetti fisiologici che possono intervenire nel ridurre o nell'amplificare gli effetti sulla salute umana. Le cosiddette "soglie" sono quindi solo il punto di partenza per una valutazione del rischio,

che in realtà è tutta da rimodulare alla luce delle nuove conoscenze scientifiche, identificando processi di bonifica e di riconversione dei territori basati su valutazioni più complesse, che tengano nelle giuste considerazioni non rapporti di causa-effetto lineari ma multi interazioni di fattori, come quelle che spesso caratterizzano i SIN.

Bibliografia

- Abramsson-Zetterberg, L., Darnerud, P. O., Wretling, S. (2014). Low intake of polycyclic aromatic hydrocarbons in Sweden: Results based on market basket data and a barbecue study. *Food and Chemical Toxicology* 74, 107–111.
- Andaloro, F., Romeo, T., Renzi, M., Guerranti, C., Perra, G., Consoli, P., Perzia, P., Focardi, S.E., et al. (2012). Alteration of potential harmful elements levels in sediments and biota from the central Mediterranean Sea (Aeolian Archipelago) following an episode of intense volcanic activity. *Environ Monit Assess.* 184:4035– 47. doi: 10.1007/s10661-011-2242-0
- Antunes, P., Gil, O., 2004. PCB and DDT contamination in cultivated and wild seabass from Ria de Aveiro, Portugal. *Chemosphere* 54, 1503-1507.
- APAT (Agenzia per la protezione dell'ambiente e per i servizi tecnici), (2006) Diossine Furani e PCB.
- ATSDR (*US Department of Health and Human Services Public Health Service Agency for Toxic Substances and Disease Registry*), (2007). Toxicological Profile for Arsenic.
- Ausili, A., Gabellini, M., Cammarata, G., Fattorini, D., Benedetti, M., Pisanelli, B., Gorbi, S., Regoli, F. (2008) Ecotoxicological and human health risk in a petrochemical district of southern Italy. *Mar Environ Res* 66:215–7. doi: 10.1016/j.marenvres.2008.02.062
- Bae, H.S., Kang, I.G., Lee, S.G., Eom, S.Y., Kim, Y.D., Oh, S.Y., Kwon, H.J., Park, K.S., Kim, H., Choi, B.S., Yu, I.J., Park, J.D. (2017). Arsenic exposure and seafood intake in Korean adults. *Hum Exp Toxicol.* (2017) 36:451– 60. doi: 10.1177/0960327116665673
- Bianchi, F., Bianca, S., Linzalone, N., Madeddu, A. (2004). Sorveglianza delle malformazioni congenite in Italia: un approfondimento nella provincia di Siracusa. *Epidemiol Prev.* (2004) 28:87–93.
- Bianchi, F., Bianca, S., Dardanoni, G., Linzalone, N., Pierini, A. (2006). Malformazioni congenite nei nati residenti nel Comune di Gela (Sicilia, Italia). *Epidemiol Prev.* (2006) 30:19–26.
- Beccaloni, E., Vanni, F. (2013). Criteri per la valutazione del rischio sanitario connesso alla presenza di aree agricole all'interno *di siti contaminati*. Istituto Superiore di Sanità, Dipartimento Ambiente e Connessa Prevenzione Primaria Reparto Suolo e Rifiuti
- Bergamin, L., Romano, E. (2016). Suitable sediment fraction for paleoenvironmental reconstruction and assessment of contaminated coastal areas based on benthic foraminifera: a case study from Augusta Harbour (Eastern Sicily, Italy). *Ecol Indic.* 71:66–78. doi: 10.1016/j.ecolind.2016.06.030

- Bernhoft, RA. (2012). Mercury toxicity and treatment: a review of the literature. *J Environ Public Health*. 2012:460508. doi: 10.1155/2012/460508
- Boada, L.D., Sangil, M., Álvarez-León, E.E., Hernández-Rodríguez, G., Henríquez-Hernández, L.A., Camacho, M., Zumbado, M., Serra-Majem, L., Luzardo, O.P. (2014). Consumption of foods of animal origin as determinant of contamination by organochlorine pesticides and polychlorobiphenyls: Results from a population-based study in Spain. *Chemosphere* 114, 121–128. <http://dx.doi.org/10.1016/j.chemosphere.2014.03.126>
- Bonsignore, M., Salvagio Manta, D., Oliveri, E., Sprovieri, M. Basilone, G., Bonanno, A., Falco, F., Traina, A., Mazzola, S. (2013). Mercury in fishes from Augusta Bay (southern Italy): Risk assessment and health implication. *Food and Chemical Toxicology* 56, 184–194. <http://dx.doi.org/10.1016/j.fct.2013.02.025>
- Bonsignore, M., Tamburrino, S., Oliveri, E., Marchetti, A., Durante, C., Berni, A., Quinci, E., Sprovieri, M. (2015). Tracing mercury pathways in Augusta Bay (southern Italy) by total concentration and isotope determination. *Environmental Pollution* 205 (2015) 178-185. <http://dx.doi.org/10.1016/j.envpol.2015.05.033>
- Bonsignore, M., Andolfi, N., Barra, M., Madeddu, A., Tisano, F., Ingallinella, V., Castorina, M., Sprovieri, M. (2016). Assessment of mercury exposure in human populations: A status report from Augusta Bay (southern Italy). *Environmental Research* 150 (2016) 592–599. <http://dx.doi.org/10.1016/j.envres.2016.01.016>
- Bosch, A.C., O'Neill, B., Sigge, G.O., Kerwath, S.E., Hoffman, L.C., 2016. Heavy metals in marine fish meat and consumer health: a review. *J. Sci. Food Agric.* 96, 32–48.
- Cappello, T., Maisano, M., Mauceri, A., Fasulo, S (2017). ¹H NMR-based metabolomics investigation on the effects of petrochemical contamination in posterior adductor muscles of caged mussel *Mytilus galloprovincialis*. *Ecotoxicol Environ Saf.* 142:417–22. doi: 10.1016/j.ecoenv.2017.04.040
- Cersosimo, D. (2011). I consumi alimentari evoluzione strutturale, nuove tendenze, risposte alla crisi. Atti del workshop tenuto a Palazzo rospigliosi roma, 27 settembre 2011
- Copat, C., Arena, G., Fiore, M., Ledda, C., Fallico, R., Sciacca, S., Ferrante, M. (2013). Heavy metals concentrations in fish and shellfish from eastern Mediterranean Sea: consumption advisories. *Food Chem Toxicol.* 53:33–7. doi: 10.1016/j.fct.2012.11.038

- Copat, C., Grasso, A., Fiore, M., Cristaldi, A., Zuccarello, P., Signorelli, S.S., Oliveri Conti, G., Ferrante, M. (2018). Trace elements in seafood from the Mediterranean sea: an exposure risk assessment. *Food Chem Toxicol.* 115:13 doi: 10.1016/j.fct.2018.03.001
- Chen, X., Lin, Y., Dang, K., Puschner, B. (2017). Quantification of polychlorinated bi-phenyls and polybrominated diphenyl ethers in commercial cows' milk from California by gas Chromatography - triple quadruple mass Spectrometry. *PLoS One* 12 (1), e0170129.
- Chien, L.C., Hung, T.C., Choang, K.Y., Yeh, C.Y., Meng, P.J., Shieh, M.J., Ha, B.C. (2002). Daily intake of TBT, Cu, Zn, Cd and As for Fishermen in Taiwan. *Sci Total Environ.* 285:177–85. doi: 10.1016/S0048-9697(01)00916-0
- Ciffroy, P., Alfonso, B., Altenpohl, A., Banjac, Z., Bierkens, J., Brochot, C., Critto, A., De Wilde, T., Fait, G., Fierens, T., Garratt, J., Giubilato, E., Grange, E., Johansson, E., Radomyski, A., Reschwann, K., Suci, N., Tanaka, T., Tediosi, A., Van Holderbeke, M., Verdonck, F., 2016. Modelling the exposure to chemicals for risk assessment: a comprehensive library of multimedia and PBPK models for integration, prediction, uncertainty and sensitivity analysis – the MERLIN-Expo tool. *Science of the Total Environment* 568 (2016) 770–784
- Czub, G., and McLachlan, S. (2004). A food chain model to predict the levels of lipophilic organic contaminants in humans. *Environmental Toxicology and Chemistry*, Vol. 23, No. 10, pp. 2356–2366
- Decreto 11 gennaio 2013. Approvazione dell'elenco dei siti che non soddisfano i requisiti di cui ai commi 2 e 2-bis dell'art. 252 del decreto legislativo 3 aprile 2006, n. 152 e che non sono più ricompresi tra i siti di bonifica di interesse nazionale. (13A02116) (GU Serie Generale n.60 del 12-03-2013)
- Decreto legislativo 3 aprile 2006, n. 152. Norme in materia ambientale
- Decreto 8 novembre 2010, n. 260 (MINISTERO DELL'AMBIENTE E DELLA TUTELA DEL TERRITORIO E DEL MARE) Regolamento recante i criteri tecnici per la classificazione dello stato dei corpi idrici superficiali, per la modifica delle norme tecniche del decreto legislativo 3 aprile 2006, n. 152, recante norme in materia ambientale, predisposto ai sensi dell'articolo 75, comma 3, del medesimo decreto legislativo. (11G0035) (GU Serie Generale n.30 del 07-02-2011 - Suppl. Ordinario n. 31)

- De Domenico, E., Mauceri, A., Giordano, D., Maisano, M., Giannetto, A., Parrino, V., Natalotto, A., D'Agata, A., Cappello, T., Fasulo, S. (2013). Biological responses of juvenile European sea bass (*Dicentrarchus labrax*) exposed to contaminated sediments. *Ecotoxicology and Environmental Safety* 97, 114–123.
- Di Bella, C., Traina, A., Giosuè, C., Carpintieri, D., Lo Dico, G.M., Bellante, A., Del Core, M., Falco, F., Gherardi, S., Uccello, M.M., Ferrantelli, V. (2020). Heavy Metals and PAHs in Meat, Milk, and Seafood From Augusta Area (Southern Italy): Contamination Levels, Dietary Intake, and Human Exposure Assessment. *Front. Public Health* 8:273. doi: 10.3389/fpubh.2020.00273
- Di Leonardo, R., Bellanca, A., Capotondi, L., Cundy, A., Neri, R. (2007). Possible impacts of Hg and PAH contamination on benthic foraminiferal assemblages: an example from the Sicilian coast, central Mediterranean. *Science of the Total Environment* 388, 168-183. doi:10.1016/j.scitotenv.2007.08.009
- Diletti, G., Scortichini, G., Abete, M.C., Binato, G., Candeloro, L., Ceci, R., Chessa, G., Conte, A., Di Sandro, A., Esposito, M., Fedrizzi, G., Ferrantelli, V., Ferretti, E., Menotta, S., Nardelli, V., Neri, B., Piersanti, A., Roberti, F., Ubaldi, A., Brambilla, G. (2018). Intake estimates of dioxins and dioxin-like polychlorobiphenyls in the Italian general population from the 2013-2016 results of official monitoring plans in food. *Science of the Total Environment* 627 (2018) 11–19
- Direttiva 2000/76/CE del Parlamento europeo e del Consiglio. del 4 dicembre 2000. sull'incenerimento dei rifiuti
- Domingo, J.L. (2017). Concentrations of environmental organic contaminants in meat and meat products and human dietary exposure: A review. *Food and Chemical Toxicology* 107 (2017) 20-26. <http://dx.doi.org/10.1016/j.fct.2017.06.032>
- EFSA, (2005). Opinion of the scientific panel on contaminants in the food chain on a request from the commission related to the presence of non dioxin-like polychlorinated biphenyls (PCB) in feed and food. *EFSA journal* 284, 1 – 137.
- EFSA, (2008). Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Food. Scientific Opinion of the Panel on Contaminants in the Food Chain. *EFSA Journal*, 724, 1-114.
- EFSA, (2009). Scientific Opinion on Arsenic in Food. *EFSA Journal*, 7(10), 1351
- EFSA, (2010). Results of the monitoring of dioxin levels in food and feed. *EFSA Journal*, 8(3):1385
- EFSA, (2012a). Scientific Opinion on the risk for public health related to the presence of mercury and methylmercury in food. *EFSA Journal*, 10(12), 2985.

- EFSA, (2012b). Cadmium dietary exposure in the European population. *EFSA Journal*, 10(1), 2551.
- EFSA, (2012c). Lead dietary exposure in the European population. *EFSA Journal*, 10(7), 2831. 613
- EFSA, (2012d). Scientific report of EFSA—update of the monitoring of levels of dioxins and PCBs in food and feed. *EFSA J* 10(7):2832.
- EFSA, (2014a). Dietary exposure to inorganic arsenic in the European population. *EFSA Journal*, 12(3), 3597.
- EFSA, (2014b). Scientific Opinion on the risks to public health related to the presence of chromium in food and drinking water. *EFSA Journal*, 12(3), 3595.
- EFSA, (2015a). Scientific Opinion on the risks to public health related to the presence of nickel in food and drinking water. *EFSA Journal*, 13(2), 4002.
- EFSA, (2015b). Statement on the benefits of fish/seafood consumption compared to the risk of methylmercury in fish/seafood.
- ENVIRON International Team, (2008). Appendix A Sediment Investigation Activities Performed by ENVIRON Summer and Fall 2008 Augusta Bay, Sicily, Italy.
- European Community (EC). Regulation No. 1881/06 of 19 December, setting maximum levels for certain contaminants in foodstuffs. *J Eur Union*. (2006) 364:5–24.
- European Community (EC). Regulation No. 835/2011 of 19 August, amending Regulation (EC) No 1881/2006 as regards maximum levels for polycyclic aromatic hydrocarbons in foodstuffs. *J Eur Union*. (2011) 215, 4–8.
- Falcó, G., Llobet, J.M., Bocio, A., Domingo, J.L. (2006). Daily intake of arsenic, cadmium, mercury, and lead by consumption of edible marine species. *J Agric Food Chem*. 54:6106–12. doi: 10.1021/jf0610110
- Fano, V., Cernigliano, A., Scondotto, S. (2005) Stato di salute nella popolazione delle aree a rischio di crisi ambientale e nei siti di interesse nazionale della Sicilia: analisi della mortalità (aa 1995–2000) e dei ricoveri ospedalieri (aa 2001– 2003). O.E. Notiziario della Regione Sicilia Assessorato Sanità (numero monografico) (2005).
- Fano, V., Cernigliano, A., Scondotto, S., Pollina Addario, S., Caruso, S., Mira, A., Forastiere, F., Perucci, C.A. (2006). Analisi della mortalità (1995–2000) e dei ricoveri ospedalieri (2001–2003) nell'area industriale di Gela. *Epidemiol Prev*. (2006) 30:27–32.
- Fattore, E., Fanelli, R., Dellatte, E., Turrini, A., di Domenico, A. (2008) Assessment of the dietary exposure to non-dioxin-like PCBs of the Italian general population. *Chemosphere* 78: S278–S283

- Ferrante, M., Pappalardo, A.M., Ferrito, V., Pulvirenti, V., Fruciano, C., Grasso, A., Sciacca, S., Tigano, C., Copat, C. (2017). Bioaccumulation of metals and biomarkers of environmental stress in *Parablennius sanguinolentus* (Pallas, 1814) sampled along the Italian coast. *Mar. Pollut. Bull.* 122, 288–296. doi:10.1016/j.marpolbul.2017.06.060.
- Ferrante, M.C., Fusco, G., Monnolo, A., Saggiomo, F., Guccione, J., Mercogliano, R., Clausi, M.T. (2017). Food contamination by PCBs and waste disposal crisis: Evidence from goat milk in Campania (Italy). *Chemosphere* 186, 396-404. <http://dx.doi.org/10.1016/j.chemosphere.2017.07.144>
- Ficco, P., Cammarata, G., Bacci, E. (2009). Procedimento n. 5010/08 RGNR. Relazione di consulenza tecnica in merito all'origine dei contaminanti presenti nei sedimenti ed alle strategie per il risanamento della Rada di Augusta. Per conto della Procura della Repubblica presso il Tribunale ordinario di Siracusa., pag. 131.
- Flora, S.J.S., Mittal, M., Mehta, A. (2008). Heavy metal induced oxidative stress and its possible reversal by chelation therapy. *Indian J Med Res.* 128:501–23.
- Francesconi, K.A. (2005). Current perspectives in arsenic environmental and biological research. *Environ Chem.* 2:141–5. doi: 10.1071/EN05042
- Fürst, P., Beck, H., Theelen, R.M.C. (1992). Assessment of human intake of PCDDs and PCDFs from different environmental sources. *Toxicol Subst J* 12:133–50.
- Girelli, A.M., Sperati, D., Tarola, A.M. (2014). Determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in Italian milk by HPLC with fluorescence detection, *Food Additives & Contaminants: Part A*, 31:4, 703-710, DOI: 10.1080/19440049.2013.878959
- Giubilato, E., Radomyski, A., Critto, A., Ciffroy, P., Brochet, C., Pizzol, L., Marcomini, A., 2016. Modelling ecological and human exposure to POPs in Venice lagoon. Part I — Application of MERLIN-Expo tool for integrated exposure assessment. *Science of the Total Environment* 565 (2016) 961–976
- Giulivo, M., Suci, N.A., Eljarrat, E., Gatti, M., Capri, E., Barcelo, D., 2018. Ecological and human exposure assessment to PBDEs in Adige River. *Environmental Research* 164 (2018) 229–240.
- Godt, J., Scheidig, F., Grosse-Siestrup, C., Esche, V., Brandenburg, P., Reich, A., et al. (2006) The toxicity of cadmium and resulting hazards for human health. *J Occup Med Toxicol.* 1:22. doi: 10.1186/1745-6673-1-22

- Guo, W., Pan, B., Sakkiyah, S., Yavas, G., Ge, W., Zou, W., Tong, W., Hong, H. (2019). Persistent Organic Pollutants in Food: Contamination Sources, Health Effects and Detection Methods. *Int. J. Environ. Res. Public Health* 2019, 16, 4361; doi:10.3390/ijerph16224361
- Hernández, A.R., Boada, L.D., Almeida-González, M., Mendoza, Z., Ruiz-Suárez, N., Valeron, P.F., Camacho, M., Zumbado, M., Henríquez-Hernández, L.A., Luzardo, O.P. (2015). An estimation of the carcinogenic risk associated with the intake of multiple relevant carcinogens found in meat and charcuterie products. *Science of the Total Environment* 514 (2015) 33–41
- Holderbeke, M., Fierens, T., Standaert, A., Cornelis, C., Brochot, C., Ciffroy, P., Johansson, E., Bierkens, J. (2016). Assessing multimedia/multipathway exposures to inorganic arsenic at population and individual level using MERLIN-Expo. *Science of the Total Environment* 568 (2016) 794–802
- <http://www.efsa.europa.eu/EFSA/en.html>
- <http://4funproject.eu>
- Huang, L., Wu, H., van der Kuijp, T.J. (2015). The health effects of exposure to arsenic-contaminated drinking water: a review by global geographical distribution. *Int J Environ Health Res.* 25:432–52. doi: 10.1080/09603123.2014.958139
- IARC (International Agency for Research on Cancer), (2010). Some non- heterocyclic polycyclic aromatic hydrocarbons and some related exposures. *IARC Monogr Eval Carcinog Risks Hum.* 92:1–853.
- ICRAM, (2005). Valutazione preliminare dei dati della caratterizzazione ambientale della rada di augusta – aree prioritarie ai fini della messa in sicurezza di emergenza BOI-PR-SI-GP-RADA DI AUGUSTA-01.02
- ICRAM, (2008). Istituto Centrale Per La Ricerca Scientifica E Tecnologica Applicata Al Mare, Progetto preliminare di bonifica dei fondali della rada di Augusta nel sito di interesse nazionale di Priolo – Elaborazione definitiva. BoI-Pr-SI-PR- Rada di Augusta-03.22.
- Ingelido, A. M., Abballe, A., Di Domenico, A., Fochi, I., Iacovella, N., Saragosa, A., Spagnesi, M., Valentini S., De Felip, E. (2009). Levels and Profiles of Polychlorinated Dibenzo-p-Dioxins, Polychlorinated Dibenzofurans, and Polychlorinated Biphenyls in Feedstuffs and Milk From Farms in the Vicinity of Incineration Plants in Tuscany, Italy. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology* 57, 397–404. DOI 10.1007/s00244-008-9262-y

- INRAN, (2010). I consumi alimentari: INRAN-SCAI 2005-06. National Research Institute for Food and Nutrition. Rome (2010). Available online at: <https://www.crea.gov.it/web/alimenti-e-nutrizione/search?q=scai> (accessed August 2015).
- ISMEA, (2019). RAPPORTO 2019 ISMEA – QUALIVITA sulle produzioni agroalimentari e vitivinicole italiane DOP, IGP e STG
- ISTISAN, (2003). Bocca, B., Crebelli, R., Menichini, E. Presenza degli idrocarburi policiclici aromatici negli alimenti. Rapporti ISTISAN 03/22. ISSN 1123-3117.
- Jaishankar, M., Tseten, T., Anbalagan, N., Mathew, B.B., Beeregowda, K.N. (2014). Toxicity, mechanism and health effects of some heavy metals. *Interdiscip Toxicol.* 7:60–72. doi: 10.2478/intox-2014-0009
- Khillare, P.S., Jyethi, D.S., Sarkar, S. (2012). Health risk assessment of polycyclic aromatic hydrocarbons and heavy metals via dietary intake of vegetables grown in the vicinity of thermal power plants. *Food Chem Toxicol.* (2012) 50:1642– 52. doi: 10.1016/j.fct.2012.01.032
- Kipopoulou, A.M., Manoli, E., Samara, C. (1999). Bioconcentration of polycyclic aromatic hydrocarbons in vegetables grown in an industrial area. *Environmental Pollution*, volume 106, issue 3, September 1999, pages 369-380
- Krokos, F., Creaser, C.S., Wright, C., Startin, J.R. (1996). Levels of selected ortho and non-ortho polychlorinated biphenyls in UK retail milk. *Chemosphere* 32 (4), 667-673.
- Lapole, D., Rychen, G., Grova, N., Monteau, F., Le Bizec, B., Feidt, C. (2007). Milk and urine excretion of polycyclic aromatic hydrocarbons and their hydroxylated metabolites after a single oral administration in ruminants. *Journal of Dairy Science* 90:2624–2629. doi:10.3168/jds.2006-806
- Legge 9 dicembre 1998, n. 426 "Nuovi interventi in campo ambientale" pubblicata nella *Gazzetta Ufficiale* n. 291 del 14 dicembre 1998
- Legge 7 agosto 2012, n. 134- Conversione in legge, con modificazioni, del decreto-legge 22 giugno 2012, n. 83, recante Misure urgenti per la crescita del Paese
- Liao, N., Seto, E., Eskenazi, B., Wang, M., Li, Y., Hua, J. (2018). A comprehensive review of arsenic exposure and risk from rice and a risk assessment among a cohort of adolescents in Kunming, China. *Int J Environ Res Publ Health.* 15:2191. doi: 10.3390/ijerph15102191

- Lynch, H.N., Greenberg, G.I., Pollock, M.C., Lewis, A.S. (2014). A comprehensive evaluation of inorganic arsenic in food and considerations for dietary intake analyses. *Sci Total Environ.* (2014) 496:299–313. doi: 10.1016/j.scitotenv.2014.07.032
- Lorenzi, V., Ghidini, S., Angelone, B., Ferretti, E., Menotta, S., Fedrizzi, G., Varisco, G., Foschini, S., Diegoli, G., Bertocchi, L. (2016). Three years of monitoring of PCDD/F, DL-PCB and NDL-PCB residues in bovine milk from Lombardy and Emilia Romagna regions (Italy): Contamination levels and human exposure assessment. *Food Control* 68 (2016) 45-54. <http://dx.doi.org/10.1016/j.foodcont.2016.03.034>
- Lorenzi, V., Angelone, B., Ferretti, E., Galli, A., Tonoli, M., Donati, M., Fusi, F., Zanardi, G., Ghidini, S., Bertocchi, L. (2020). PCDD/Fs, DL-PCBs, and NDL-PCBs in Dairy Cows: Carryover in milk from a controlled feeding study. *J. Agric. Food Chem.* 2020, 68, 2201–2213.
- Lutz, S., Feidt, C., Monteau, F., Rychen, G., Le Bizec, B., Jurianz, S. (2006). Effect of exposure to soil-bound polycyclic aromatic hydrocarbons on milk contaminations of parent compounds and their monohydroxylated metabolites. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 54:263–268.
- Mackay, D. and Fraser, A. (2000). Bioaccumulation of Persistent Organic Chemicals: Mechanisms and Models, *Environ. Pollut.* 110, 375–391 (2000)
- Madeddu, A., Contrino, L., Tisano, F., Sciacca, S. (2001). La salute di Aretusa e i padroni del tempo. Atlante della mortalità per tumori e per le patologie cronico degenerative in provincia di Siracusa nel quinquennio 1995-1999. Arti Grafiche Fratantonio, Siracusa.
- Madeddu, A., Contrino, L., Tisano, F., Sciacca, S. (2003). La peste, gli untori e l'immaginario. Atlante della mortalità per tumori e per le patologie cronico degenerative in provincia di Siracusa dal 1995. In: Aggiornamento Triennio 2000-2002, Il volume. Arti Grafiche Fratantonio, Siracusa.
- Madeddu, A., Contrino, L., Tisano, F., Sciacca, S., Milisenna, V. (2006). Rerum Cognoscere Causas (Atlante della Mortalità e dei Ricoveri per i tumori e per la patologie cronico degenerative in Provincia di Siracusa 2003–2005).
- Maisano, M., Trapani, M.R., Parrino, V., Parisi, M.G., Cappello, T., D'Agata, A., Benenati, G., Natalotto, A., Mauceri, A., Cammarata, M., 2013. Haemolytic activity and characterization of nematocyst venom from *Pelagia noctiluca* (Cnidaria, Scyphozoa). *Ital. J. Zool.* 80, 168-176.

- Maisano, M., Cappello, T., Natalotto, A., Vitale, V., Parrino, V., Giannetto, A., Oliva, S., Mancini, G., Cappello, S., Mauceri, A., Fasulo, S. (2017). Effects of petrochemical contamination on caged marine mussels using a multibiomarker approach: Histological changes, neurotoxicity and hypoxic stress. *Mar. Environ. Res.* (2017) 128:114–23. doi: 10.1016/j.marenvres.2016.03.008
- Mamontova, E. A., Tarasova, E. N., Mamontov A. A., Kuzmin M. I., McLachlan M. S., Khomutova M. I. (2007). The influence of soil contamination on the concentrations of PCBs in milk of Siberia. *Chemosphere* 67: S71–S78. doi:10.1016/j.chemosphere.2006.05.092
- Martinez-Gomez, C., Fernandez, B., Benedicto, J., Valdes, J., Campillo, J.A., Leon, V.M., Vethaak, A.D. (2012). Health status of red mullets from polluted areas of the Spanish Mediterranean coast, with special reference to Portman (SE Spain). *Mar Environ Res.* 77:50–9. doi: 10.1016/j.marenvres.2012.02.002
- Martorell, I., Perelló, G., Martí-Cid, R., Llobet, J.M., Castell, V., Domingo, J.L. (2011). Human exposure to arsenic, cadmium, mercury, and lead from foods in Catalonia, Spain: temporal trend. *Biol Trace Elem Res.* (2011) 142:309–22. doi: 10.1007/s12011-010-8787-x
- Martuzzi, M., Mitis, F., Biggeri, A., Terracini, B., Bertollini, R. (2002). Ambiente e stato di salute nella popolazione delle aree ad alto rischio di crisi ambientale in Italia. *Epidemiol e prevenzione.* 26:1–53.
- Naccari, C., Cristani, M., Giofrè, F., Ferrante, M., Siracusa, L., Trombetta, D. (2011). PAHs concentration in heat-treated milk samples. *Food Res Int.* (2011) 44:716–24. doi: 10.1016/j.foodres.2010.12.029
- Norström, K., Czub, G., McLachlan, M.S., Hu, D., Thorne, P.S., Hornbuckle, K. C. (2010). External exposure and bioaccumulation of PCBs in humans living in a contaminated urban environment. *Environment International* 36 (2010) 855–861.
- OEHHA, (2009). Air Toxics Hot Spots Program Technical Support Document for Cancer Potencies. Appendix B. Chemical-Specific Summaries of the Information used to Derive Unit Risk and Cancer Potency Values. Updated 2011. Available online at: <https://oehha.ca.gov/chemicals/lead-and-lead-compounds>; <https://oehha.ca.gov/chemicals/nickel-oxide>
- OEHHA, (2011). Public Health Goals for Chemicals in Drinking Water: Hexavalent Chromium (Cr VI). OEHHA. Available online at: <https://oehha.ca.gov/chemicals/chromium-hexavalent>

- Oltmanns, J., Licht, O., Bohlen, M.L., Schwarz, M., Escher, S.E., Silano, V., MacLeod, M., Noteborn, H. P. J. M., Kass, G. E. N., Merten, C., 2020. Potential emerging chemical risks in the food chain associated with substances registered under REACH. *Environ. Sci.: Processes Impacts*, 2020, 22, 105
- Papagiannis, I., Kagaloub, I., Leonardos, J. (2004). Copper and zinc in four freshwater fish species from Lake Pamvotis (Greece). *Environ Int.* 30:357– 62. doi: 10.1016/j.envint.2003.08.002
- Pawlowski, S., Lanzinger, A.C., Dolich, T., Füßl, S., Salinas, E. R., Zok, S., Weiss, B., Hefner, N., Van Sloun, P., Hombeck, H., Klingelmann, E., Petersen-Thiery, M. (2019). Evaluation of the bioaccumulation of octocrylene after dietary and aqueous exposure. *Science of the Total Environment* 672 (2019) 669–679
- Rahman, M.M., Asaduzzaman, M., Naidu, R. (2013). Consumption of arsenic and other elements from vegetables and drinking water from an arsenic- contaminated area of Bangladesh. *J. Hazard Mater.* 262:1056– 63. doi: 10.1016/j.jhazmat.2012.06.045
- Rodricks, J. V. (2019). The nature and purpose of risk assessment. <https://dirittopenaleuomo.org/wp-content/uploads/2019/07/Report-DPU.pdf>
- Romano, E., Bergamin, L. M., Celia Magno, M., Ausili, A., Gabellini, M., Croudace, I.W. (2018). Differences in acquisition of environmental data in strongly impacted marine sediments using gravity and vibro corers: the case-study of Augusta harbor (Eastern Sicily, Italy). *Measurement*. 124:184– 90. doi: 10.1016/j.measurement.2018.04.025
- Salvagio Manta, D., Bonsignore, M., Oliveri, E., Barra, M., Tranchida, G., Giaramita, L., Mazzola, S., Sprovieri, M. (2016). Fluxes and the mass balance of mercury in Augusta Bay (Sicily, southern Italy). *Estuarine, Coastal and Shelf Science* 181, 134-143. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ecss.2016.08.013>
- Santonicola, S., de Felice, A., Cobellis, L., Passariello, N., Peluso, A., Murru, N., Ferrante, M. C., Mercogliano, R. (2017). Comparative study on the occurrence of polycyclic aromatic hydrocarbons in breast milk and infant formula and risk assessment. *Chemosphere*. 175:383–90. doi: 10.1016/j.chemosphere.2017.02.084
- Sankar, T.V., Zynudheen, A.A., Anandan, R., Viswanathan, Nair P.G. (2006). Distribution of organochlorine pesticides and heavy metal residues in fish and shellfish from Calicut region, Kerala, India. *Chemosphere*. 65:583– 90. doi: 10.1016/j.chemosphere.2006.02.038

- SCF, (2000). Opinion of the scientific Committee on food on the risk assessment of dioxins and dioxin-Like PCBs in food. Brussels: Scientific Committee on Food, Health and Consumer Protection Directorate-General, European Commission. adopted on 22 November 2000 http://ec.europa.eu/food/fs/sc/scf/out78_en.pdf (accessed July 2015).
- Sharma, R.K., Agrawal, M., Marshall, F.M. (2007). Heavy metals contamination of soil and vegetables in suburban areas of Varanasi, India. *Ecotoxicol Environ Saf.* (2007) 66:258–66. doi: 10.1016/j.ecoenv.2005.11.007
- Signa, G., Di Leonardo, R., Vaccaro, A., Tramati, C.D., Mazzola, A., Vizzini, S. (2015). Lipid and fatty acid biomarkers as proxies for environmental contamination in caged mussels *Mytilus galloprovincialis*. *Ecol Indic.* 57, 384– 94. doi: 10.1016/j.ecolind.2015.05.002
- Signa, G., Mazzola, A., Tramati, C.D., Vizzini, S. (2017). Diet and habitat use influence Hg and Cd transfer to fish and consequent biomagnification in a highly-contaminated area: Augusta Bay (Mediterranean Sea). *Environ. Pollut.*, 230, pp. 394-404. doi: 10.1016/j.envpol.2017.06.027
- Sprovieri, M., Oliveri, E., Di Leonardo, R., Romano, E., Ausili, A., Gabellini, M., Barra, M., Tranchida, G., Bellanca, A., Neri, R., Budillon, F., Saggiomo, R., Mazzola, S., Saggiomo V. (2011). The key role played by the Augusta basin (southern Italy) in the mercury contamination of the Mediterranean sea. *J. Environ. Monit.* 13, 1753
- Storelli, M.M., Marcotrigiano, G.O. (2000). Organic and inorganic arsenic and lead in fish from the south Adriatic Sea, Italy. *Food Addit Contam.* 17:763–8. doi: 10.1080/026520300415309
- Storelli, M.M., Stuffer, R.G., Marcotrigiano, G.O. (2003). Polycyclic aromatic hydro-carbons, polychlorinated biphenyls, chlorinated pesticides (DDTs), hexa-chlorocyclohexane, and hexachlorobenzene residues in smoked seafood. *J. Food Prot.* 66, 1095-1099. doi/pdfplus/10.4315/0362-028X-66.6.1095
- Tamás, M.J., Sharma, S.K., Ibstedt, S., Jacobson, T., Christen, P. (2014). Heavy metals and metalloids as a cause for protein misfolding and aggregation. *Biomolecules.* 4:252–67. doi: 10.3390/biom4010252
- Taylor, V., Goodale, B., Raab, A., Schwerdtle, T., Reimer, K., Conklin, S., Karagas, M.R., Francesconi, K.A. (2017). Human exposure to organic arsenic species from seafood. *Sci Total Environ.* 580:266–82. doi: 10.1016/j.scitotenv.2016.12.113
- Thomas, G.O., Sweetman, A.J, Jones, K.C. (1999). Metabolism and body-burden of PCBs in lactating dairy cows. *Chemosphere*, 39, 9, 1533-1544

- Tomasello, B., Copat, C., Pulvirenti, V., Ferrito, V., Ferrante, M., Renis, M., Sciacca, S., Tigano, C. (2012). Biochemical and bioaccumulation approaches for investigating marine pollution using Mediterranean rainbow wrasse, *Coris julis* (Linnaeus 1798). *Ecotoxicol Environ Saf.* 86:168–75. doi: 10.1016/j.ecoenv.2012.09.012
- Traina, A., Bono, G., Bonsignore, M., Falco, F., Giuga, M., Quinci, E.M., Vitale, S., Sprovieri, M. (2018). Heavy metals concentrations in some commercially key species from Sicilian coasts (Mediterranean Sea): Potential human health risk estimation. *Ecotoxicology and Environmental Safety* 168 (2019) 466–478. <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2018.10.056>
- Turrio-Baldassarri, L., Alivernini, S., Carasi, S., Casella, M., Fuselli, S., Iacovella, N., Iamiceli, A.L., La Rocca, C., Scarcella, C., Battistelli, C.L. (2009). PCB, PCDD and PCDF Contamination of food of animal origin as the effect of soil pollution and the cause of human exposure in Brescia. *Chemosphere* 76 (2009) 278–285. doi:10.1016/j.chemosphere.2009.03.002
- UNI EN ISO 8402:1995. Gestione per la qualità ed assicurazione della qualità. Termini e definizioni.
- USEPA (United States Environmental Protection Agency), (2010). Risk-Based Concentration Table. USEPA (2010). Available online at: <https://www.epa.gov/risk/human-health-risk-assessment>
- Vieira, C., Morais, S., Ramos, S., Delerue-Matos, C., Oliveira, M.B.P.P. (2011). Mercury, cadmium, lead and arsenic levels in three pelagic fish species from the Atlantic Ocean: intra- and inter-specific variability and human health risks for consumption. *Food Chem.* 49:923–32. doi: 10.1016/j.fct.2010.12.016
- Visha, A., Gandhi, N., Bhavsar, S., Arhonditsis, G. B. (2018). Assessing mercury contamination patterns of fish communities in The Laurentian Great Lakes: A Bayesian perspective. *Environmental*. Volume 243, Part A, December 2018, pages 777-789
- Wang, X.L., Sato, T., Xing, B.S., Tao, S. (2005). Health risks of heavy metals to the general public in Tianjin, China via consumption of vegetables and fish. *Sci Total Environ.* 350:28–37. doi: 10.1016/j.scitotenv.2004.09.044
- Wani, A.L., Ara, A., Usmai, J.A. (2015). Lead toxicity: a review. *Interdiscip Toxicol.* (2015) 8:55–64. doi: 10.1515/intox-2015-0009
- Welsch-Pausch, K., McLachlan, M.S. (1998). Fate of airborne polychlorinated dibenzo-*p*-dioxins and dibenzofurans in an agricultural ecosystem. *Environmental Pollution*, Volume 102, Issue 1, July 1998, pages 129-137

- Wild, S.R., Jones, K.C. (1992). Organic chemicals entering agricultural soils in sewage sludges: screening for their potential to transfer to crop plants and livestock. *Science of the Total Environment*, volume 119, 1 June 1992, pages 85-119
- Yi, Y., Yang, Z., Zhang, S. (2011) Ecological risk assessment of heavy metals in sediment and human health risk assessment of heavy metals in fishes in the middle and lower reaches of the Yangtze River basin. *Environ Pollut.* 159:2575–85. doi: 10.1016/j.envpol.2011.06.011
- Zhang, W., Huang, L., Wang, W.X. (2012) Biotransformation and detoxification of in-organic arsenic in a marine juvenile fish *Terapon jarbua* after waterborne and diet-borne exposure. *J Hazard Mater.* 221:162–9. doi: 10.1016/j.jhazmat.2012.04.027
- Zhao, S., Price, O., Liu, Z., Jones, K.C., Sweetman, A.J. (2015). Applicability of western chemical dietary exposure models to the Chinese population. *Environmental Research* 140 (2015) 165–176.
- Zona, A., Iavarone, I., Buzzoni, C., Conti, S., Santoro, M., Fazzo, L., Pasetto, R., Pirastu, R., Bruno, C., Ancona, C., Bianchi, F., Forastiere, F., Manno, V., Minelli, G., Minerba, A., Minichilli, F., Stoppa, G., Pierini, A., Ricci, P., Scondotto, S., Bisceglia, L., Cernigliaro, A., Ranzi, A., Comba, P. (2019). Quinto rapporto sentieri (studio epidemiologico nazionale dei territori e degli insediamenti esposti a rischio da inquinamento. *Epidemiol Prev.* 2019:43(Suppl. 1):1–208.