

ALLEGATO 2

Relazione di sintesi delle attività condotte nell'ambito del Protocollo operativo riguardante l'ottimizzazione dell'uso dei fanghi di depurazione provenienti dall'industria di lavorazione del pomodoro

Introduzione

La sperimentazione ha avuto luogo per rispondere alle esigenze del territorio, in particolare alla richiesta dell'Organizzazione Interprofessionale interregionale OI Pomodoro da Industria Nord Italia, e dell'Unione Parmense degli Industriali, che hanno chiesto alla Regione di riconsiderare il limite relativo all'arsenico contenuto nei fanghi di depurazione derivanti dalla lavorazione del pomodoro, idonei all'utilizzo agronomico.

Per il parametro arsenico, la norma nazionale non prevede alcun limite, mentre la Regione Emilia-Romagna, con Deliberazione della Giunta 2773/2004, lo ha fissato a 10 mg/kg_{ss} pari a quello per il compost, come fissato dal Decreto del Comitato Interministeriale di cui all'art.5 del D.P.R. 915/1982 concernente lo smaltimento dei rifiuti.

Da parte delle aziende di trasformazione autorizzate è emersa una difficoltà relativa all'utilizzazione agronomica dei fanghi di depurazione poiché, in qualche caso, le analisi riportavano una concentrazione di arsenico prossima al valore fissato dalla normativa regionale per l'idoneità allo spandimento.

La tematica della variabilità del risultato analitico sui fanghi era già stata approfondita scientificamente da studi condotti dalla Provincia di Parma, in collaborazione con ARPA Emilia-Romagna, con il finanziamento dell'OI stesso, attraverso un ring test. Dall'elaborazione statistica finale dei risultati delle analisi effettuate su campioni di fango era emerso che la variabilità dei risultati delle analisi fra i laboratori per l'elemento arsenico era, in generale, accettabile dal punto di vista statistico per quanto riguarda la confrontabilità del dato, ma erano emerse variazioni significative (per arsenico e cadmio soprattutto) dovute alle diverse metodiche di estrazione e analitiche utilizzate dai vari laboratori e alle diverse combinazioni delle stesse.

L'OI aveva pertanto chiesto alla Regione Emilia-Romagna di riconsiderare il limite fissato dalla DGR 2773/04 per la concentrazione di arsenico nei fanghi di depurazione al fine della loro utilizzazione agronomica.

La Regione Emilia-Romagna ha attivato un Protocollo Operativo, siglato il 5 agosto del 2014, da Regione Emilia-Romagna (che ha partecipato con i propri Settori Ambiente ed Agricoltura), ARPA (coinvolta sia come Servizio Territoriale di Parma che come Struttura laboratoristica e la Provincia di Parma (poi SAC ARPAE), sempre Provincia di Parma, Servizio Agricoltura e Risorse Naturali (poi STACP Parma Regione Emilia-Romagna), Organizzazione Interprofessionale interregionale "OI Pomodoro da industria Nord Italia" e ha avuto termine il 31 ottobre 2018. Il Protocollo Operativo si proponeva di:

- approfondire la problematica relativa alle caratteristiche dei fanghi in rapporto al contenuto dell'elemento arsenico;
- valutare le procedure analitiche attualmente utilizzate per la determinazione della concentrazione di arsenico nei fanghi, al fine di individuare quelle che presentano una variabilità più contenuta;
- approfondire la caratterizzazione dei suoli rispetto al parametro arsenico, al fine di verificarne l'eventuale accumulo;
- ottimizzare la gestione dei fanghi ed adeguare le modalità di controllo per i fanghi provenienti dalle aziende conserviere, fornendo indirizzi per l'aggiornamento delle disposizioni regionali in materia.

A tal fine è stata avviata una sperimentazione che ha interessato 7 aziende conserviere del territorio della provincia di Parma in procedura di Autorizzazione Integrata Ambientale (AIA), tutte dotate di impianti di depurazione per il trattamento delle acque reflue di processo. La loro attività produttiva si svolge a ciclo continuo concentrandosi nei mesi di luglio, agosto, settembre, ottobre con relativa produzione di fanghi di depurazione.

Gli aspetti che sono stati approfonditi hanno riguardato:

- La scelta di aree campione per verificare l'eventuale accumulo di arsenico nei suoli a seguito dell'utilizzo agronomico di fanghi di depurazione provenienti dall'industria di depurazione del pomodoro;
- La correlazione tra arsenico contenuto nei terreni di provenienza della materia prima lavorata e concentrazione di arsenico nei suoli;
- Il contenuto di arsenico totale ed arsenico biodisponibile nei suoli;
- Le analisi dell'arsenico contenuto nei vegetali;
- Il ring test arsenico su campione di fanghi di depurazione industrie conserviere;
- Il contenuto di arsenico nelle acque sotterranee utilizzate negli stabilimenti localizzati in provincia di Parma che lavorano il pomodoro.

La scelta di aree campione

Tra i campi in disponibilità delle aziende conserviere per l'utilizzo agronomico dei fanghi sono stati selezionati in totale 7 appezzamenti di superficie di circa 2 ha, con caratteristiche pedologiche differenti:

E7214T0001- suoli a tessitura moderatamente fine (argilla >35% nell'orizzonte superficiale), scarso grado di alterazione, calcare totale >10%, arsenico <10 mg/kg

E7214T0002 -suoli a tessitura media (argilla < 35% nell'orizzonte superficiale), scarso grado di alterazione, calcare totale >10%, arsenico <10 mg/kg

E7214T0003- suoli a tessitura fine (argilla >50 % nell'orizzonte superficiale), moderato grado di alterazione, calcare totale ≤10%, arsenico <10 mg/kg

E7214T0004- suoli a tessitura fine (argilla > 40% nell'orizzonte superficiale), moderato grado di alterazione, calcare totale <1% arsenico <10 mg/kg

E7214T0005- suoli a tessitura media (argilla < 35% nell'orizzonte superficiale), elevato grado di alterazione, calcare totale <10%, arsenico > 10 mg/kg

a cui sono state aggiunti altri 2 areali come "bianchi":

E7214T0006 - suoli a tessitura moderatamente fine (argilla >35% nell'orizzonte superficiale), scarso grado di alterazione, calcare totale ≤10%, arsenico <10 mg/kg

E7214T0007- suoli a tessitura moderatamente fine con scheletro (argilla \leq 35%), moderato grado di alterazione, calcare totale <10%, arsenico <10 mg/kg.

Su 5 terreni (da T0001 a T0005) la gestione agronomica ha previsto l'utilizzo di fanghi nelle quantità massime consentite in termini di contenuto di sostanza secca e di azoto, mentre nei terreni T006 e T007 non sono stati utilizzati fanghi e sono stati considerati "bianchi".

Correlazione tra arsenico contenuto nei terreni di provenienza della materia prima lavorata e concentrazione di arsenico nei suoli

L'elaborazione ha riguardato i 5 campi sperimentali nei quali è stato effettuato l'utilizzo agronomico dei fanghi. L'utilizzo nello stesso campo sperimentale è avvenuto in maniera continuativa fino al raggiungimento massimo consentito

È stato chiesto alle aziende di conservare un'aliquota di circa 1 kg di fango per ogni carico utilizzato sul terreno sperimentale. Le aliquote sono state inviate al laboratorio ARPAE di Ravenna per essere analizzate. Sulle singole aliquote è stata calcolata la percentuale di umidità ed è stato analizzato il campione medio composito (in base alle tonnellate utilizzate) per ricavare il contenuto di As per chilogrammo di sostanza secca.

Alle aziende è stato chiesto inoltre di raccogliere il dato relativo ai carichi giornalieri registrati dall'industria di trasformazione nel periodo precedente l'utilizzo nei campi di interesse per un numero di giorni pari a quello di ritenzione del depuratore, e fino all'ultimo giorno di utilizzo nei campi stessi. Ciò si è reso necessario in quanto l'attività del depuratore e la conseguente produzione di fanghi è continua e quindi per avere una buona probabilità di correlazione tra acque di pulizia delle bacche in ingresso al depuratore e fanghi in uscita.

Per le 5 aziende che hanno effettuato l'utilizzo dei fanghi sui campi sperimentali durante le campagne 2015, 2016, 2017 sono stati raccolti i dati relativi alla materia prima lavorata, per il 100% riferiti al comune del campo di coltivazione.

Per la determinazione dei valori di fondo, in Regione Emilia-Romagna sono stati utilizzati i dati dei campioni relativi alla Carta del Fondo naturale-antropico dell'arsenico (<https://datacatalog.regione.emilia-romagna.it/catalogCTA/dataset/carta-del-fondo-naturale-antropico>) che interessavano i comuni dei campi di provenienza qualora maggiori o uguali a 10; come valore rappresentativo del contenuto naturale-antropico è stato considerato il 95° percentile relativo alla popolazione dei dati previa eliminazione degli outlier identificati con il metodo dei box-plot (ISO 19258:2005 "Soil quality- Guidance on the determination of background values"). Nel caso di numerosità inferiore a 10 è stato considerato il valore di fondo a livello provinciale.

Per avere un quadro più ampio riguardo ai valori di fondo dell'arsenico, relativamente ai suoli della pianura padana, extra Regione Emilia-Romagna, sono state effettuate richieste ufficiali alle regioni più significative (in termini di quantitativi di materia prima lavorata): Veneto, Piemonte e Lombardia. Il Veneto e il Piemonte hanno risposto positivamente, mentre la Regione Lombardia non ha inviato i valori di fondo. In questo caso sono stati considerati perciò i dati bibliografici, in particolare i dati LUCAS (European Soil data Centre ESDAC, 2015) contenuti nel Progetto Soil -Monitoraggio Ambientale su tutto il territorio della Regione Lombardia.

Una volta noti i valori di fondo per ogni provincia essi sono stati ponderati sulla base del peso della singola provenienza sulla composizione totale del fango e successivamente messi in relazione tramite un diagramma binario con i valori di arsenico.

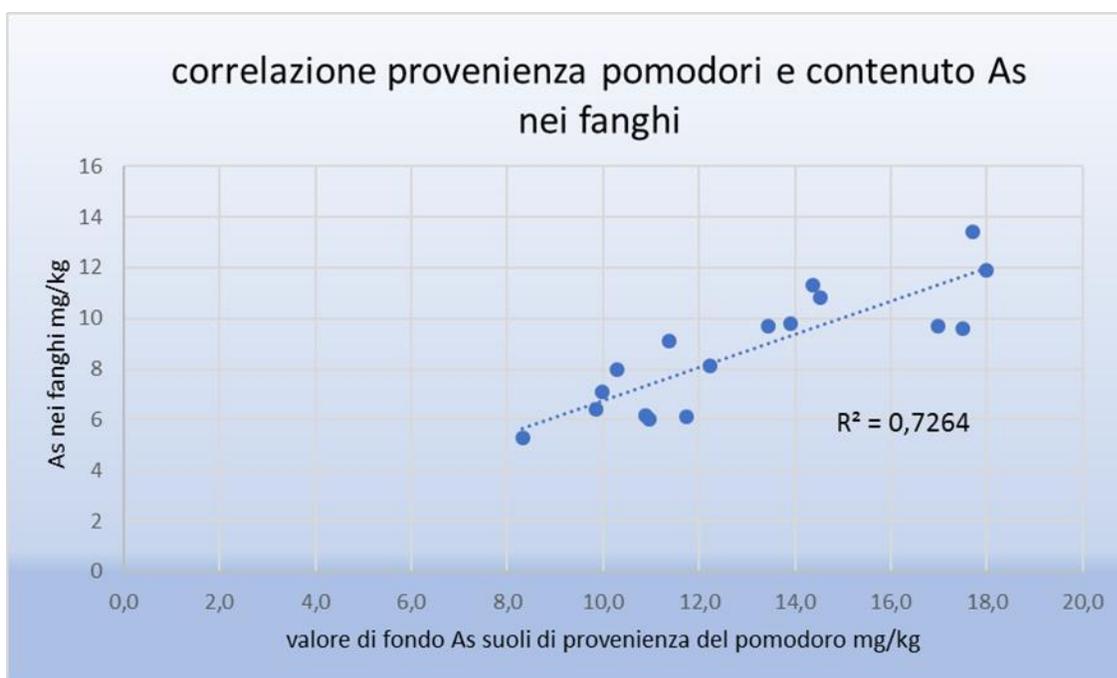


Figura 1.1. Correlazione tra la media ponderata dei valori di fondo naturale-antropico nei terreni di provenienza del pomodoro lavorato e arsenico totale nei fanghi di depurazione generati.

Dalla figura 1.1 si evince che l'ipotesi di partenza, ovvero che la natura dei fanghi della lavorazione del pomodoro sia prevalentemente terrigena e che il loro contenuto in arsenico sia perciò legato al contenuto in arsenico dei terreni di provenienza, è confermata; le diverse fonti alla base dei dati utilizzati per costruire il diagramma eliminano la possibilità di una forzatura dei risultati.

Contenuto di arsenico totale ed arsenico biodisponibile nei suoli

Come evidenziato nella figura 1.2 e 1.3 per quanto riguarda il contenuto totale di arsenico, si è notato un iniziale incremento del contenuto totale di arsenico nel primo anno di sperimentazione, seguito da un decremento e stabilizzazione nei campi oggetto di spandimento, mentre nei “bianchi” si è verificato un decremento nei primi tre anni di sperimentazione. Il quarto anno, per un difetto di comunicazione con il gestore dei fanghi, la sperimentazione non è proseguita correttamente, pertanto i dati dei terreni “bianchi” non sono stati riportati.

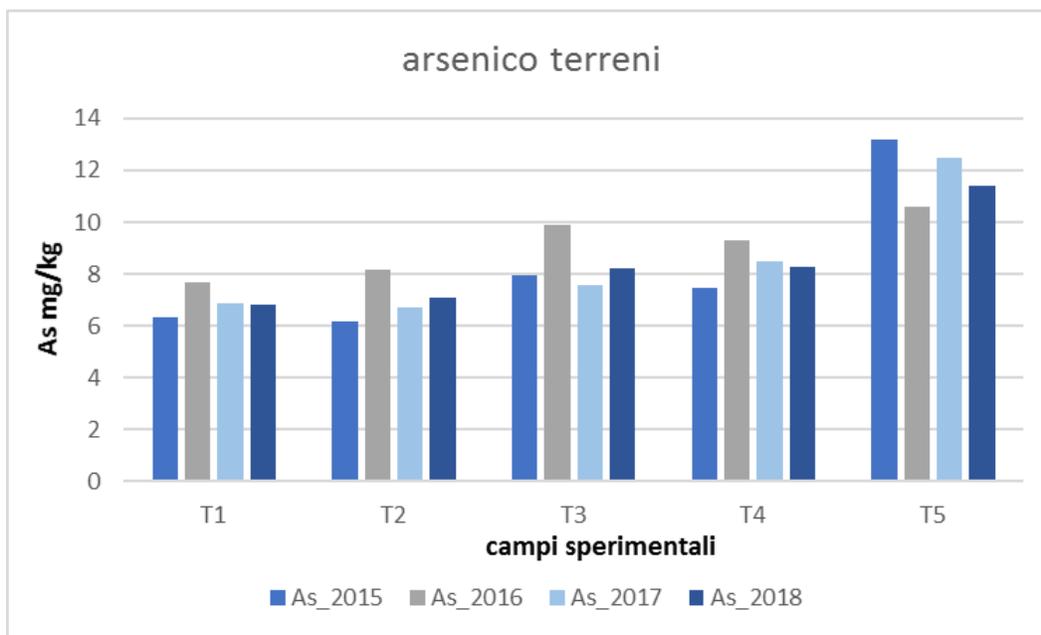


Figura 1.2. Andamento dell'arsenico nei terreni nelle quattro annualità del protocollo

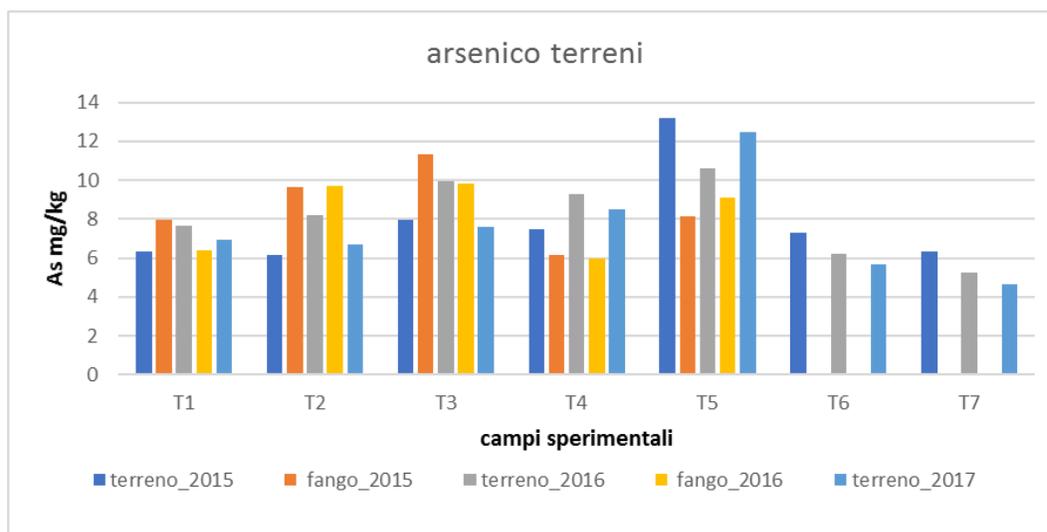


Figura 1.3. Contenuto di arsenico nei terreni nelle prime tre annualità del protocollo associato al contenuto di arsenico nei fanghi

Per valutare il potenziale passaggio dell'arsenico nella catena alimentare è stato determinato il contenuto biodisponibile ovvero la frazione che può essere assorbita dalla radice delle piante.

Il metodo utilizzato è lo standard DIN ISO 19730/2009.

Nei sette campi sperimentali i valori di biodisponibilità dell'arsenico sono stati determinati con la stessa tempistica del contenuto totale, al fine di stimare gli effetti della gestione. Come si evince dalla Figura 1.4 i valori sono risultati in tutti i casi molto bassi ed in generale decrescita nel corso dei quattro anni fatto salvo il caso del campo T5. Il valore di biodisponibilità non è contenuto nella normativa italiana in termini di valore limite quindi, per avere un riferimento scientificamente valido, a parità di metodo analitico, è stato considerato il valore limite della normativa tedesca rispetto al quale i valori riscontrati risultano inferiori di due ordini di grandezza.

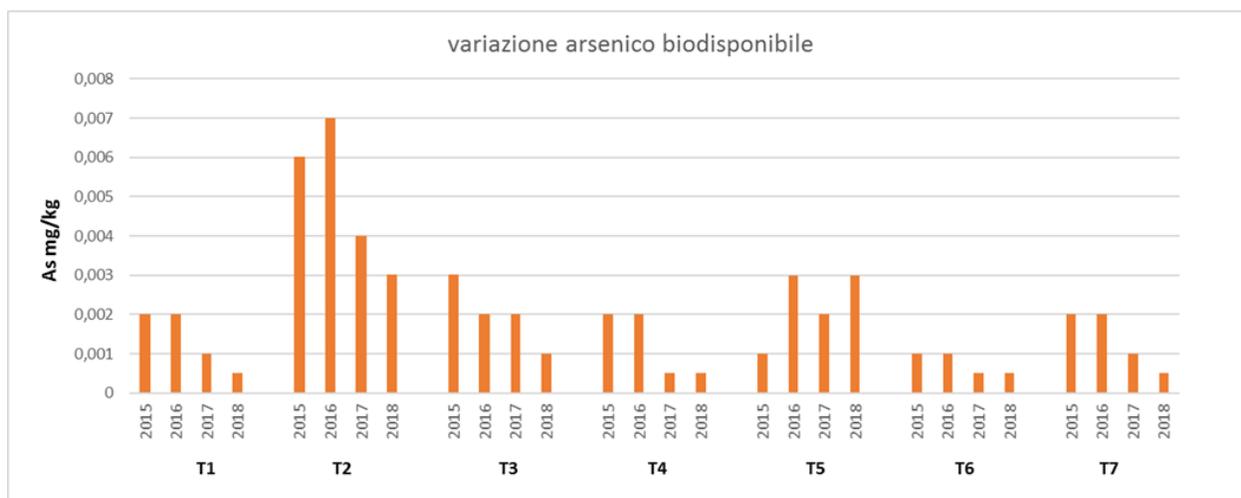


Figura 1.4. Andamento contenuto biodisponibile di arsenico nei suoli dei sette campi sperimentali

Analisi dell'arsenico contenuto nei vegetali

Il contenuto biodisponibile è un parametro riconosciuto e sensibile di correlazione tra il contenuto di arsenico nel suolo e quello nella pianta (BBodSchG,1998), perciò a compendio dei risultati analitici sui suoli è stata fatta una determinazione del contenuto nei vegetali dei sette campi sperimentali. La raccolta dei vegetali è stata effettuata a maturazione prima del raccolto per tutti i tipi di colture; la determinazione tramite attacco sul campione macinato con $\text{HNO}_3^+ \text{H}_2\text{O}_2$ e lettura ICP-MASSA (Agilent Technologies USA) è stata fatta sui frutti/semi qualora presenti o sulla parte superiore della pianta.

La scarsa numerosità dei dati non consente considerazioni solide dal punto di vista statistico perché i dati suddivisi per coltura in nessun caso raggiungono popolazioni di 10 (il frumento che è la famiglia più popolata arriva a 9), tuttavia è legittimo confrontarli con i dati di bibliografia. Il primo studio consultato è dell'ISSDS (Cubadda et al. 2010. *Arsenic Contamination of the Environment-Food Chain: A Survey on Wheat as a Test Plant to Investigate Phytoavailable Arsenic in Italian Agricultural Soils and as a Source of Inorganic Arsenic in the Diet*) e fornisce dati sul contenuto di arsenico nel grano con l'intento di stimarne l'assunzione tramite la dieta.

Lo studio ha considerato campionamenti fino alla scala provinciale delle maggiori varietà prodotte con un monitoraggio in parallelo su di una singola varietà in dieci campi sperimentali nel centro e nord Italia.

In Emilia-Romagna il valore medio sui 30 campioni regionali è risultato essere pari a 6,4 µg/kg con una media provinciale per Parma compresa tra 6,2 e 7,7, e tutti i valori riscontrati per il frumento sono al di sotto o di poco superiori al valore più basso del range provinciale.

Il confronto per il valore di arsenico totale nel pomodoro è difficile a livello nazionale perché gli studi dell'ISSDS di Total Diet di cui si conosce, determinano direttamente l'arsenico inorganico (che è la frazione più dannosa per l'organismo) e non il contenuto totale; c'è però uno studio di EFSA del 2014 -*Dietary exposure to inorganic arsenic in the European Population* in cui si fornisce la percentuale di As_i sul totale consentendo la conversione: in questo studio il contenuto medio del pomodoro in As totale su 484 campioni a scala europea è di 6,4 µg/kg e va da un minimo di 2,4 µg/kg ad un massimo di 11 µg/kg studi simili ma con valutazione sull'arsenico totale danno valori tra 1,8 µg/kg (Canada) e 7 µg/kg (Cile) I valori di contenuto di arsenico riscontrati nei campioni vegetali prelevati nelle aree sperimentali vanno da un minimo di 1,8 µg/kg ad un massimo di 5,4µg/kg e sono pertanto in linea con quelli riportati in letteratura.

Ring test arsenico su campione di fanghi di depurazione industrie conserviere

In data 11 giugno 2014, assieme ai laboratori che hanno preso parte al ring test, è stata concordata la metodica da adottare.

Già un precedente studio del 2012 "Ring test metalli su fanghi di depurazione" aveva mostrato che nelle tre fasi analitiche, pretrattamento, estrazione e lettura, le fasi di estrazione e di lettura possono essere le più problematiche a livello di confrontabilità del dato.

Il metodo condiviso nell'ambito del Protocollo prevede, per quanto riguarda la fase di estrazione, l'utilizzo di acqua regia UNI EN13346/2002, con eventuale aggiunta di perossido d'idrogeno, e la successiva lettura con ICP-MS/ ICP-OTTICO (EPA 6020).

Il campione è stato suddiviso in aliquote (almeno 4), che sono state utilizzate dai laboratori partecipanti all'Interconfronto e dal laboratorio Arpa di Ravenna per le determinazioni.

I laboratori partecipanti al Ring test sull'arsenico, nello specifico:

Laboratorio REI Parma;

Arpae ER laboratori di Bologna;

Arpae ER laboratori di Reggio Emilia;

Università Cattolica sede di Cremona;

SSICA di Parma;

Arpae ER laboratori di Ravenna;

Università Cattolica sede di Piacenza;

Il protocollo adottato ha previsto per ciascun laboratorio l'esecuzione della prova in triplo. Tutti i dati raccolti sono stati trasmessi alla Direzione Tecnica di ARPAE che ha eseguito l'elaborazione statistica.

E' stata verificata la distribuzione normale delle determinazioni analitiche, non sono stati identificati outliers nelle misure e non sono stati riscontrati valori di z-score $> |2|$, a testimoniare l'accuratezza e la precisione delle analisi eseguite e i buoni risultati in termini di riproducibilità.

Attualmente la metodica UNI EN 13346:2002, è stata sostituita dalla equivalente UNI EN 16174:2012 B, che prevede l'utilizzo di acqua regia, con eventuale aggiunta di perossido d'idrogeno.

Contenuto di arsenico nelle acque sotterranee utilizzate negli stabilimenti localizzati in provincia di Parma che lavorano il pomodoro

La verifica è stata condotta analizzando la documentazione contenuta all'interno delle dichiarazioni AIA e le caratteristiche qualitative dei pozzi della rete regionale di controllo delle acque sotterranee ubicati nelle vicinanze dei pozzi utilizzati dagli stabilimenti.

In particolare, sono stati considerati i pozzi della rete regionale di controllo delle acque sotterranee che sono ubicati ad una distanza massima di 3 km da ciascun stabilimento.

Una volta individuati i pozzi sono state analizzate le caratteristiche qualitative (chimismo) dei pozzi appartenenti alla rete di controllo regionale delle acque sotterranee con informazioni, ove presenti, relative al periodo 1987 - 2014. Le caratteristiche di tali pozzi sono ritenute rappresentative della qualità delle acque prelevate e utilizzate nel ciclo produttivo dalle aziende che effettuano la lavorazione e trasformazione del pomodoro. In particolare, l'analisi condotta ha valutato il contenuto di arsenico presente in tali acque. In un solo caso è stato riscontrato un pozzo della rete di monitoraggio regionale con valori che superano i 10 µg/L e per un periodo limitato (1995 – 2001), dove 10 µg/L è il valore massimo dell'arsenico consentito nelle acque destinate al consumo umano, (D.Lgs. 31/2001). In molti casi i valori riportati di arsenico sono prossimi allo zero o inferiori al limite di rilevabilità.

Al fine di fornire un quadro completo delle caratteristiche tecniche e qualitative dei pozzi presenti presso le varie ditte di lavorazione e trasformazione del pomodoro, si sono analizzate le informazioni contenute all'interno delle dichiarazioni AIA e i referti analitici, eventualmente disponibili, che riguardano il parametro arsenico, effettuati presso laboratori esterni per conto delle singole ditte. I referti analitici forniti dalle aziende confermano, in accordo con l'analisi sopra descritta, che le acque sotterranee prelevate attraverso i pozzi aziendali contengono concentrazioni di arsenico ampiamente inferiori a 10 µg/L.

Conclusioni

Rispetto alle finalità ed obiettivi espressi all'art. 1 del Protocollo Operativo, da quanto verificato nel corso della sperimentazione si afferma che:

1 la natura del fango prodotto dalla lavorazione delle aziende conserviere è di natura prevalentemente terrigena, come mostrato dall'ottima correlazione tra il contenuto di arsenico nei terreni di provenienza della materia prima lavorata ed il contenuto di arsenico misurato nei fanghi.

L'eventuale superamento del valore di 10 mg/kg_{ss} dipende dalla natura del terreno di provenienza.

2 Il Ring test condotto nell'ambito della sperimentazione ha evidenziato una buona risposta in termini di riproducibilità, utilizzando per la fase di estrazione, la metodica UNI EN13346/2002 (ora sostituita dalla equivalente UNI EN 16174:2012 B), e la lettura con ICP-MS/ ICP-OTTICO (EPA 6020).

3 Per verificare l'eventuale accumulo di arsenico nei suoli a seguito di utilizzo di fanghi da depurazione, sono stati valutati sia il contenuto totale che quello biodisponibile, ovvero potenzialmente trasferibile nella catena alimentare.

Per quanto riguarda il contenuto totale si è osservato un contenuto accumulo nel primo anno di sperimentazione, con una diminuzione nei due anni successivi nei campi soggetti ad utilizzo agronomico di fanghi, mentre nei terreni di controllo che non sono stati utilizzati per spandimento fanghi, denominati "bianchi", il decremento osservato è stato sostanzialmente costante; relativamente alla frazione biodisponibile tutti i valori misurati sono ampiamente al di sotto del contenuto totale e dei valori limite utilizzati nelle normative ambientali dei paesi europei dove questo parametro viene considerato.

4 I risultati suggeriscono che, per questa tipologia di fango, privo di contaminanti esogeni, l'eventuale superamento del valore di 10 mg/kg_{ss}, fino a 20 mg/kg_{ss}, può essere gestito attraverso misure quali, ad esempio, il riposo biennale dei campi, evitando l'utilizzo agronomico di fanghi.