

Alma Mater Studiorum – Università di Bologna

DOTTORATO DI RICERCA IN

Colture erbacee, Genetica agraria, Sistemi Agroterritoriali

Ciclo XXII

Settore/i scientifico-disciplinare/i di afferenza: AGR.14 PEDOLOGIA

TITOLO TESI

**Il monitoraggio suolo-pianta per la valutazione  
dell'inquinamento da metalli pesanti nell'ambiente  
urbano**

**Presentata da: SAMANTHA LORITO**

**Coordinatore Dottorato**

**Relatore**

**GIOVANNI DINELLI**

**GILMO VIANELLO**

**Esame finale anno 2010**

# INDICE

## INTRODUZIONE

### CAPITOLO 1 - I METALLI PESANTI NEL SUOLO

- 1.1 LA PROTEZIONE DEL SUOLO
- 1.2 LA CONTAMINAZIONE DEL SUOLO
- 1.3 METALLI PESANTI
- 1.4 SORGENTI DI METALLI PESANTI NEI SUOLI
  - 1.4.1 Sorgenti naturali: il substrato roccioso.
  - 1.4.2 Sorgenti antropiche
- 1.5 LA PEDOGENESI E LA TRASLOCAZIONE DEI METALLI PESANTI NEL SUOLO
- 1.6 LA BIODISPONIBILITÀ DEI METALLI PESANTI
- 1.7 RUOLO DEI METALLI PESANTI NELLA QUALITÀ DELL'AMBIENTE E NELLA SALUTE UMANA

### SCOPO DELLA RICERCA

### CAPITOLO 2 - MATERIALI E METODI

- 2.1 INTRODUZIONE
- 2.2 IL CAMPIONAMENTO
- 2.3 TRATTAMENTO E ANALISI CHIMICHE DEI CAMPIONI
- 2.4 LIMITI DI RILEVABILITÀ STRUMENTALE (DL)
- 2.5 RIFERIMENTI NORMATIVI
- 2.6 ANALISI STATISTICA
- 2.7 FATTORI DI ARRICCHIMENTO

### CAPITOLO 3 - CASO DI STUDIO 1: PROGETTO PER IL MONITORAGGIO E VALUTAZIONE DELLE CONCENTRAZIONI IN METALLI PESANTI E MICRO ELEMENTI SUL SISTEMA SUOLO - PIANTE IN AREE URBANE ADIBITE A VERDE PUBBLICO DELL'EMILIA – ROMAGNA

- 3.1. INTRODUZIONE
- 3.2 INDIVIDUAZIONE E CARATTERIZZAZIONE DEI SITI DI MONITORAGGIO
- 3.3 LITOLOGIA E PEDOLOGIA
- 3.4 MATERIALI E METODI

### 3.5 RISULTATI

3.5.1 Metalli pesanti pseudo-totali nei suoli analizzati.

3.5.2 Metalli pesanti nei tessuti vegetali.

3.5.3 Metalli pesanti nel lavaggio fogliare.

### 3.6 DISCUSSIONE

### 3.7 VALUTAZIONE DEL GRADO DI SENSIBILITÀ DEI SITI MONITORATI

### 3.8 CONCLUSIONI

## **CAPITOLO 4 - CASO DI STUDIO 2: MONITORAGGIO RELATIVO AL CONTENUTO IN METALLI PESANTI E MICROELEMENTI NEL SISTEMA SUOLO-PIANTA DELLE AREE CIRCOSTANTI L'IMPIANTO DI TERMOVALORIZZAZIONE E DI INCENERIMENTO DEI RIFIUTI SOLIDI URBANI DEL FRULLO (GRANAROLO DELL'EMILIA - BO)**

### 4.1 INTRODUZIONE

### 4.2 INQUADRAMENTO DELL'AREA DI INDAGINE

### 4.3 CARATTERISTICHE PEDOLOGICHE DELL'AREA DI STUDIO

### 4.4 IL TERMOVALORIZZATORE DEL FRULLO

### 4.5 MONITORAGGI AMBIENTALI

### 4.6 MATERIALI E METODI

### 4.7 RISULTATI

4.7.1 Metalli pesanti pseudo-totali nei suoli analizzati.

4.7.2 Diossine

4.7.3 Metalli pesanti nei tessuti vegetali.

4.7.4 Metalli pesanti nel lavaggio fogliare.

### 4.8 DISCUSSIONE

### 4.9 VALUTAZIONE DEL GRADO DI SENSIBILITÀ DEI SITI MONITORATI

### 4.10 CONCLUSIONI

## **CAPITOLO 5 – CONSIDERAZIONI FINALI**

## **BIBLIOGRAFIA**

## INTRODUZIONE

L'inquinamento del suolo è un fenomeno non molto conosciuto preso in considerazione come problema serio solo negli ultimi decenni.

Per molto tempo infatti questo fenomeno di degrado della risorsa suolo è stato ignorato in favore della capacità del suolo di trattenere le sostanze inquinanti tamponandone gli effetti evidenti entro poco tempo, al contrario di quei comparti ambientali, come l'aria o le risorse idriche superficiali che, invece, reagiscono all'inquinamento antropico ripercuotendosi sull'ambiente con maggiore immediatezza.

Una serie di documenti Europei emanati dal 2002 in avanti, rilevano l'interesse della politica comunitaria nei confronti del suolo, quale terza ed importante matrice dell'ambiente a cui dedicare attenzione, dopo l'aria e l'acqua. Da questi documenti, tra cui i principali sono il Sesto Programma d'Azione per l'Ambiente ed una comunicazione specifica "Verso una strategia tematica per la protezione del suolo COM n. 179 del 2002", l'inquinamento dei suoli viene correttamente affiancato ad altre tematiche relative alla difesa del suolo (erosione, impermeabilizzazione, compattazione, diminuzione di sostanza organica e di attività biologica, salinizzazione).

Secondo la comunità europea i processi di degrado del suolo sono innescati e inaspriti dall'attività umana e compromettono la capacità del suolo di assicurare le sue diverse funzioni. Anche se non interessano in egual misura tutti i paesi, esistono prove che i processi di degrado del suolo sono in atto in tutta l'Unione europea e negli ultimi decenni alcuni processi sono peggiorati.

Le informazioni disponibili hanno consentito di formulare alcune iniziative per fermare e invertire il degrado del suolo. Un ambito specifico di intervento è individuato nel "monitoraggio delle minacce per il suolo", in merito al quale la Comunicazione afferma che *"per la protezione a lungo termine del suolo sarà necessario assicurare lo sviluppo di una base di informazioni, sistemi di monitoraggio e indicatori più completi per determinare le condizioni prevalenti del suolo e valutare l'impatto delle diverse politiche e pratiche"*.

Il monitoraggio del suolo diventa dunque un'azione strategica della Commissione, assieme ad una serie di iniziative legislative che riguardano il suolo e altri temi collegati, come le acque, i rifiuti, le foreste, la politica agricola comune (CAP).

Il lavoro di tesi qui presentato si colloca all'interno di queste iniziative comunitarie cercando non solo di migliorare le conoscenze a livello locale in merito all'inquinamento del suolo, ma anche cercando di individuare degli indicatori specifici che permettano di migliorare sia la fase conoscitiva che di monitoraggio stesso.

L'attenzione viene rivolta ad un fenomeno poco noto di degrado del suolo: l'inquinamento da metalli pesanti aerodispersi ovvero apportati al suolo mediante deposizioni atmosferiche secche ed umide.

L'attività di ricerca svolta si colloca nell'ambito di una serie di progetti portati avanti dal centro Sperimentale per lo Studio e l'Analisi del Suolo (CSSAS- DiSTA Facoltà di Agraria) focalizzati allo studio dell'inquinamento del suolo in contesto urbano ed extraurbano. In particolare il metodo di indagine è stato applicato all'interno del "Progetto per il monitoraggio e valutazione delle concentrazioni in metalli pesanti e micro elementi sul sistema suolo - pianta in aree urbane adibite a verde pubblico dell'Emilia - Romagna" (Contratto tra il Dipartimento di Colture Arboree dell'Alma Mater Studiorum - Università di Bologna e l'Assessorato alle Politiche per la Salute - Regione Emilia-Romagna, rep. N. 159 del 17/02/2006.) e nell'ambito del "Monitoraggio relativo al contenuto in metalli pesanti e microelementi nel sistema acqua-suolo-pianta delle aree circostanti l'impianto di termovalorizzazione e di incenerimento del Frullo (Granarolo dell'Emilia - BO)" (Protocollo d'intesa tra la Provincia di Bologna, i Comuni di Castenaso e Granarolo dell'Emilia, ARPA di Bologna, AUSL di Bologna, Università degli Studi di Bologna e F.E.A. srl, delibera n. 3 del 18 gennaio 2005 del Consiglio Provinciale di Bologna relativa alla "*Seconda campagna di monitoraggio ambientale dell'area circostante l'impianto di termovalorizzazione FEA di Granarolo Emilia*". Convenzione tra il Dipartimento di Scienze e Tecnologie Agroambientali dell'Alma Mater Studiorum - Università di Bologna e la Società Frullo Energia Ambiente s.r.l. Prot. N. 1943/05, reg. n. 59/05 del 20 luglio 2005.).

La ricerca è stata condotta utilizzando un protocollo sperimentale che prevede un monitoraggio integrato di diversi comparti ambientali, in particolare il suolo, la vegetazione arborea ed il particolato atmosferico su di essa depositatosi, la vegetazione erbacea e i muschi, noti bioindicatori ambientali.

L'impiego integrato di questi indicatori fisici e biologici permette di capire meglio se le concentrazioni ritrovate nel suolo siano imputabili a ricaduta atmosferica di inquinanti, o siano dovuti alla natura geopedologica del terreno stesso.

I metalli pesanti sono considerati elementi potenzialmente tossici (EPT) e sono correlati in maniera altamente significativa allo stato di salute dell'uomo e dell'ambiente. I flussi dei metalli pesanti, presenti in natura in traccia, hanno subito un netto incremento dovuto all'attività antropica dell'ultimo secolo raggiungendo a volte soglie critiche di tossicità per la flora, la fauna e l'uomo stesso (Alloway, 1990; Adriano, 1992). Le cause che portano ad un tale incremento sono imputabili principalmente alla ricaduta di inquinanti aerodispersi emessi da varie sorgenti diffuse e puntiformi, quali: industrie chimiche, metallurgiche e di trasformazione del petrolio, incenerimento dei rifiuti, impianti di riscaldamento domestico, traffico veicolare ecc.; non meno importanti sono alcune pratiche agricole le quali possono introdurre notevoli quantitativi di EPT attraverso l'utilizzo di fertilizzanti chimici, fanghi di depurazione e altri ammendanti organici, fitofarmaci (Battaglia *et al.*, 2007) e l'utilizzo di acque con bassi requisiti di qualità.

Nella ricerca l'attenzione è stata rivolta alla valutazione quali-quantitativa di alcuni elementi che maggiormente vengono emessi in atmosfera da diverse fonti antropiche e possono essere: elementi in traccia essenziali per gli esseri viventi (Zn, Se, Mn, Cu, Cr, Mo, Ni, I, Co ) che possono diventare tossici se superano la soglia di adeguatezza; elementi di cui non si conosce chiaramente il ruolo fisiologico nell'uomo (B, V, Si ), potenzialmente tossici in dosi elevate e/o in cronica assunzione parenterale; elementi considerati attualmente tossici (Al, As, Ba, Cd, Hg, Pb, Sb, Sr, Ti, Tl). Gli elementi del gruppo del platino (Pt, Rh e Pd) sono stati inseriti nel monitoraggio dei parchi urbani in quanto indicatori di inquinamento da traffico veicolare per il loro utilizzo nella costruzione delle marmitte catalitiche.

Nel caso del monitoraggio dell'inceneritore sono stati invece analizzati campioni di suolo per valutare il contenuto di Diossine, IPA e PCB.

Il metodo applicato suolo-pianta si è rivelato idoneo nell'identificare i carichi totali di inquinanti che si depositano al suolo per ricaduta atmosferica. Ottime inoltre le correlazioni tra le concentrazioni di PTE riscontrate nel suolo, nei tessuti vegetali e nelle acque di lavaggio fogliare, rappresentando così un potenziale strumento di predizione e di stima delle ricadute atmosferiche.

Il presente lavoro di ricerca è stato approntato in modo tale da rispondere a due obiettivi specifici. Il primo, di carattere pratico, è fornire una risposta agli enti pubblici che hanno commissionato e finanziato le attività di monitoraggio in merito alla contaminazione dei terreni da metalli pesanti, secondo quanto richiesto dalla normativa vigente (D.Lgs. 152/06). Per quanto riguarda il “Progetto per il monitoraggio e valutazione delle concentrazioni in metalli pesanti e micro elementi sul sistema suolo - pianta in aree urbane adibite a verde pubblico dell’Emilia – Romagna” è stata valutata l’insorgenza di una diminuzione della qualità dell’ecosistema parco urbano causata dalla ricaduta di metalli pesanti aerotrasportati, diversa a seconda della realtà territoriale indagata. E’ stata prestata particolare attenzione alla verifica del superamento delle soglie di tossicità per i principali metalli pesanti, come previsto dalla normativa per segnalare le possibili situazioni di rischio da ingestione involontaria di suolo a cui sono particolarmente soggetti i bambini, i principali fruitori dei parchi cittadini. L’impiego integrato di indicatori biologici e campioni di suolo, ha permesso di ottenere un quadro completo del livello di inquinamento dei parchi, considerato nella sua complessità, seppur in un breve lasso di tempo; in particolare si è osservato come la presenza di strade influisca direttamente sulla quantità della deposizione e quindi quali siano le aree dei parchi urbani più rischiose per la salute dei cittadini che ne usufruiscono.

Nell’ambito del “Monitoraggio relativo al contenuto in metalli pesanti e microelementi nel sistema acqua-suolo-pianta delle aree circostanti l’impianto di termovalorizzazione e di incenerimento del Frullo (Granarolo dell’Emilia - BO)” si è cercato di valutare se, in un intorno di circa 3 km di distanza dal termovalorizzatore, fosse in atto un aumento dell’inquinamento da metalli pesanti imputabile alle emissioni prodotte dall’inceneritore stesso.

Il secondo obiettivo, di carattere scientifico e di ricerca applicata, è stato rivolto alla valutazione del grado di efficienza del metodo integrato suolo-pianta nella valutazione qualitativa e, quando possibile quantitativa, dell’entità degli apporti di metalli pesanti al suolo imputabili al *fall-out* atmosferico.

# CAPITOLO 1

## I METALLI PESANTI NEL SUOLO

### 1.1 LA PROTEZIONE DEL SUOLO

In generale, con il termine suolo si definisce lo strato superiore della crosta terrestre, la pelle viva della terra attraverso cui interagiscono la litosfera, l'idrosfera, l'atmosfera e la biosfera e riveste un ruolo fondamentale per la vita del nostro pianeta.

Tale strato rappresenta una componente chiave all'interno degli ecosistemi naturali poiché la sostenibilità ambientale dipende in larga misura da quella del sistema suolo. Il terreno assicura una serie di funzioni chiave, a livello ambientale, sociale ed economico, indispensabili per la vita. Agricoltura e silvicoltura dipendono dal suolo per l'apporto di acqua e nutrienti e per l'innesto delle radici. Il suolo svolge inoltre un ruolo centrale per la protezione dell'acqua e lo scambio di gas con l'atmosfera, grazie a funzioni di immagazzinaggio, filtraggio, tampone e trasformazione. È anche un habitat e un pool genico, un elemento del paesaggio e del patrimonio culturale ed una fonte di materie prime.

Il suolo è una risorsa vitale sottoposta a crescenti pressioni che deve essere protetta per assicurare lo sviluppo sostenibile e lo svolgimento delle sue diverse funzioni. A livello internazionale l'importanza della protezione del suolo è sempre più riconosciuta dal vertice di Rio (1992), dove i paesi partecipanti hanno approvato il concetto di sviluppo sostenibile alla convenzione del 1994 per la lotta contro la desertificazione e la prevenzione e riduzione il degrado del terreno, al Sesto programma di azione in materia di ambiente, pubblicato dalla Commissione Europea nel 2001, per proteggere il suolo da erosione e da inquinamento.

A partire dal 2002 la Commissione Europea (Comunicazione 179/2002) ha introdotto una serie di misure ambientali per la prevenzione della contaminazione del suolo e l'integrazione della protezione del suolo in altre grandi politiche dell'UE.

Il suolo, come affermato dalla stessa Comunicazione 179/2002, “*assicura una serie di funzioni chiave, a livello ambientale, sociale ed economico, indispensabili per la vita*” ed è oggi minacciato da fenomeni e da processi legati prevalentemente alle attività umane che possono determinare la perdita delle sue funzioni e la sua degradazione. Le principali minacce cui sono esposti i suoli in Europa sono: l’erosione, la contaminazione, la diminuzione della sostanza organica e l’impermeabilizzazione.

## **1.2 LA CONTAMINAZIONE DEL SUOLO**

La crescita delle attività industriali, l’incremento dei consumi e la diffusione di pratiche agricole intensive hanno contribuito ad aumentare il numero delle potenziali sorgenti di contaminazione, influenzando direttamente la qualità dei suoli e limitandone molte importanti funzioni, inclusa la capacità di rimuovere i contaminanti dall’ambiente attraverso i processi di filtrazione ed assorbimento. Proprio questa capacità, assieme alla resilienza del suolo, cioè alla sua capacità di reagire agli influssi esterni, fanno sì che spesso i danni al suolo vengano evidenziati solo quando sono in stato molto avanzato, a volte molto vicini alla fase di non reversibilità.

Diversamente da altri comparti ambientali, come l’atmosfera e l’idrosfera, i contaminanti che arrivano al suolo tendono ad accumularsi e permanere per lunghi periodi di tempo.

Grazie all’assorbimento gli inquinanti, con meccanismi di tipo meccanico e chimico, possono essere parzialmente sottratti alla soluzione circolante. Diminuisce così la possibilità di lisciviazione ed evaporazione, con azione protettiva anche nei confronti degli altri comparti ambientali (Fig. 1.1).

Tuttavia la capacità autodepurativa del suolo ha un limite oltre il quale i danni divengono irreversibili.

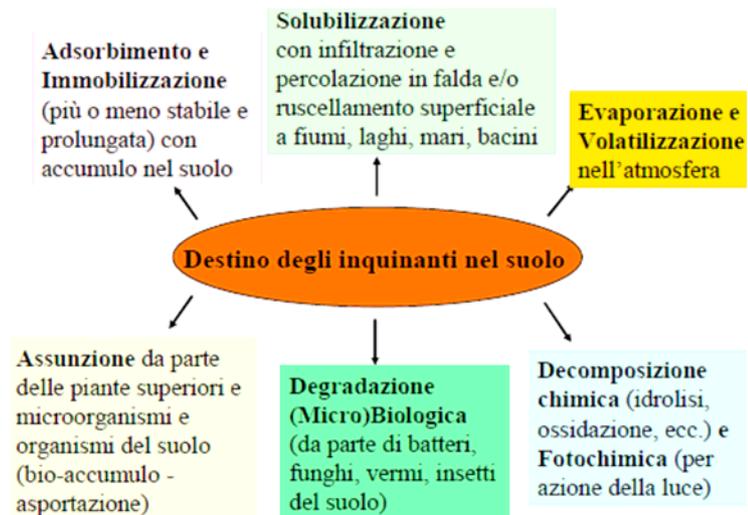


Fig. 1.1 Destino degli inquinanti nel suolo (Senesi 2003)

Quando la capacità meccanica di filtrazione, chimico-fisica di tamponamento e quelle microbiologiche e biochimica di trasformazione sono esaurite, gli inquinanti organici e inorganici possono essere trasferiti dalla matrice suolo alle altre matrici ambientali e contaminare corsi d'acqua, falde acquifere e catene alimentari attraverso la loro assimilazione da parte delle piante e della microfauna (Fig.1.2).

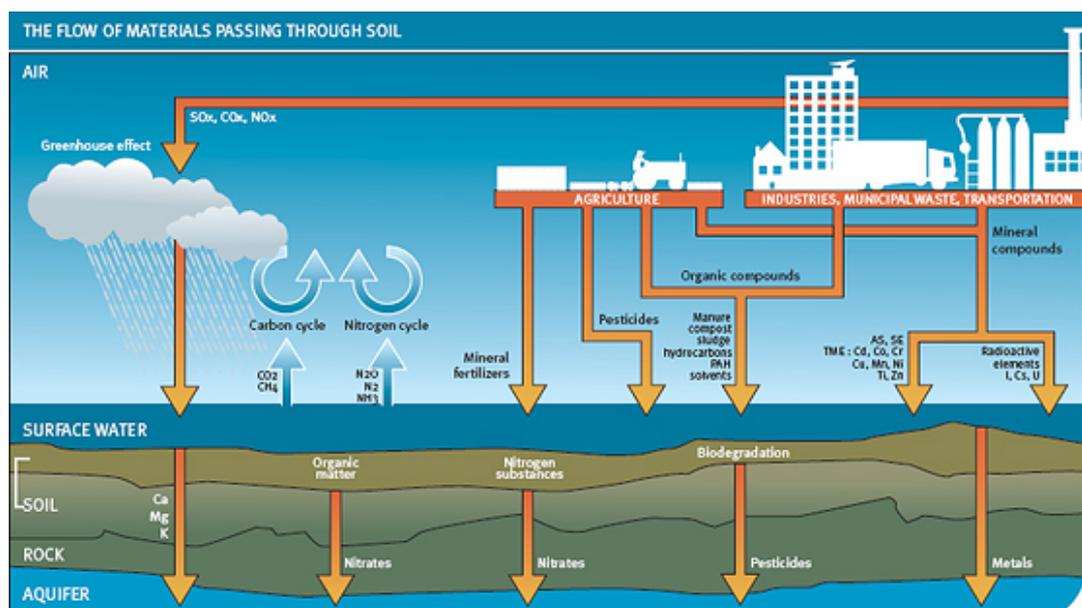


Fig. 1.2 Flusso di materia passante attraverso il suolo

Spesso è operata una distinzione tra contaminazione del suolo derivante da fonti locali o puntiformi e quella derivante da fonti diffuse.

La contaminazione locale o puntiforme in generale è associata alle attività minerarie, industriali e allo smaltimento dei rifiuti (discariche o incenerimento). Gli impianti industriali, sia durante il funzionamento che dopo la chiusura, possono essere una grande fonte di contaminazione locale in conseguenza dello smaltimento di reflui scarsamente depurati, o non depurati affatto, e al deposito di materiali di scarto contenenti prodotti chimici. L'interramento dei rifiuti è un'altra attività potenzialmente inquinante di grande importanza. In media il 65% dei rifiuti urbani generati nell'UE (190 milioni di tonnellate nel 1995) viene tuttora interrato. Nelle discariche vi può essere lisciviazione nel suolo circostante e nel materiale primario del suolo fino alle acque sotterranee e/o di superficie.

L'inquinamento diffuso è in genere associato alla deposizione atmosferica, a alle pratiche agricole e ad inadeguate operazioni di riciclo dei rifiuti e trattamento delle acque reflue.

Le deposizioni atmosferiche, tipiche dell'ambiente urbanizzato sono imputabili principalmente alle emissioni industriali, al riscaldamento domestico, al traffico veicolare e in parte all'agricoltura. La deposizione di sostanze inquinanti trasportate dall'aria rilascia nel suolo contaminanti acidificanti (ad esempio SO<sub>2</sub>, NO<sub>x</sub>), metalli pesanti (ad esempio cadmio, composti di piombo-arsenico, mercurio) e diversi altri composti organici come le diossine e gli idrocarburi policiclici aromatici.

I contaminanti acidificanti riducono progressivamente il potere tampone del suolo, comportando in alcuni casi il superamento del carico critico con conseguente rilascio improvviso e massiccio di alluminio e altri metalli tossici nei sistemi acquatici.

L'acidificazione favorisce la lisciviazione di sostanze nutritive con conseguenti perdita di fertilità del terreno, possibili problemi di eutrofizzazione dell'acqua e presenza eccessiva di nitrati nell'acqua potabile e può danneggiare microrganismi benefici per il suolo, rallentando l'attività biologica.

La deposizione di ammoniaca e di altre sostanze a base di azoto, dovuta alle emissioni dell'agricoltura, del traffico e dell'industria, provoca l'arricchimento indesiderato del suolo e la conseguente diminuzione della biodiversità.

Varie pratiche agricole possono essere considerate fonte di contaminazione diffusa del suolo. I sistemi di produzione agricola in cui non è raggiunto un equilibrio tra input e output in relazione alla disponibilità di suolo e terreno portano a scompensi delle sostanze nutritive presenti nel suolo, che spesso provocano la contaminazione delle acque sotterranee e di superficie.

Un altro problema sono i metalli pesanti (ad esempio cadmio e rame) presenti nei fertilizzanti e nei mangimi animali e i pesticidi, composti tossici rilasciati intenzionalmente nell'ambiente per combattere gli insetti nocivi e le malattie delle piante. Possono accumularsi nel suolo, percolare fino a raggiungere le acque sotterranee ed evaporare nell'aria e dar luogo ad un'ulteriore deposizione nel suolo.

L'utilizzo di acque reflue per l'irrigazione o l'ammendamento con fanghi di depurazione, cioè il prodotto finale del trattamento delle acque reflue, rappresentano un ulteriore motivo di preoccupazione. Questi fanghi, infatti, possono essere contaminati da una serie di inquinanti, come ad esempio i metalli pesanti e i composti organici in tracce scarsamente biodegradabili, con conseguente possibile aumento della concentrazione di questi composti nel suolo.

Si evince da quanto illustrato che molti sono i contaminanti che possono raggiungere il suolo alterandone i naturali equilibri biogeochimici e provocando l'inquinamento indiretto di altri comparti ambientali. Nel presente lavoro di tesi l'attenzione viene rivolta ad una particolare categoria di inquinanti del suolo, *i metalli pesanti*.

I metalli pesanti hanno la caratteristica di non essere soggetti ad alcun processo di decomposizione quale la metabolizzazione microbica e permangono quindi nel suolo fino a che non siano trasportati da qualche meccanismo chimico, fisico o biologico in un altro comparto ambientale. La presenza di metalli, se in concentrazione superiore a determinate soglie, perturba gli equilibri microbiologici del suolo, condizionandone negativamente la fertilità e l'assorbimento radicale da parte dei vegetali. Anche per i metalli pesanti, come

per i composti organici, esiste inoltre il rischio di una discesa verticale attraverso il suolo fino a provocare l'inquinamento delle acque sotterranee. Un altro importante problema legato all'accumulo di metalli pesanti nel suolo e nell'ambiente in generale che ha spinto ad orientare la nostra ricerca su questi elementi è legato al fenomeno del bioaccumulo e della biomagnificazione, cioè l'aumento progressivo della concentrazione dell'inquinante all'interno di un organismo man mano che si sale di livello trofico e quindi lungo la catena alimentare, fino all'uomo.

Purtroppo i flussi dei metalli pesanti nell'ambiente hanno subito un netto incremento dovuto all'attività e seppure sono molte le iniziative rivolte ad una riduzione delle emissioni di questi elementi si prevedono ulteriori rilasci nell'ambiente in futuro (Tab. 1. 1).

	1983	1985	1987	1990	1993	1995	1998	2005	2010	2015
ton / anno										
<b>PIOMBO</b>										
Combustione del carbone	224	279	295	299	303	315	334	383	423	468
Olio di combustione	176	192	198	191	190	197	209	115	126	140
Benzina motore	19849	19609	20505	11265	9101	9301	9613	9571	5626	5826
Smaltimento rifiuti	274	288	354	393	399	399	401	402	400	401
Lavorazione metalli non ferrosi	1351	1717	1518	1348	1392	1394	1397	495	497	500
Lavorazione Acciaio-ferro	355	382	363	329	274	274	273	273	273	272
Cementifici	17	18	19	20	22	22	22	22	22	22
<b>TOTALE</b>	<b>22426</b>	<b>22484</b>	<b>23252</b>	<b>13845</b>	<b>11681</b>	<b>11902</b>	<b>12249</b>	<b>11261</b>	<b>7367</b>	<b>7659</b>
<b>NICKEL</b>										
Combustione del carbone	595	740	783	793	804	835	885	1016	1123	1242
Olio di combustione	2309	2506	2586	2484	2483	2577	2727	3117	3434	3788
Smaltimento rifiuti	91	96	106	114	116	116	117	117	117	117
Lavorazione metalli non ferrosi	449	551	514	480	435	436	437	274	276	277
Lavorazione Acciaio-ferro	20	21	20	18	15	15	15	15	15	15
Cementifici	8,5	9,0	9,3	10,1	10,8	10,8	10,8	10,9	10,9	11,0
<b>TOTALE</b>	<b>3472</b>	<b>3452</b>	<b>3530</b>	<b>3412</b>	<b>3390</b>	<b>3500</b>	<b>3674</b>	<b>4550</b>	<b>4975</b>	<b>5450</b>
<b>RAME</b>										
Combustione del carbone	414	515	545	552	559	581	616	707	781	864
Olio di combustione	481	513	538	553	532	550	578	652	711	777
Smaltimento rifiuti	116	121	135	146	149	149	150	150	149	150
Lavorazione metalli non ferrosi	761	931	877	837	766	768	770	536	539	542
Lavorazione Acciaio-ferro	30	32	30	27	23	23	23	23	23	23
<b>TOTALE</b>	<b>1801</b>	<b>2112</b>	<b>2125</b>	<b>2115</b>	<b>2029</b>	<b>2071</b>	<b>2137</b>	<b>2171</b>	<b>2207</b>	<b>2359</b>
<b>CADMIO</b>										
Combustione del carbone	52	64	68	69	70	73	77	88	98	108
Olio di combustione	15	16	17	16	16	17	18	20	22	24
Benzina motore	2,3	2,4	2,5	2,6	2,6	2,7	2,7	2,9	3,0	3,2
Smaltimento rifiuti	40	42	46	50	51	51	51	51	51	51
Lavorazione metalli non ferrosi	109	132	123	114	104	105	105	59	59	59
Lavorazione Acciaio-ferro	4,5	4,9	4,6	4,2	3,5	3,5	3,5	3,5	3,5	3,5
Cementifici	34	36	37	41	43	43	43	44	44	44
<b>TOTALE</b>	<b>257</b>	<b>297</b>	<b>298</b>	<b>297</b>	<b>290</b>	<b>295</b>	<b>300</b>	<b>268</b>	<b>280</b>	<b>293</b>
<b>VANADIO</b>										
Combustione del carbone	216	268	284	287	291	303	321	368	407	450
Olio di combustione	5563	6142	6381	6309	6075	6322	6715	7736	8566	9493
<b>TOTALE</b>	<b>5779</b>	<b>6410</b>	<b>6665</b>	<b>6596</b>	<b>6366</b>	<b>6625</b>	<b>7036</b>	<b>8104</b>	<b>8973</b>	<b>9943</b>

Tab. 1.1 Emissioni (t/a) passate, attuali e future di elementi in traccia in atmosfera nelle regioni del Mar Mediterraneo (EMEP, 2009).

### 1.3 METALLI PESANTI

Il termine "*metalli pesanti* " viene comunemente utilizzato per raggruppare una serie di elementi, inquinanti o potenzialmente tossici, alcuni dei quali però, in piccole concentrazioni, sono essenziali per la vita degli organismi viventi (micronutrienti come Cu, Mn, Zn essenziali per piante e animali e Co, Cr e Se essenziali per gli animali).

I metalli pesanti in senso stretto sono rappresentati da quegli elementi che hanno una densità superiore ai 5,0 g/cm<sup>3</sup> e peso atomico maggiore di 20. In realtà vengono considerati tali anche alcuni metalli che presentano una densità inferiore e dei non metalli, come As, Mo, B e Se, che hanno simili origine e meccanismi di azione dei metalli pesanti veri e propri, (Adriano D.C., 1986. Alloway B.J 1995, Riffaldi R., 2005) ovvero:

- si comportano in genere come cationi;
- le forme idrate presentano una bassa solubilità;
- hanno una buona attitudine a formare complessi;
- hanno una grande affinità per i solfuri, nei quali tendono a concentrarsi;
- cambiano stato di ossidazione a seconda delle condizioni di pH ed Eh;

I metalli pesanti, con l'eccezione del Fe e dell'Al, si trovano normalmente come elementi in traccia nell'ambiente, in concentrazioni molto basse (0.1% dell'ordine delle parti per milione (ppm) e in alcuni casi parti per miliardo (ppb). In piccole concentrazioni sono essenziali per la vita delle piante, degli animali e dell'uomo, ma superate certe soglie, variabili da organismo ad organismo, possono rivelarsi tossici e in alcuni casi cancerogeni.

Gli elementi in traccia sono così definiti in contrapposizione ai dieci elementi maggiori, O, Si, Al, Fe, Ca, Na, K, Mg, Ti e P che costituiscono il 99% degli elementi contenuti nella crosta terrestre (Alloway B.J, 1995).

Generalmente vengono considerati metalli pesanti l'Ag, il Ba, il Cd, il Co, il Cr, il Mn, il Hg, il Mo, il Ni, il Pb, il Cu, lo Sn, il Tl, il V, lo Zn, alcuni metalloidi, con proprietà simili a quelle dei metalli pesanti, quali l'As, l'Sb, il Bi ed il Se. Tra questi, gli elementi più significativi a livello eco tossico sono: As, Hg, Cd, Co, Cr, Cu, Mn, Mo, Ni, Pb, Sn, Zn e Se (Salomon e Förstner, 1984).

Elemento	ppm (g/ton)						
O	455000	Cl	126	Th	8.1	Tl	0.7000
Si	272000	Cr	122	Sm	7.0	Tm	0.5000
Al	83000	Ni	99	Gd	6.1	I	0.4600
Fe	62000	Rb	78	Er	3.5	In	0.2400
Ca	46600	Zn	76	Yb	3.1	Sb	0.2000
Mg	27640	Cu	68	Hf	2.8	Cd	0.1600
Na	22700	Ce	66	Cs	2.6	Ag	0.0800
K	18400	Nd	40	Br	2.5	Hg	0.0800
Ti	6320	La	35	U	2.3	Se	0.0500
H	1520	Y	31	Sn	2.1	Pd	0.0150
P	1120	Co	29	Eu	2.1	Pt	0.0100
Mn	1060	Sc	25	Be	2.0	Bi	0.0080
F	544	Nb	20	As	1.8	Os	0.0050
Ba	390	N	19	Ta	1.7	Au	0.0040
Sr	384	Ga	19	Ge	1.5	Ir	0.0010
S	340	Li	18	Ho	1.3	Te	0.0010
C	180	Pb	13	Mo	1.2	Re	0.0007
Zr	162	Pr	9.1	W	1.2	Ru	0.0001
V	136	B	9.0	Tb	1.2	Rh	0.0001

Tab.1.2 –Concentrazioni naturali di elementi nella litosfera- In grigio chiaro gli elementi maggiori, in grigio scuro i metalli pesanti e in grigio intermedio gli elementi affini ai metalli pesanti. Dati tratti da: N. N. Greenwood e A. Earnshaw

Nel presente studio i metalli pesanti presi in considerazione possono essere classificati in accordo con la classificazione geochimica di Goldschmidt. Tale classificazione si basa sulle affinità degli elementi per i legami metallici (**elementi siderofili**), per i legami semimetallici tipici dei solfuri (**elementi calcofili**) e quelli caratterizzati dall'affinità per i legami ionici tipici dei silicati e degli ossidi (**elementi litofili**). Gli elementi che hanno bassa affinità per i precedenti legami e pertanto si accumulano nell'atmosfera vengono chiamati **elementi atmofili** (Fig1.3).

La maggior parte dei metalli pesanti cade nella categoria dei calcofili, fornendo una prima generica indicazione circa il loro comportamento chimico.

Classificazione Goldschmidt nella tavola periodica

	1																					18
1	1 H																					2 He
2	3 Li	4 Be												5 B	6 C	7 N	8 O	9 F	10 Ne			
3	11 Na	12 Mg	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13 Al	14 Si	15 P	16 S	17 Cl	18 Ar				
4	19 K	20 Ca	21 Sc	22 Ti	23 V	24 Cr	25 Mn	26 Fe	27 Co	28 Ni	29 Cu	30 Zn	31 Ga	32 Ge	33 As	34 Se	35 Br	36 Kr				
5	37 Rb	38 Sr	39 Y	40 Zr	41 Nb	42 Mo	(43) Tc	44 Ru	45 Rh	46 Pd	47 Ag	48 Cd	49 In	50 Sn	51 Sb	52 Te	53 I	54 Xe				
6	55 Cs	56 Ba	57-71 Lan	72 Hf	73 Ta	74 W	75 Re	76 Os	77 Ir	78 Pt	79 Au	80 Hg	81 Tl	82 Pb	83 Bi	84 Po	85 At	86 Rn				
7	87 Fr	88 Ra	89- 103 Act	(104) Rf	(105) Db	(106) Sg	(107) Bh	(108) Hs	(109) Mt	(110) Ds	(111) Rg	(112) Uub	(113) Uut	(114) Uuq	(115) Uup	(116) Uuh	(117) Uus	(118) Uuo				
Lantanidi			57 La	58 Ce	59 Pr	60 Nd	(61) Pm	62 Sm	63 Eu	64 Gd	65 Tb	66 Dy	67 Ho	68 Er	69 Tm	70 Yb	71 Lu					
Attinidi			89 Ac	90 Th	91 Pa	92 U	(93) Np	(94) Pu	(95) Am	(96) Cm	(97) Bk	(98) Cf	(99) Es	(100) Fm	(101) Md	(102) No	(103) Lr					

Legenda:

Litofilo	Siderofilo	Calcofilo	Atmofilo	Molto raro
----------	------------	-----------	----------	------------

Fig.1.3- Classificazione di Goldschmidt nella tavola periodica.

## 1.4 SORGENTI DI METALLI PESANTI NEI SUOLI

Le possibili sorgenti di contaminazione da metalli pesanti, nell'ambiente in generale e nella pedosfera in particolare, hanno due origini: naturale o antropica. La principale fonte naturale è il substrato geologico, mentre tra le sorgenti d'origine antropica le più rilevanti sono dovute alle attività civili ed industriali (sorgenti di emissione puntiforme o lineare) nonché alle pratiche agricole (sorgenti di emissione diffuse).

### 1.4.1 Sorgenti naturali: il substrato roccioso.

L'origine naturale dei metalli pesanti è da ricercarsi nella degradazione delle rocce che li contengono in piccole quantità e dalle condizioni ambientali in cui la pedogenesi ha avuto luogo.

Circa l'80% delle rocce cristalline è formata da una serie di minerali a bassa densità, per lo più silicati e allumino silicati; all'interno del reticolo cristallino di questi minerali primari possono inserirsi, per sostituzioni isomorfe e vicarianze, alcuni elementi in traccia tra i quali i metalli pesanti.

abbondanza degli elementi in traccia nella litosfera e nel suolo		
	abbondanza mg kg <sup>-1</sup>	
<b>Metalli pesanti</b>	<b>litosfera</b>	<b>suolo</b>
alluminio	82.000	10.000
antimonio	0.2	0.9
argento	0.07	<0.1
arsenico	1.5	5
bario	500	100
berillio	2.6	<10
bismuto	0.048	<1
boro	10	8
cadmio	0.11	<1
cobalto	20	10
cromo	100	<100
ferro	45.000	50.000
litio	20	100
manganese	950	200-3000
mercurio	0.05	0.03
molibdeno	1.5	0.2-5
nichel	80	30-40
piombo	14	2-200
rame	50	5-20
selenio	0.05	0.1-2
stagno	2.2	<1
stronzio	370	200
tallio	0.6	-
titanio	5600	1800-3600
vanadio	160	100-1000
zinco	75	100-300

*Tab.1.3 –Abbondanza degli elementi in traccia nella litosfera e nel suolo. Tratta Istvan Pais J.Benton Jones (2000)*

Affinché la sostituzione possa avvenire gli elementi vicarianti devono avere raggio ionico, carica ed elettronegatività simili. In generale la sostituzione isomorfa avviene quando la differenza tra il raggio dell'elemento maggiore e quello del metallo pesante non supera il 15% e la differenza di carica è inferiore

all'unità. Un esempio di tale vicarianza è quello del Ni che sostituisce il Mg o il Fe nelle olivine e nei pirosseni (Riffardi, 2005).

Generalmente gli elementi di transizione, che si ritrovano nella prima riga della tavola degli elementi, vengono incorporati nei minerali ferromagnesiferi, tipicamente  $\text{Ni}^{2+}$  e  $\text{Co}^{2+}$  sostituiscono il  $\text{Mg}^{2+}$  nelle rocce ultrabasiche e in quelle basiche. Il  $\text{Pb}^{2+}$  sostituisce spesso il  $\text{K}^+$ , il  $\text{Cr}^{3+}$  il  $\text{Fe}^{3+}$  e il  $\text{Cr}^{6+}$  l'  $\text{Al}^{3+}$ , mentre Mo, F, U, e Sn si accumulano nelle miche e in altri minerali accessori tipici dei K graniti (Thorton I., 1983).

L'abbondanza degli elementi in traccia nella litosfera e nel suolo è riportata in tabella 1.3 e 1.4. Le rocce sedimentarie, che da sole costituiscono il 75% delle rocce affioranti costituiscono il principale substrato parentale per la pedogenesi. Esse si formano per litificazione di sedimenti che possono essere costituiti da frammenti di rocce ignee, metamorfiche o sedimentarie, da minerali resistenti all'alterazione, da minerali secondari (es. argille) o per precipitazione chimica (gessi, carbonati).

	Cd	Cr	Cu	Mn	Ni	Pb	Zn
Austria	0,2	20	17	310	20	150	65
Belgio	0,33	90	17	335	33	38	57
Danimarca	0.24	21	11	315	7	16	7
Francia	0,74	29	13	538	35	30	16
Germania	0.52	55	22	806	15	56	83
<b>Italia</b>	<b>0.53</b>	<b>100</b>	<b>51</b>	<b>900</b>	<b>46</b>	<b>21</b>	<b>89</b>
Olanda	1,76	25	19	-	16	60	73
Norvegia	0,95	110	19	-	61	61	60
Portogallo	-		25	328			59
Spagna	1,7	38	14	-	28	35	59
Inghilterra e Galles	0,7	44	16	-	22	49	79
Media Europa Occ.	0,79	53	19,5	570	27	39	68
Usa	0,5	53	25	560	20	20	54
Media Generale	0.3	200	20	850	40	10	50

Tab. 1.4 Contenuto totale medio (mg kg<sup>-1</sup>) di elementi in traccia nei suolo (Angelone e Bini, 1993)

La concentrazione dei metalli pesanti nelle rocce sedimentarie, oltre che dalla composizione mineralogica dei costituenti terrigeni, dipende anche dalla capacità adsorbente del sedimento nonché dalla concentrazione dell'elemento in traccia presente nelle acque in cui i sedimenti si sono depositi o sono successivamente venuti a contatto (L.Gallini, 2000; Salomons W. e Förstner U., 1984). Di solito i limi e le argille tendono ad adsorbire elevate quantità di ioni metallici e metalloidi; ad esempio le argille nere o bituminose, grazie anche all'elevato contenuto di sostanza organica, contengono spesso grandi quantità di Ag, As, Cd,Cu, Pb, Mo, U, V e Zn.

Al contrario rocce sedimentarie come le arenarie, essendo costituite prevalentemente da granuli di quarzo hanno una più bassa probabilità di contenere elementi in traccia.

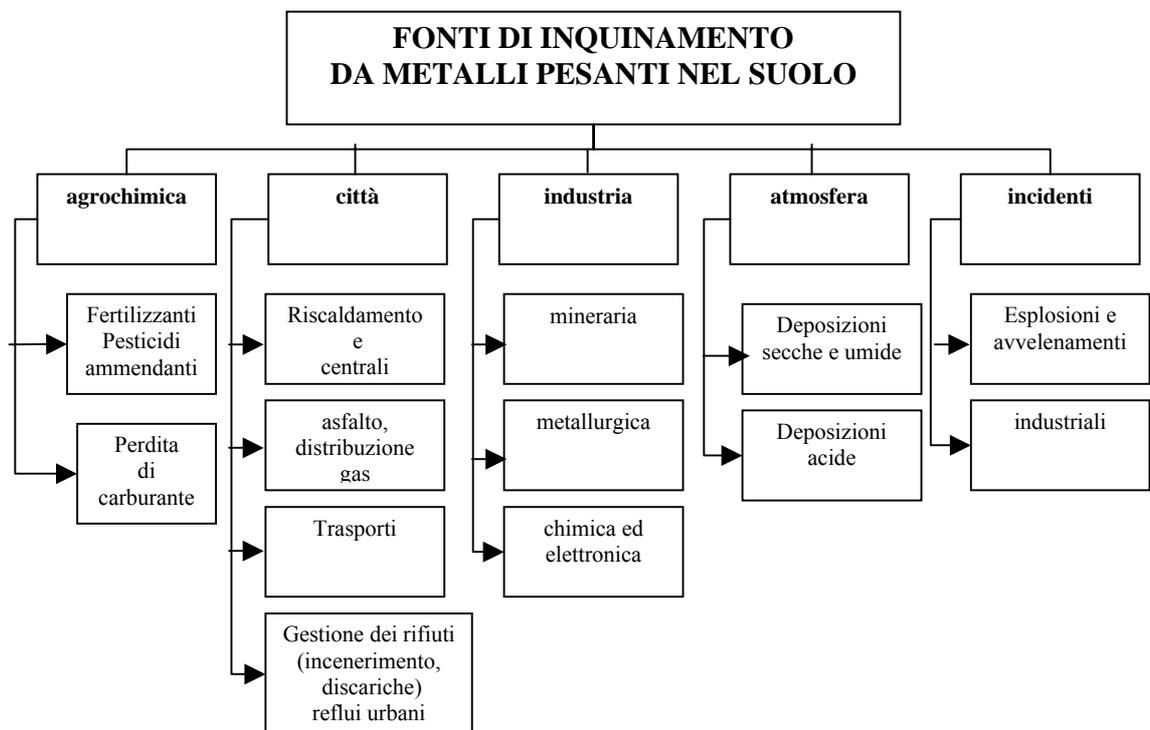
	Rocce ignee			Rocce sedimentarie		
	ultramafiche	mafiche	graniti	calcari	arenarie	argilliti
<b>Cd</b>	0.12	0.13-0.2	0.09-0.2	0.028-0.1	0.05	0.2
<b>Co</b>	110-150	35-50	1	0.1-4	0.3	19-20
<b>Cr</b>	2000-2980	200	4	10-11	35	90-100
<b>Cu</b>	10-42	90-100	10-13	5.5-15	30	39-50
<b>Hg</b>	0.004	0.01-0.008	0.08	0.05-0.16	0.03-0.29	0.18-0.5
<b>Mn</b>	1040-1300	1500-2200	400-500	620-1100	4-60	850
<b>Ni</b>	2000	150	0.5	7-12	2-9	68-70
<b>Pb</b>	0.1-14	3-5	20-24	5.7-7	8-10	20-23
<b>Sn</b>	0.5	1-1.5	3-3.5	0.5-4	0.5	4-6
<b>Zn</b>	50-58	100	45-52	20-25	16-30	100-120

Tab.1.5 - *Concentrazioni tipiche di metalli pesanti nei principali tipi di rocce ( $\mu\text{g g}^{-1}$ ). Tratto da Levinson(1974) and Alloway (1990) come riportato da S.M.Ross (1994)*

#### 1.4.2 Sorgenti antropiche

I flussi di alcuni metalli pesanti, presenti in natura in traccia, hanno subito un netto incremento dovuto all'attività antropica dell'ultimo secolo raggiungendo a volte soglie critiche di tossicità per la flora, la fauna e l'uomo stesso (Alloway, 1990; Adriano, 1992).

Le cause che portano ad un tale incremento sono imputabili principalmente alla ricaduta di inquinanti aerodispersi emessi da varie sorgenti diffuse e puntiformi, quali: industrie chimiche e di trasformazione del petrolio, incenerimento dei rifiuti, impianti di riscaldamento domestico, traffico veicolare ecc.; non meno importanti sono alcune pratiche agricole le quali possono introdurre notevoli quantitativi di metalli pesanti attraverso l'utilizzo di fertilizzanti chimici, fanghi di depurazione, altri ammendanti organici, fitofarmaci (Battaglia *et al.*, 2007) e l'utilizzo di acque con bassi requisiti di qualità.



Molti studi indicano che i metalli pesanti che hanno subito incremento maggiore dovuto all'antropizzazione sono il Cd, il Pb e il Hg. La concentrazione media di cadmio nel suolo è sei volte superiore alla concentrazione media crostale; il piombo e il mercurio eccedono di circa il doppio il valore medio crostale (I.A. Mirsal *et al.*, 2008).

Per quanto riguarda il suolo le fonti più importanti di inquinamento da metalli pesanti possono essere ricondotte a:

1. deposizioni atmosferiche dovute alla circolazione di veicoli a motore e l'utilizzo di combustibili fossili. Metalli come Cu, Fe, Cr and Zn, sono

componenti essenziali di molte leghe metalliche, pneumatici, e marmitte, il Ni è contenuto nelle benzine, il Cd e lo Zn nei pneumatici e dell'olio per motori. Il Mn, come il Pb, sono stati usati per molto tempo come additivi nei carburanti e si ritiene che questa sia stata la principale fonte di emissione di Pb in atmosfera sino agli anni'90. Questi elementi vengono rilasciati negli ambienti urbani, a ridosso delle strade trafficate, come risultato della combustione e della abrasione meccanica dovuta alla normale usura dei veicoli (Carlosena *et al.*, 1998). I metalli aerodispersi sono presenti generalmente nel particolato atmosferico di piccole dimensioni; tipicamente quelli prodotti dai gas di scarico veicolare e dalla combustione di oli si ritrovano nelle particelle di diametro compreso tra 0,01-1  $\mu\text{m}$ , quelli provenienti da polveri metallurgiche e da ceneri di combustione variano da 1-100  $\mu\text{m}$ . Sostanze come Pb e Cd sono generalmente associate alle particelle di diametro  $<1 \mu\text{m}$ , quindi più facilmente aerotrasportate. Pacyna (1987) stima che il tempo di residenza nell'atmosfera di queste sostanze sia di 7 giorni, il tempo necessario a trasportarle a migliaia di chilometri di distanza dal luogo di origine.

Origine	Cd	Cr	Cu	Mn	Ni	Pb	Zn
Centrali elettriche (carbone e nafta)	101	1196	1377	1011	4580	1138	1316
Impianti di riscaldamento	155	1580	2038	1378	7467	1652	1824
Carburanti	31	---	---	92	1830	74300	---
Miniere	1	---	192	275	1640	1090	460
Produzione metalli non ferrosi	2156	---	8471	---	140	28022	54920
Produzione e trasformazione ferro e leghe ferrose	58	15400	1710	10770	340	14660	10250
Incenerimento rifiuti	84	53	260	114	10	804	5880
Fertilizzanti fosfatici	27	---	77	---	77	6	230
Cementifici	15	663	---	---	---	746	---
<b>Totali</b>	<b>2628</b>	<b>18892</b>	<b>14125</b>	<b>13640</b>	<b>15584</b>	<b>122418</b>	<b>74880</b>

Tab. 1.6 *Principali fonti di emissione in atmosfera di metalli pesanti in Europa (tonn/anno) (Levi-Minzi, 1998)*

2. Pratiche agricole quali fertilizzanti, pesticidi e liquami zootecnici. I fertilizzanti fosfatici sono spesso ottenuti dalla lavorazione di rocce fosfatiche che contengono quantità variabili di metalli pesanti. Si ritiene che questa sia la principale fonte antropogenica di Cd riscontrata nei suoli europei (Morselli, 2003; Nriagu, 1980). In generale molte sono le impurità contenute in questi composti chimici e più frequentemente si rinvencono elementi come Cu, Hg, Mn, Pb, As, Sn, V e Zn. Il Co, il Cu e lo Zn sono contenuti, anche in notevoli quantità, nelle deiezioni animali, che, assimilandone soltanto percentuali molto basse, fanno sì che le loro feci e le loro urine ne risultino particolarmente arricchite (Adriano, 1986; Mirsal, 2008). Di particolare interesse e rilevanza è il riutilizzo nell'agricoltura di fanghi ricchi di sostanze organiche e minerali, prodotti dalla depurazione delle acque di scarico urbane (i reflui), la cui principale limitazione d'uso dipende dal loro contenuto in metalli pesanti.

Concentrazioni tipiche di metalli pesanti nei principali ammendanti organici ( $\mu\text{g g}^{-1}$ )				
	Liquami zootecnici	Compost	Fertilizzanti fosfatici	Fertilizzanti azotati
<b>Cr</b>	40-600	1.8-410	66-245	3.2-19
<b>Mn</b>	60-3900	-	40-2000	
<b>Co</b>	1-260	-	1-12	5.4-12
<b>Ni</b>	6-5300	0.9-279	7-38	7-34
<b>Cu</b>	50-8000	13-3580	1-300	
<b>Zn</b>	91-49000	82-5894	50-1450	1-42
<b>Cd</b>	1-3410	0.01-100	0.1-190	0.05-8.5
<b>Hg</b>	0.1-55	0.09-21	0.01-2	0.3-2.9
<b>Pb</b>	2-7000	1.3-2240	4-1000	2-120

Tabella 1.7- *concentrazioni tipiche di metalli pesanti nei principali ammendanti organici ( $\mu\text{g g}^{-1}$ ). Dati mediati dalle seguenti fonti: Alloway (1990), S.M.Ross (1994), Kabata Pendias (2000).*

3. Lo stesso tipo di limitazione nell'utilizzo è dettata per i compost, risultato finale di un processo di trattamento dei rifiuti solidi urbani organici. Questi reflui e compost possono essere particolarmente ricchi di Cr, Cu, Cd e Zn. Rifiuti solidi urbani (incenerimento e discariche). Tra le fonti

d'inquinamento ambientale vanno considerati i possibili rilasci di sostanze tossiche da parte delle discariche costruite prima dell'entrata in vigore del D.P.R. 915/82, le quali non prevedevano un vasto repertorio di accorgimenti strutturali ed operativi indirizzati al "rispetto delle esigenze igienico-sanitarie e ad evitare ogni rischio di inquinamento dell'aria, dell'acqua, del suolo e del sottosuolo". L'interramento dei rifiuti è dunque una fonte puntuale di inquinamento del suolo spesso associata a rilascio di metalli pesanti quali Zn, Cd, Ni e Pb (batterie esauste). L'incenerimento dei rifiuti, essendo un processo che coinvolge combustioni ad elevate temperature contribuisce alla emissione di polveri e metalli tra i quali i più frequentemente riscontrati sono Zn, Pb, Cd e Hg. Per ogni tonnellata di rifiuti immessi, si ha l'emissione di circa 6000 metri cubi di fumi.

Confronto tra i valori delle emissioni dei diversi trattamenti termici dei rifiuti (tra parentesi la specifica tipologia di impianto) Dati in mg/Nm <sup>3</sup> (diossine in ng/Nm <sup>3</sup> )				
Inquinante	Gassificazione (Thermoselect/ Kawasaki)	Pirolisi + vetrificazione (Mitsui R21, Siemens)	Incenerimento: migliore tecnologia disponibile	Incenerimento: Silla 2
Polveri totali	0,2	<0,05	<1 o 1-5	0,14
TOC	2	<1	<2	n.d.
HCl	<0,2	<0,5	1-8	5,8
HF	<0,1	<0,05	<1	n.d.
SOx	<1	<0,7	<5	2,2
NOx	<10	n.d.	120-180	138,7
CO	<3	<2,3	5-30	8,2
Cd e Tl	<0,002	<0,002	<0,001	0,0003 (Cd)
Hg	0,007	0,006	<0,001	0,001
Metalli pesanti	<0,04	<0,05	<0,05	n.d.
Diossine (PCDD/PCDF)	<0,02	<0,005	<0,05	0,0147
Nm <sup>3</sup> fumi su t di rifiuto	3 130	3 470	3 950-4 800	n.d.

Tab. 1.8 Valori delle emissioni di diversi trattamenti termici dei rifiuti (mg/Nm<sup>3</sup>)

4. Attività industriali che coinvolgono combustioni ad alte temperature come le centrali elettriche a carbone o ad oli combustibili, raffinerie e attività industriali legate alla trasformazione del ferro. Tra i metalli pesanti liberati i più volatili risultano essere Hg, Cd, Zn e Pb. Le industrie metallurgiche e siderurgiche possono contribuire all'inquinamento del suolo mediante:
- emissione di aerosol e fumi, che, trasportati dai venti, possono depositarsi sul suolo o sulla vegetazione, anche a grandi distanze dalla fonte di emissione;
  - produzione di acque di scarico contaminate;
  - creazione di aree di deposito dei rifiuti, dove i metalli, in seguito a processi di corrosione e lisciviazione, possono trasferirsi negli orizzonti profondi dei suoli.

Un gran numero di elementi in traccia è utilizzato per la fabbricazione di semiconduttori, cavi ed altre componenti dei sistemi elettrici: Cu, Zn, Au, Ag, Pb, Sn, Cr, Se, Co, Mo, Hg, As. Essi possono causare inquinamento, quando vengono in contatto con il suolo.

5. attività estrattive. Le attività estrattive e minerarie generano un inquinamento di tipo puntiforme. I metalli pesanti dipendono dalla tipologia di attività considerata. L'inquinamento da elementi in traccia derivanti da attività estrattive di metalli riguarda soprattutto le aree dove tali attività erano molto praticate nei secoli scorsi, quando le tecniche di estrazione erano poco efficienti ed i residui contenevano quantità relativamente alte di elementi in traccia.

Secondo i dati raccolti dalla Agenzia Europea per la protezione dell'Ambiente (EEA) l'attività industriale, la gestione dei rifiuti e il traffico veicolare, sono, nell'ordine le principali fonti di emissione di inquinanti in Europa, come si può osservare in figura 1.4.

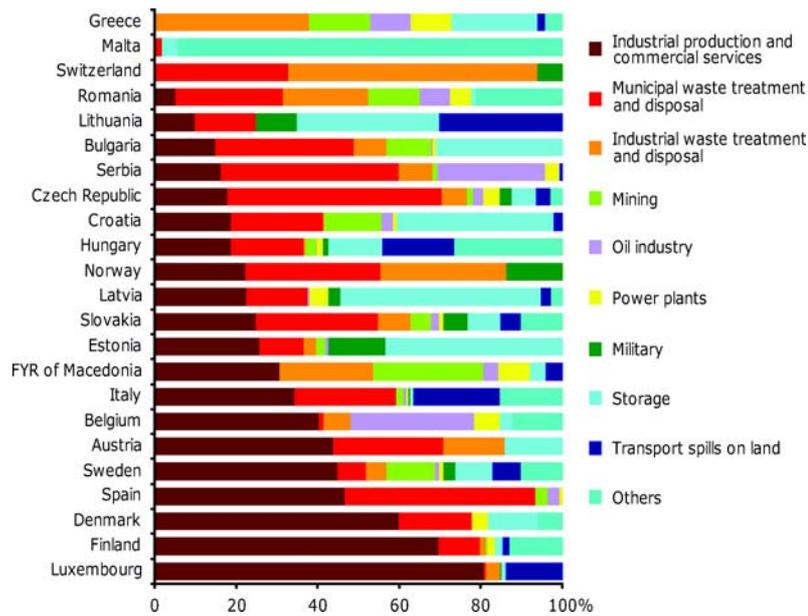


Fig. 1.4 Ripartizione delle attività che causano contaminazione locale dei suoli (EEA 2006).

Tra gli inquinanti i metalli pesanti sono tra i principali responsabili della contaminazione del suolo e delle acque (Fig. 1.5).

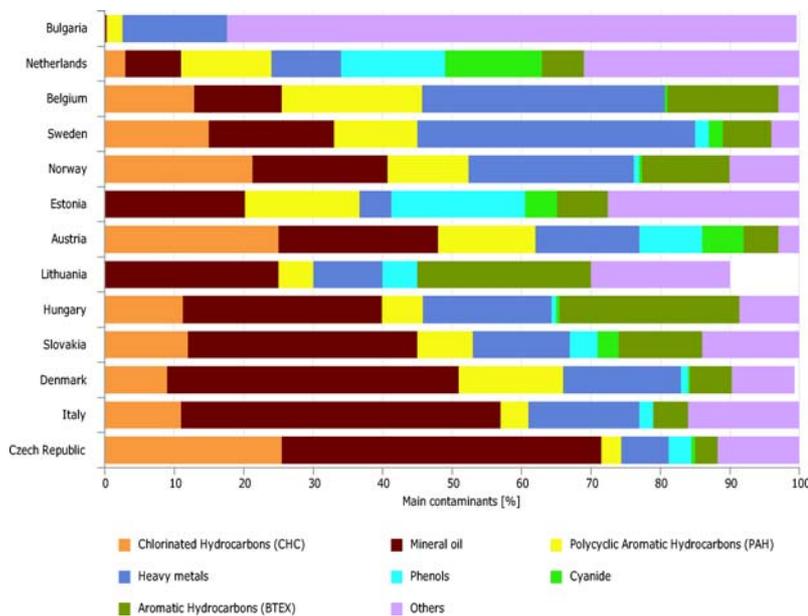


Fig. 1.5 Principali contaminanti dei suolo e delle acque in Europa (EEA2006)

Nel territorio italiano la stima al 2003 della regione Piemonte riporta che il 46% delle contaminazioni è dovuta ad oli minerali, il 16% a metalli pesanti, l'11% da

CHC, il 4% da idrocarburi policiclici e la restante porzione da inquinanti di altra natura. (dati EEA).

## **1.5 LA PEDOGENESI E LA TRASLOCAZIONE DEI METALLI PESANTI NEL SUOLO**

La pedogenesi (dal greco πέδον, «suolo» e γένεσις, «nascita») è l'insieme di processi fisici, chimici e biologici che portano alla formazione di un suolo, nel corso del tempo, a partire dalla alterazione del materiale litologico originario (roccia madre).

I fattori pedogenetici che maggiormente influenzano il destino dei metalli pesanti nel suolo sono quelli che influiscono su:

- il rilascio di metalli in seguito all'alterazione chimica dei minerali originariamente componenti il substrato parentale;
- il pH e il potenziale redox
- la traslocazione e l'accumulo dei costituenti del suolo che hanno elevate capacità di adsorbire ioni metallici, come le argille, gli ossidi e gli idrati e la sostanza organica.

Le attività umane che possono alterare tali proprietà del suolo sono numerose.

Tra le più rilevanti rientrano le emissioni in atmosfera di sostanze, come ad esempio l'anidride solforosa (SO<sub>2</sub>) prodotta durante la combustione del carbone e del petrolio, che acidificano le piogge e provocano di conseguenza, l'abbassamento del pH del suolo. I valori del pH del suolo possono subire variazioni anche a causa di pratiche agricole come la calcitazione, che ne provoca l'aumento, o l'uso di fertilizzanti. Anche il potenziale redox può mutare a seguito dell'intervento antropico, per via del drenaggio di suoli sommersi o a causa dell'irrigazione praticata in quelli aridi al fine di un loro possibile impiego agricolo. Il contenuto in sostanza organica può essere incrementato dal riciclo dei residui dei raccolti e dall'aggiunta di concime biologico, mentre un inappropriato riciclo della sostanza organica, in pratiche agricole intensive e depauperanti, può causarne un deficit (L.Gallini, 2000).

La capacità di scambio cationico viene indirettamente alterata dalle attività che modificano il pH, il contenuto in sostanza organica e la salinità della soluzione circolante; quest'ultima, ad esempio, è provocata dall'uso di acque irrigue salmastre, tipico delle aree costiere dove le riserve idriche sotterranee sono sovra sfruttate. La salinizzazione del suolo può causare l'alterazione degli equilibri di scambio ionico (Sequi P., 1989) a favore della solubilizzazione dei metalli pesanti.

Le sostanze che si formano in seguito all'alterazione chimica dei minerali originariamente componenti la roccia, possono venire allontanati dall'acqua circolante nel suolo oppure entrare in contatto fra di loro o con altre componenti del sistema formando nuovi composti. Le sostanze così formatesi sono, sostanzialmente, i minerali argillosi, gli ossidi / idrossidi di ferro e alluminio e gli allofani. Analogò è il destino dei i metalli pesanti nel suolo; una volta raggiunta la soluzione circolante essi possono essere veicolati verso altri comparti ambientali od essere adsorbiti nei reticoli cristallini dei minerali di neoformazione.

Il contenuto di metalli pesanti nel suolo rispecchia quello della roccia madre nei suoli dei climi temperati; tale relazione viene a mancare nei suoli di aree tropicali o in suoli evoluti nei quali l'intensa attività pedogenetica determina la mobilizzazione nel tempo degli ioni metallici e la formazione di minerali secondari (Riffaldi R., 2005).

Minerali	Metalli pesanti co-precipitati
Ossidi di Fe	V, Mn, Ni, Cu, Zn, Mo
Ossidi di Mn	Fe, Co, Ni, Zn, Pb
Carbonati di Ca	V, Mn, Fe, Co, Cd
Illiti	V, Ni, Co, Cu, Cr, Zn, Pb
Smectiti	T, V, Cr, Mn, Fe, Co, Cu, Ni, Zn, Pb
Vermiculiti	Ti, Mn, Fe

*Tab. 1.9 Metalli pesanti co-precipitati durante la formazione di minerali pedogenetici secondari (I.Thorton, 1983)*

Semplificando la geochimica degli elementi nel suolo possiamo affermare che gli elementi aventi un elevato rapporto tra carica e raggio ionico, aventi in altri termini un "*potenziale ionico*" superiore a 3, come  $\text{Fe}^{+3}$ ,  $\text{Al}^{+3}$ ,  $\text{Mn}^{+4}$ ,  $\text{Cr}^{+3}$  precipitano in forma di idrossidi ed ossidi insolubili. I metalli in traccia ad elevato potenziale ionico come Co, Ni, Cu, Zn, As, Se, possono vicariare con  $\text{Fe}^{+3}$ ,  $\text{Al}^{+3}$ , e  $\text{Mn}^{+4}$  nei relativi minerali. I metalli in traccia aventi basso potenziale ionico come Pb e Cd, simili al  $\text{Ca}^{2+}$  ed al  $\text{K}^{+}$ , hanno un raggio ionico troppo elevato per poter essere ospitati nel reticolo cristallino degli ossidi ed idrossidi di Fe, Al e Mn, ma possono essere adsorbiti in forma scambiabile negli interstrati di Smectiti, Vermiculiti e Illiti.

Gli elementi più facilmente lisciviati e con i tempi di residenza nel suolo minori sono quelli a basso potenziale ionico ( $\leq 3$ ) come  $\text{K}^{+}$ ,  $\text{Na}^{+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  e altri simili quali gli elementi delle terre rare (Violante P., 2005).

## **1.6 LA BIODISPONIBILITÀ DEI METALLI PESANTI**

La comprensione dei meccanismi che legano qualità del suolo e salute, passa attraverso l'identificazione dei processi di biodisponibilità che regolano il trasferimento delle sostanze dal suolo all'uomo attraverso la catena alimentare e altri percorsi di esposizione (Petruzzelli, 2008). Con il termine biodisponibilità si identifica generalmente quella porzione di inquinante che è o può essere resa disponibile per l'assorbimento da parte degli organismi viventi, animali e vegetali (bioaccumulazione).

Nel suolo, la biodisponibilità è la risultante di una serie di complessi processi di trasferimento di massa e di assorbimento che sono determinati dalle proprietà del contaminante, dalle caratteristiche del suolo e dalla tipologia di processi fisico-chimici e biologici che in esso intercorrono nonché dalla biologia degli organismi interessati. E' noto infatti che nei suoli una parte di contaminanti può essere immobilizzata attraverso trasformazioni fisico-chimiche, tendendo ad accumularli trasformandoli in composti stabili non direttamente assorbibili da parte degli organismi viventi.

All'interno della quantità totale del contaminante nel suolo, si distinguono:

- una frazione sequestrata, complessata da ligandi organici (sostanze umiche, come acidi umici, fulvici, sostanza organica solubile in acqua ed umina) o inorganici presenti nella soluzione circolante o nel suolo stesso;
- una frazione legata a carbonati, argille, fosfati, solfati, ossidi ed idrossidi;
- una frazione residua, stabile, a bassa solubilità, costituita da ioni nei reticoli cristallini dei minerali primari.

La frazione residua può essere considerata non biodisponibile, mentre sia nella frazione sequestrata che in quella scambiabile si possono individuare:

- una frazione a desorbimento lento, cioè potenzialmente mobilizzabile e biodisponibile al variare delle condizioni di equilibrio tra suolo e soluzione circolante;
- una frazione a desorbimento rapido, immediatamente solubile, cioè realmente disponibile.

In molti paesi europei la legislazione vigente per valutare la contaminazione del suolo e il rischio per gli esseri viventi si basa sulla determinazione del contenuto totale (o pseudo totale) degli inquinanti del suolo. Questo è vero anche in Italia, come verrà meglio illustrato nel Capitolo 2 ed è questo il motivo per cui il lavoro di tesi è stato inizialmente incentrato sulla valutazione del contenuto pseudo-totale di metalli pesanti nel suolo o non sulla valutazione dei quantitativi realmente biodisponibili.

Rispetto al contenuto totale di un contaminante nel suolo, la frazione biodisponibile rappresenta la massima quantità cui un organismo del suolo può essere esposto. L'esposizione, intesa in senso tossicologico, non implica necessariamente l'assorbimento (o l'ingestione), la degradazione metabolica e l'assimilazione ed, eventualmente, l'effetto tossico.

Una delle principali difficoltà nell'applicazione pratica del concetto di biodisponibilità in campo ambientale, deriva dalla mancanza di un consenso univoco su quali metodologie impiegare per la sua misura. L'impiego combinato di più metodi chimici, biologici, tossicologici, ognuno dei quali fornisce un contributo alla conoscenza dei processi di biodisponibilità sembra offrire una

soluzione di rilevante interesse soprattutto se associato una approfondita conoscenza delle caratteristiche specifiche del suolo in esame (Petruzzelli, 2008). Allo stato attuale si può affermare che un metodo universalmente migliore non ci sia, ma dipende dal tipo di suolo che si sta analizzando, dal suo utilizzo (residenziale, agricolo ecc.) e dal tipo di organismi viventi a cui si fa riferimento. Un tentativo di armonizzazione delle metodiche utilizzabili nello studio della biodisponibilità di alcuni contaminanti (metalli, metalloidi, contaminanti organici e complessi organo-metallici) è stato portato avanti dalla stesura di un protocollo internazionale denominato ISO17402:2008 *Soil quality - Requirements and guidance for the selection and application of method for the assesment of bioavailability of contaminants in soils and soils materials*.

Secondo questo standard, di seguito denominato ISO17402, la biodisponibilità può essere valutata attraverso due vie tra loro complementari:

1. metodi chimici atti a determinare quella frazione di uno specifico contaminante disponibile per uno specifico recettore biotico e la sua mobilità nel suolo.
2. metodi biologici o eco tossicologici attraverso i quali l'organismo vivente oggetto di studio viene sottoposto ad un suolo contaminato da determinate sostanze e se ne valutano gli effetti. (Harmsen, 2007)

Lo standard ISO17402 elenca una serie di metodi chimici utilizzabili per la valutazione della biodisponibilità date le attuali conoscenze. Questi metodi sono stati selezionati dal Comitato tecnico scientifico come adeguati, in quanto è stata dimostrata una correlazione tra quanto misurato e l'effettivo accumulo o effetto sugli organismi viventi.

Gli scienziati del suolo e i geochimici generalmente preferiscono i metodi chimici in quanto sono più veloci, meno costosi e sufficientemente precisi per validare le ipotesi da verificare.

Molte sono le tecniche di misura approvate dallo standard ISO17402 e vengono illustrate in tabella 1.10

Come si può osservare i metodi chimici vengono distinti sulla base del percorso seguito dall'inquinante (ingestione, assorbimento vegetale, *leaching*, biodegradazione) e sul tipo di approccio metodologico approntato in fase sperimentale.

La scelta dell'agente estraente dipende dall'obiettivo specifico che ci si pone nell'indagine: valutare un singolo metallo, un gruppo di metalli o la composizione totale del substrato (Peijnenburg, 2007).

Gli estraenti si dividono in diversi gruppi a seconda degli effetti chimici aspettati in termini di efficienza estraente di una specifica frazione di metalli.

Comunemente si distinguono estraenti:

- deboli: come acqua, soluzioni saline acquose come Cloruro di calcio ( $\text{CaCl}_2$ ), nitrato di calcio ( $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ )  $\text{NH}_4\text{Ac}$ , sali di magnesio, Cloruro di Bario ( $\text{BaCl}_2$ ):
- estraenti riducenti: sodio ascorbato, sodio ditionitio  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$  ecc.;
- acidi deboli: come soluzioni diluite di acido citrico o acetico
- agenti chelanti (forti complessanti): EDTA, DTPA, NTA
- combinazioni sale acido: come ammonio ossalato-acido ossalico, sodio acetato-acido acetico
- acidi forti diluiti:  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{HCl}$ ,  $\text{HCl}+\text{H}_2\text{SO}_4$
- acidi forti concentrati:  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{HCl}$ ,  $\text{HCl}+\text{HF}$ , Aqua regia

Solitamente negli studi per simulare l'assorbimento di metalli pesanti nelle piante, valutare la fertilità del suolo o la possibilità di fitorimediazione, si utilizzano soluzioni diluite di  $\text{CaCl}_2$  o  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  in quanto numerosi studi hanno dimostrato che questi estraenti imitano meglio di altri i processi di assorbimento suolo-pianta.

EDTA, DTPA e acido citrico sono invece impiegati quando l'interesse è rivolto a quei processi chimico-fisici che regolano la mobilità e solubilità dei metalli pesanti nel suolo.

Il DTPA è particolarmente efficiente su suoli molto calcarei.

Combinazioni sale-acido sono invece preferibili per differenziare la natura litogenica o antropogenica dei metalli nel suolo (Quevauviller, 1998).

Gli estraenti possono anche essere classificati dal punto di vista delle specie metalliche che si intendono estrarre. Ad esempio le forme ioniche dei metalli interagiscono con la matrice del suolo attraverso scambi ionici, assorbimenti e desorbimenti nel complesso di scambio, complessazioni, precipitazioni, co-precipitazioni e formazione di composti organo metallici. La speciazione dei metalli può essere “funzionalmente” definita ad esempio come frazione disponibile per le piante, oppure in forma mobile o scambiabile, oppure definita da un punto di vista operativo attraverso il tipo di estraente utilizzato.

In alcuni studi di *risk assesment*, termini come pseudo-totale o frazione inattiva o frazione mobile o mobilizzabile sono usati per esprimere la potenziale o reale biodisponibilità di metalli pesanti nel suolo (Goupta, 1996). Altri autori raggruppano le specie metalliche estraibili in “ioni metallici idrati liberi”, complessi metallici, moderatamente stabili e complessi metallici molto stabili.

Non abbiamo ancora una completa concordanza di definizioni fra i diversi autori e tra l'altro anche l'interpretazione dei risultati è ancora in via di sviluppo. Ad esempio i progressi nelle strumentazioni analitiche negli ultimi decenni hanno modificato enormemente la scelta degli estraenti. Essendo aumentate le capacità di lettura strumentali anche a concentrazioni molto basse (ppm e ppb) si sono nel tempo affermate estraenti deboli o diluiti come soluzioni 0.01M  $\text{CaCl}_2$  o 0.01M di  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ .

Rimangono inalterati i due principali approcci attraverso i quali vengono studiate le aliquote di metalli pesanti nel suolo ovvero estrazioni singole ed estrazioni sequenziali.

Le prime riguardano principalmente gli studiosi del suolo e sono più rapide ed economiche, le seconde sono tipiche dei geochimici un tempo applicate ai sedimenti ora anche al suolo stesso.

La maggior parte degli autori si trova comunque d'accordo nell'affermare che buone indicazioni sulla fitodisponibilità di metalli nel suolo, lo si ottenga utilizzando soluzioni diluite 0.01M di  $\text{CaCl}_2$  come estraente.

Approccio	Risultati simulati	Percorso verso gli organismi	metodo	Calibrato su		Raccomandato	Limitazioni
				Contaminante	Target		
Soluzioni neutre	Contenuto nell'acqua dei pori	Contatto diretto con l'acqua	Soluzioni neutre tipo NaNO <sub>3</sub> KNO <sub>3</sub> NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub> CaCl <sub>2</sub>	Metalli pesanti	Organismi del suolo Assorbimento piante	+	NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub> Può ridurre il pH in suoli poco tamponati CaCl <sub>2</sub> può ridurre la DOC soprattutto se contengono poco Ca <sup>2+</sup> Composti poco solubili Dipendenza dalla concentrazione nel suolo
			Estrazione della pore water				
		trasporto	Leaching test	Organici e inorganici	Acqua di falda	+	Composti poco solubili
Separazioni e per diffusione	Concentrazione dei metalli liberi	uptake	DMG DGT	inorganici	Organismi del suolo Assorbimento piante	+	Speciali apparecchiature
Estrazioni acide	Contenuto potenzialmente solubile in acqua	uptake	Estraenti acidi (HNO <sub>3</sub> )	Metalli pesanti	Assorbimento piante note le caratteristiche del suolo	+	
		trasporto	Leaching test	inorganici	Acqua di falda	+	
Agenti complessanti	Contenuto potenzialmente solubile in acqua	Uptake, trasporto	EDTA DTPA	Metalli pesanti	Acqua di falda e uptake delle piante	-	
Adsorbimento mediante adsorbitori competitivi	Contenuto assorbibile all'equilibrio con la pore water	Contatto diretto con l'acqua dei pori	Adsorbimento su fase solida	PAH	Organismi degradatori	+	
	Contenuto nella acqua dei pori		Contatto con l'acqua dei pori	PAH PCB OCP	invertebrati	+	
Aumento di solubilità	Contenuto assorbibile all'equilibrio con la pore water	Contatto diretto con l'acqua dei pori	Estrazioni moderate con soluzioni acqua/solvente	PAH	Organismi degradatori	-	
Ossidazione parziale della sostanza organica	Debolmente legato al suolo	Facilmente utilizzabile dai microorganismi	Ossidazione con persulfate	PAH	Organismi degradatori	+	

- non raccomandato + buoni risultati Tabella adattata da iso17402:2008

Tab. 1.10 Tecniche di misura della biodisponibilità approvate dallo standard ISO17402

## **1.7 RUOLO DEI METALLI PESANTI NELLA QUALITÀ DELL'AMBIENTE E NELLA SALUTE UMANA**

I metalli pesanti hanno la caratteristica di non essere degradati o distrutti durante i normali cicli biogeochimici pertanto tendono ad accumularsi nell'ambiente. I percorsi attraverso i quali i metalli pesanti potenzialmente tossici rilasciati nell'ambiente da sorgenti naturali e da attività antropiche possono essere accessibili agli organismi viventi, sono principalmente tre: respirazione, assunzione tramite acqua e assunzione tramite l'ingestione di cibo. Raramente possono essere assorbiti attraverso la pelle. Alcuni di essi sono micronutrienti, ovvero componenti essenziali per la vita animale e vegetale; concentrazioni più elevate rispetto alla soglia ottimale possono portare ad accumuli e, quindi, a sintomi di tossicità. L'aumento della loro concentrazione in un organismo biologico confrontata alla concentrazione degli stessi nell'ambiente viene definita bioaccumulazione; si presentano fenomeni di accumulo quando i residui si accumulano negli esseri viventi (microrganismi del suolo, piante arboree ed erbacee, esseri viventi animali, uomo compreso) ogni volta che sono assimilati ed immagazzinati più velocemente di quanto siano metabolizzati o espulsi.

La tossicità e la pericolosità dei metalli pesanti non è semplicemente legata alla loro presenza nell'ambiente ed al loro possibile contatto con gli organismi viventi, ma soprattutto alla forma chimica in cui essi sono presenti quando vengono a trovarsi in queste situazioni. Allo stato elementare nessun metallo è in grado di penetrare nelle cellule; la forma chimica più generalmente diffusibile è quella ionica o di composti organometallici; un composto solubile in genere, è più disponibile di uno poco solubile o insolubile. Le forme cationiche sono potenzialmente più pericolose dal punto vista ambientale sia per la loro maggiore possibilità di diffusione nell'ambiente, che per la maggiore capacità di essere assimilate dagli organismi viventi. I gruppi cationici presentano alta affinità per lo zolfo nel gruppo -SH degli enzimi cellulari, e in generale delle proteine, presenti in alcune reazioni metaboliche fondamentali nel corpo umano.

L'azione neurotossica e la capacità di ridurre il quoziente intellettivo è stata riconosciuta a Hg, Pb e Cd, ma potrebbe essere causata anche dall'esposizione cronica a basse dosi a tutti quegli elementi calcofili che, come Pb, Cd, Cu, Zn, Ni, Co, As, Bi, Sb e Hg, hanno un'elevata tendenza a formare complessi organometallici stabili con i gruppi fosforici dei fosfolipidi di cui sono ricche le cellule nervose. Il Cr, Be, As, V,

Cu, Ni, sono genotossici, causano cioè mutazioni nel DNA che favoriscono l'insorgenza di tumori e cancro. Il Pb e Cd sono anch'essi cancerogeni; questi elementi aumentano l'incidenza di tumori e cancri indirettamente, in quanto diminuiscono l'efficienza con cui il sistema immunitario ripara le ingiurie chimiche registrate dal DNA.

Gli elementi presi in esame nel lavoro di tesi sono quelli che maggiormente vengono emessi in atmosfera da diverse fonti antropiche e vengono qui di seguito caratterizzati per caratteristiche e pericolosità.

**Argento (Ag)** - L'argento è un elemento raro la cui abbondanza è dell'ordine dello 0.1 ppm nella litosfera e 0.3 ppm nel suolo.

L'argento trova principalmente impiego come metallo prezioso ed i suoi alogenuri, bromuro e cloruro d'argento sono impiegati in fotografia; lo ioduro d'argento è usato come "germe cristallino" per seminare le nubi per provocare la pioggia. Per la sua malleabilità e la sua scarsa tossicità si usa in lega con altri metalli in odontoiatria e per la sua elevata conduttività in manufatti elettrici ed elettronici, per la produzione di batterie a lunga durata argento-zinco e argento-cadmio. In atmosfera l'Ag si ritrova in forma solfato di argento

( $\text{Ag}_2\text{SO}_4$ ), carbonato di argento ( $\text{Ag}_2\text{CO}_3$ ) e argento metallico. Nel suolo viene generalmente immobilizzato attraverso la precipitazione come sale insolubile, attraverso meccanismi di complessazione o di assorbimento ad opera della sostanza organica, delle argille e degli ossidi di ferro e manganese (Smith & Carson, 1977). L'argento può essere lisciviato dal suolo alle falde acquifere; la lisciviazione aumenta con la diminuzione del pH e l'aumento del drenaggio (ATSDR, 1990).

Attualmente la forma ionica dell'argento non risulta tossica, ma alcuni composti dell'argento possono risultare anche mortali. Ad esempio i sali d'argento solubili, soprattutto l' $\text{AgNO}_3$ , sono mortali in concentrazioni fino a 2g. Per quanto riguarda l'uomo sono stati rilevati accumuli nel sangue ed anomalie cardiache.

**Antimonio (Sb)** - L'antimonio è un metalloide poco abbondante nella crosta terrestre, nei suoli superficiali si trova generalmente in concentrazioni comprese fra 0,05 e 4,0 mg  $\text{kg}^{-1}$  con un valore medio crostale che si aggira sui 0.2 mg  $\text{kg}^{-1}$ ; le forme minerali più comuni sono la stibnite ( $\text{Sb}_2\text{S}_3$ ) e la ullmanite ( $\text{NiSbS}$ ). Per l'uomo e gli animali risulta

più tossico in forma pentavalente che non in quella trivalente. L'antimonio trova sempre maggiore uso nell'industria dei semiconduttori nella produzione di diodi e sensori infrarossi. Il più importante composto dell'antimonio(III) è il suo triossido ( $\text{Sb}_2\text{O}_3$ ), usato principalmente nella produzione di sostanze ignifughe e ritardanti di fiamma che trovano impiego nei settori più disparati. Il solfuro di antimonio(III) ( $\text{Sb}_2\text{S}_3$ ) è presente nei fiammiferi. L'antimonio e molti dei suoi composti sono considerati tossici. Clinicamente, l'avvelenamento da antimonio è molto simile a quello da arsenico. A piccole dosi provoca mal di testa, confusione e depressione; a dosi più alte provoca attacchi di vomito violenti e frequenti ed è un sospetto agente cancerogeno.

**Arsenico (As)** - L'arsenico è un metalloide la cui abbondanza crostale si aggira attorno ai  $1.5 \text{ mg kg}^{-1}$  mentre nel suolo è variamente distribuito ( $0.1\text{-}48 \text{ mg kg}^{-1}$ ) con valori medi che si attestano tra i  $3.6$  e gli  $8.8 \text{ mg kg}^{-1}$ . La maggior parte del arsenico si presenta combinato allo zolfo in minerali quali arsenopirite ( $\text{AsFeS}$ ), realgar, orpimento ed enargite.

Malgrado la relativa notorietà come veleno mortale, l'arsenico è un oligoelemento essenziale per alcuni animali e forse persino per gli esseri umani. L'As si comporta nei suoi composti come un non metallo; i suoi stati di ossidazione più importanti sono  $-3$ ,  $+3$  e  $+5$ ; esistono due ossidi stabili l'ossido di tetraarsenico estremamente velenoso e il pentossido di As molto solubile in acqua che forma l'acido arsenico. In ambiente ossidante l'arsenico si trasforma in arseniato ( $\text{AsO}_4^{3-}$ ), comportandosi nel suolo come i fosfati, fissato principalmente ad ossidi e quindi in minima parte disponibile per i vegetali. E' da tempo accreditata la ritenzione di fosfati ed arseniati in forma insolubile, formando composti cristallini con ossidi di ferro, alluminio, altri cationi e con minerali argillosi. Nel passato l'utilizzo agricolo di composti arsenicali ha portato in alcuni casi, oltre che ad avvelenamento umano e degli animali, a contaminazione ambientale. L'arsenico forma una vastissima classe di composti metallo organici che, nel passato, hanno avuto grande importanza in farmacologia. L'arsenico può causare avvelenamento acuto o cronico. Un'esposizione molto alta ad arsenico inorganico può causare sterilità ed false gestazioni nelle donne e può causare disturbi alla pelle, bassa resistenza alle infezioni, disturbi a cuore e danni al cervello sia negli uomini che nelle donne e può danneggiare il DNA. L'inquinamento industriale può incrementare i livelli di arsenico nell'ambiente (contaminazioni da centrali termoelettriche a carbone con alti contenuti di

As); emissioni di arsenico da fonderie di metalli sono state segnalate sia in USA che in Svezia, con il rilascio atmosferico giornaliero in quest'ultimo caso di 10 t di As.

**Bario (Ba)** - Il bario è un metallo pesante che si trova in concentrazioni variabili nella crosta terrestre e nel suolo si stima compreso tra i 100 e i 3000 mg kg<sup>-1</sup>. La più comune forma minerale è la barite (BaSO<sub>4</sub>) o "la pietra fosforica di Bologna" utilizzata dagli alchimisti medioevali per le sue proprietà di luminescenza. I suoi composti solubili in acqua sono in generale tossici per l'uomo o per gli animali, anche se la tossicità del bario tende ad essere relativamente bassa a meno che non venga ingerito in grandi quantità o vengano fatti degli aerosol. L'inalazione di bario può causare irritazione temporanea dei polmoni. Quando il bario viene assorbito è antagonista per Ca, Mg, Na e K all'interno delle cellule e causare effetti di vario genere nel tono muscolare, nelle funzioni del cuore ed nel sistema nervoso.

Alcuni antiparassitari possono contenere sali assimilabili di bario (idrossido, cloruro, o carbonato); altre fonti comuni di bario sono principalmente composti usati nei test medici con l'impiego dei raggi X, stampa, ceramica, plastica, tessuti e coloranti, additivi dei combustibili, carta, sapone e gomma, produzione del vetro e di vernici. bario è usato spesso in leghe bario-nichel per gli elettrodi, Inoltre è usato in lampade fluorescenti. Le principali fonti alimentari di bario sono latte, farina, patate e alcuni tipi di noci.

**Berillio (Be)** - L'esposizione del corpo umano al berillio è molto pericolosa. Quando il berillio viene assorbito dal sangue, si deposita negli organi vitali impedendo lo svolgimento delle loro funzioni. Ostacola inoltre il lavoro di diversi sistemi enzimatici. Il berillio viene utilizzato nelle insegne al neon, nei dispositivi elettronici, in alcune leghe metalliche tra cui l'acciaio, il metallo delle ruote delle biciclette, delle canne da pesca e di molti altri oggetti domestici. Il Be, come metallo e nei suoi composti è estremamente tossico, pertanto la sua lavorazione industriale (es. produzione di parti di precisione e strumenti chirurgici) richiede speciali misure di protezione per gli addetti. L'ossido di Be è un composto chimicamente molto stabile, con una conducibilità termica elevata e viene utilizzato come materiale refrattario e isolante.

**Bismuto (Bi)** - Usato sia in campo farmaceutico sia per preparare leghe a basso punto di fusione come quelle per i fusibili, dispositivi di sicurezza antincendio con piombo, stagno e cadmio. Composti inorganici e organici di Bi sono largamente utilizzati in

medicina nella terapia delle malattie della pelle ed intestinali e di affezione del cavo orolaringeo. Dai primi anni '90 il bismuto è oggetto di studio come sostitutivo non tossico del piombo in diversi materiali (ceramiche, smalti) specialmente destinati al contatto con i cibi.

**Cadmio (Cd)** - L'emissione di cadmio nell'ambiente da attività antropiche è stimata tra 4000 e 13000 tonnellate per anno; le più importanti fonti di emissione di Cd nell'ambiente derivano dalla combustione di oli combustibili e carbone e dagli inceneritori di rifiuti urbani. Inoltre il Cd viene emesso nell'atmosfera dalle industrie di produzione di manufatti che contengono Zn, Pb e Cu. Il cadmio si trova principalmente negli alimenti raffinati come la farina, il riso e lo zucchero bianco. E' presente nell'aria, nel fumo di sigaretta e nelle zone inquinate industriali metallurgiche. Il cadmio viene usato soprattutto nella cadmiatura, in lega con piombo, stagno e bismuto viene utilizzato per preparare metalli fusibili che trovano impiego nella produzione di varie apparecchiature elettriche; inoltre, in lega con lo zinco, viene usato nella fabbricazione di cuscinetti e nella saldatura. I sali di cadmio trovano impiego in campo fotografico e nella fabbricazione di fuochi artificiali, gomme, vernici fluorescenti, vetri e porcellane. Il Cd può entrare nella catena alimentare tramite le acque e deposizioni sul suolo e vegetali. Alcuni fertilizzanti contengono spesso Cd come impurità.

**Cobalto (Co)** - Il cobalto è presente in tracce nelle acque e nel terreno; la sua importanza biologica è dimostrata dalla sua presenza nella vitamina B<sub>12</sub>. Il Co ed i suoi sali trovano impiego in numerosi settori ed applicazioni quali leghe metalliche resistenti alle alte temperature, catalizzatori per le industrie petrolchimica e chimica, materiale di rivestimento per elettrodeposizione (galvanostegia), soprattutto per la sua resistenza e la sua durezza. Il Co viene utilizzato nelle industrie di vernici, lacche ed inchiostri, nelle polveri per il rivestimento di porcellane e smalti.

**Cromo (Cr)** - Il cromo è un elemento essenziale nella nutrizione sia degli animali che degli uomini e gli è stato recentemente riconosciuto un ruolo importante nel metabolismo dei carboidrati. Nell'ambiente è presente in due stati di ossidazione, tri ed esavalente; il cromo esavalente è tossico e l'esposizione a lungo termine può provocare problemi dermatologici, perforazione del setto nasale e tumore ai polmoni. La forma trivalente è quella considerata essenziale e non tossica. I maggiori consumi industriali di

Cr si hanno nel rivestimento protettivo e decorativo di manufatti metallici o in materiale plastico (cromatura) e nella preparazione di diverse leghe (es. nichelcromo impiegata per usi elettrici e vari tipi di acciai in particolare quello inossidabile).

**Rame (Cu)**- Il rame è un elemento in traccia presente in tutti i tessuti dell'organismo; durante la crescita la percentuale più alta si trova nei tessuti in via di sviluppo. Ha un ruolo nella respirazione perché partecipa alla sintesi dell'emoglobina. Il rame è presente in molti enzimi funzionali dell'organismo umano. Alcuni alimenti sono ricchi di rame e la percentuale di rame nei vegetali varia a seconda del contenuto di minerale nel terreno su cui vengono coltivati.

**Mercurio (Hg)**- Il mercurio è un elemento presente in grande quantità nella biosfera; è stato stimato che nelle rocce sedimentarie si trovino comunemente contenuti di mercurio compresi fra 0.04 e 0.40 mg/kg (Kabata-Pendias, 2001). Si tratta di un elemento altamente tossico responsabile di diverse malattie professionali causate dall'inalazione o dall'ingestione.

Al giorno d'oggi, si valuta che il 22% del consumo annuale mondiale di mercurio sia usato in apparecchiature elettriche ed elettroniche, materiali per otturazioni dentali, processi industriali, in barometri, e molti altri strumenti da laboratorio. Il mercurio inoltre è usato in batterie, alloggi per interruttori, e tavole di cablaggio per stampa. Il mercurio gassoso è usato in lampade a vapori di mercurio e cartelli pubblicitari

La fonte antropica più importante di mercurio sembra essere costituita dalle emissioni da impianti elettrici alimentati a carbone. Alcuni composti di mercurio sono stati usati in agricoltura, principalmente come fungicidi. I livelli di mercurio nella vegetazione (muschi) possono essere correlati all'incenerimento di Rifiuti Solidi Urbani (Carpi and Weinstein 1994).

Quando il mercurio è immesso nell'atmosfera, può spostarsi su lunghe distanze ed essere quindi depositato in corsi d'acqua, laghi e suolo.

Dal punto di vista geochimico il mercurio mostra grande affinità di legame con lo zolfo, forma composti organici relativamente stabili in acqua, è volatile allo stato elementare.

I processi di metilazione del mercurio elementare, non ancora conosciuti a fondo, giocano un ruolo chiave nel ciclo di questo elemento nell'ambiente.

**Molibdeno (Mo)** - Il molibdeno è un elemento in traccia nel suolo e si trova in quasi tutti i tessuti, vegetali e animali. Il Mo riveste ruolo essenziale nell'attività di due enzimi: xantina ossidasi che aiuta la mobilitazione del ferro dalle riserve del fegato e favorisce la trasformazione del ferro da ferroso a ferrico, e aldeide ossidasi necessario per l'ossidazione dei grassi; inoltre, riveste un ruolo importante nel metabolismo del rame e dell'azoto. Le fonti maggiori di Mo sono gli alimenti.

**Manganese (Mn)** - Il manganese svolge un ruolo molto importante come antiossidante e si ritiene che possa avere un ruolo nel processo degenerativo di invecchiamento. La fonte principale di Mn deriva dall'alimentazione e il contenuto varia in relazione alla concentrazione presente nel suolo. Una parte di manganese viene persa nel processo di raffinazione e macinatura degli alimenti. I lavoratori dell'industria frequentemente esposti alla polvere di manganese possono assorbire nelle vie respiratorie una quantità tale del metallo da dar luogo a sintomi di intossicazione.

**Nichel (Ni)**- Il nichel è un elemento in traccia essenziale nel corpo umano; in quanto, ha una funzione nel metabolismo degli ormoni, dei lipidi e della membrana e nell'integrità della membrana cellulare. E' un attivatore di alcuni enzimi presenti nel fegato come arginasi, tripsina e carbossilasi, e partecipa al metabolismo del glucosio. Il Ni è presente nell'ambiente come un sottoprodotto di molte industrie; si trova nei carburanti per riscaldamento, nel fumo delle sigarette, nei fertilizzanti a base di superfosfato e nei gas di scarico delle autovetture. Il Ni è tossico per gli esseri umani se assunto in concentrazioni superiori alla soglia di tossicità. La tossicità del nichel aumenta quando il minerale si combina con ossido di carbonio creando il nichel carbonile. Questo elemento viene ottenuto nel corso di diversi processi di lavorazione industriale.

**Piombo (Pb)** - Il piombo è un elemento in traccia altamente tossico, anche se quello presente negli alimenti viene scarsamente assorbito ed è eliminato principalmente attraverso le feci. Il Pb è usato come componente nelle batterie e come rivestimento di cavi elettrici, tubi, serbatoi, e negli apparecchi per i raggi X. Numerose leghe sono utilizzate nella saldatura, per i caratteri da stampa e per gli ingranaggi. Una quantità considerevole di composti di piombo è inoltre utilizzata nella trasformazione nelle industrie di vernici e pigmenti e nella industria vetraria.

Il piombo può causare numerosi effetti indesiderati, come anemia, aumento nella pressione sanguigna, Aborti , Danni al sistema nervoso Diminuzione di fertilità'. I soggetti più a rischio sono i bambini sui quali può causare diminuzione della capacità di apprendere e provocare disturbi comportamentali come aggressività, comportamenti impulsivi ed iperattività.

**Platino (Pt), rodio (Rh) e palladio (Pd) (PGE)**- L'utilizzo di marmitte catalitiche per la purificazione dei gas esausti delle automobili ha posti i PGE come possibili indicatori di inquinamento da traffico veicolare. L'influenza di questi elementi è ancora poco conosciuta sia per animali sia per vegetali esposti a questi contaminanti ma, secondo alcuni ricercatori, esibiscono un livello di tossicità che può essere paragonato a quello del piombo, inducendo reazioni allergiche e numerose altre patologie.

Il platino e le sue leghe sono usati in attrezzi chirurgici, negli utensili da laboratorio, nei cavi elettrici di resistenza e nei punti di contatto elettrico. È usato (30%) come catalizzatore nelle marmitte catalitiche, 50% per gioielleria, un altro 20% è usato nell'industria (aeronautica, farmaceutica, chimica, elettrica e del vetro).

Il platino e' un metallo nobile. Il platino come metallo non e' molto pericoloso, ma i sali di platino possono avere effetti sulla salute causando anche un aumento della tossicità di altre sostanze chimiche pericolose per il corpo umano. Dal 1980 al 2000 la produzione mondiale del platino è passata dalle 70 alle 200 tonnellate anno, quella del palladio dalle 70 alle 250 e quella del rodio dalle 6 alle 25 tonnellate anno. Conseguentemente il flusso di tali metalli verso l'ambiente è aumentato andando a toccare anche aree remote i PGE.

**Antimonio (Sb)**- L'antimonio è un elemento poco abbondante nella crosta terrestre, nei suoli superficiali si trova generalmente in concentrazioni comprese fra 0.05 e 4.0 mg/kg; è considerato un inquinante di ambienti industriali ed urbani (Kabata-Pendias, 2001). Il metallo è usato principalmente come triossido di antimonio, che ha proprietà ignifughe. Si trova anche in batterie, pigmenti, ceramica e vetro. L'esposizione ad elevate concentrazioni di antimonio per brevi periodi di tempo causa nausea, vomito e diarrea. Ci sono poche informazioni sugli effetti dell'esposizione a lungo termine all'antimonio, ma è un sospetto agente cancerogeno per gli esseri umani.

**Rame (Cu)** - Il rame è un elemento in traccia presente in tutti i tessuti dell'organismo; durante la crescita la percentuale più alta si trova nei tessuti in via di sviluppo; riveste un ruolo nella respirazione e nel corpo umano partecipa alla sintesi dell'emoglobina; oltre ad avere ruolo in molti enzimi funzionali dell'organismo umano. La maggior parte del rame è usato per materiale elettrico (60%); costruzione, come tetti e impianti idraulici (20%); macchinari industriali, come gli scambiatori di calore (15%) e leghe (5%). Le leghe di rame principali leghe di rame sono bronzo e ottone (una lega rame-zinco). L'esposizione a lungo termine al rame può causare irritazione di naso, bocca e occhi ed causare emicranie, dolori di stomaco, stordimento, vomito e diarrea. Elevata assunzione intenzionale di rame può causare danni a fegato e reni e perfino la morte. Se il rame sia cancerogeno non è stato ancora stabilito.

**Stagno (Sn)** - L'ossido di stagno è insolubile e molto resistente alla corrosione, quindi la quantità di stagno in terreni ed acque naturali è bassa. I legami dello Sn con molecole organiche costituiscono la forma più pericolosa per gli esseri umani. Malgrado il pericolo essi sono utilizzati in tantissime industrie, come l'industria di vernici, della plastica e nell'industria alimentare legata principalmente all'utilizzo dei contenitori metallici nella conservazione dei cibi.

**Tallio (Tl)** - Il solfato di tallio, inodore e insapore, è usato come veleno per i topi e per le formiche. In molte nazioni è stato vietato per via della sua pericolosità; i cristalli di bromuro e ioduro di tallio sono usati per produrre parti ottiche per luce infrarossa; l'ossido di tallio è stato usato per produrre vetri ad alto indice di rifrazione. Questo elemento è coinvolto anche nella produzione di materiali semiconduttori e nelle ricerche per lo sviluppo di materiali superconduttori ad alta temperatura per applicazioni quali la risonanza magnetica nucleare, la propulsione magnetica, la generazione e la trasmissione di corrente elettrica.

**Vanadio (V)** - Il vanadio è presente nella maggior parte dei tessuti del corpo. Questo fatto fa pensare che il vanadio, insieme ad altri elementi come lo zinco, che hanno proprietà simili, sia essenziale per il corpo umano. Mescolato con l'alluminio in leghe di titanio è usato nei motori a propulsione e nei profili aerei ad alta velocità. Le leghe acciaio-vanadio sono usate in assi, in alberi a gomito, in ingranaggi ed in altri componenti critici. Viene aggiunto al vetro per tingerlo di verde o di blu. Il vanadio può

avere un certo numero di effetti su salute umana, quando l'assorbimento è troppo alto. Quando la presa di vanadio avviene attraverso l'aria può causare bronchite e polmonite. Gli effetti acuti del vanadio sono irritazione di polmoni, gola, occhi e cavità nasali.

**Zinco (Zn)** - Le concentrazioni naturali di zinco sono stimate dell'ordine dei  $< 0.1-50$   $\mu\text{g/l}$  nelle acque superficiali,  $10-300$   $\text{mg/kg}$  nel suolo e fino a  $300$   $\text{ng/m}^3$  nell'aria. Le concentrazioni di zinco stanno aumentando in modo innaturale, a causa dell'aggiunta di zinco durante attività industriali, come estrazione, combustione di carbone e rifiuti e lavorazione dell'acciaio. È usato principalmente per la galvanizzazione del ferro e nella preparazione di determinate leghe, per esempio metallo antifrizione, ottone, argento tedesco ed a volte bronzo. Lo zinco è il principale metallo usato per fare i penny americani, è usato nella pressofusione nell'industria automobilistica. L'ossido di zinco è usato come pigmento bianco nei colori ad acqua o nelle vernici e come attivatore nell'industria della gomma.

Lo zinco è un elemento in tracce che è essenziale per la salute umana; è presente nell'organismo in quantità superiore a quella di qualsiasi altro oligoelemento al di fuori del ferro e svolge svariate funzioni. Quando le persone assorbono troppo poco zinco possono sperimentare una perdita di appetito, una ridotta sensazione di gusto ed odore, formazione lenta di ferite e dolore alla pelle. Scarsità di zinco può persino causare difetti di nascita. Troppo zinco può invece causare gravi problemi di salute, come spasmi allo stomaco, irritazioni cutanee, vomito, nausea e anemia.



## SCOPO DELLA RICERCA

Lo scopo della ricerca è legato principalmente alla valutazione dell'efficienza del metodo di monitoraggio ideato che affianca al campionamento e all'analisi pedologica l'utilizzo di bioindicatori indigeni, quali il muschio, il cotico erboso, le foglie di piante arboree e il materiale pulverulento depositatosi su di esse.

Il metodo è stato pensato per cercare di capire quale sia l'apporto atmosferico di metalli pesanti al suolo.

Una semplice analisi pedologica infatti non permette di discriminare la natura dei contaminanti in esso ritrovati.

I metalli pesanti possono raggiungere il suolo attraverso diverse vie. In primo luogo questi elementi in traccia si trovano naturalmente nei suoli; vengono liberati durante i processi pedogenetici di alterazione e trasformazione del substrato litologico da cui il suolo trae origine. Durante la pedogenesi le sostanze che si formano in seguito all'alterazione chimica dei minerali originariamente componenti la roccia, tra i quali i metalli pesanti, possono venire allontanati dall'acqua circolante nel suolo oppure entrare in contatto fra di loro o con altre componenti del sistema formando nuovi composti od essere adsorbiti nei reticoli cristallini dei minerali di neoformazione.

L'antropizzazione ha però notevolmente incrementato l'apporto di questi elementi potenzialmente tossici (EPT) al suolo attraverso la ricaduta di inquinanti aerodispersi emessi da varie sorgenti diffuse e puntiformi, quali: industrie chimiche, metallurgiche e di trasformazione del petrolio, incenerimento dei rifiuti, impianti di riscaldamento domestico, traffico veicolare ecc.; non meno importanti sono alcune pratiche agricole le quali possono introdurre notevoli quantitativi di metalli pesanti attraverso l'utilizzo di fertilizzanti chimici, fanghi di depurazione, altri ammendanti organici, fitofarmaci e l'utilizzo di acque con bassi requisiti di qualità. Esistono diverse aree contaminate dall'interramento di rifiuti e sostanze tossiche nocive che hanno introdotto localmente grandi quantità di EPT nel suolo.

Questo fa capire come una semplice analisi del contenuto totale o pseudo - totale di metalli pesanti nel suolo non riesca a rispondere alla domanda su quale si la

fonte di provenienza di queste sostanze. Il Capitolo 2 illustra la metodologia adottata in questo progetto di ricerca.

I capitoli 3 e 4 mostrano i risultati ottenuti applicando il metodo di monitoraggio integrato suolo- pianta in due particolari casi studio. Il primo (Capitolo 3) denominato “Progetto per il monitoraggio e valutazione delle concentrazioni in metalli pesanti e micro elementi sul sistema suolo - pianta in aree urbane adibite a verde pubblico dell’Emilia – Romagna” ha permesso di valutare l’insorgenza di una diminuzione della qualità dell’ecosistema parco urbano causata dalla ricaduta di metalli pesanti aerotrasportati, in tre differenti realtà urbane dell’Emilia Romagna: le città di Bologna, Ferrara e Cesena. Le città presentano caratteristiche pedologiche, ambientali ed economico-sociali molto diverse tra loro. Questo ha permesso di studiare l’efficienza del metodo su campioni di suolo e di vegetali molto diversi per quanto riguarda le aliquote di metalli pesanti riscontrate.

Il secondo caso di studio (Capitolo 4) il “Monitoraggio relativo al contenuto in metalli pesanti e microelementi nel sistema acqua-suolo-pianta delle aree circostanti l’impianto di termovalorizzazione e di incenerimento del Frullo (Granarolo dell’Emilia - BO)” è stato invece incentrato sulla valutazione della qualità ambientale delle aree circostanti l’inceneritore. Qui lo scenario si presentava più omogeneo dal punto di vista pedologico rispetto al caso di studio precedente, ma molto più complesso l’ecosistema di riferimento (urbano, extra-urbano ed agricolo). Seppure il metodo suolo-pianta abbia permesso di valutare gli apporti di metalli pesanti introdotti per via atmosferica, non è stato possibile imputarne l’origine alle sole emissioni prodotte dall’inceneritore.

## **CAPITOLO 2**

### **MATERIALI E METODI**

#### **2.1 INTRODUZIONE**

Il protocollo sperimentale applicato ha previsto il campionamento di suolo, di muschi indigeni, di campioni erbacei e di campioni fogliari sia di conifere che di latifoglie. Le aree di campionamento dovevano rispettare dei requisiti minimi di qualità che ci permettessero di portare avanti la ricerca nel modo opportuno. In particolare gli areali di campionamento sono stati individuati presso parchi, giardini di ville storiche, antichi casali e zone verdi in genere all'interno delle quali il terreno non fosse stato rimaneggiato nell'ultimo decennio e soprattutto, non fosse soggetto ad attività agricole, fertilizzazioni e altre attività che possono inficiare le analisi sul contenuto in metalli pesanti. I suoli non lavorati non risentono di alcun rimescolamento degli orizzonti superficiali che invece caratterizza i suoli agricoli. Questo fa sì che i primi cm di suolo raccolgano e accumulino nel tempo tutti gli inquinanti e i nutrienti che vengono depositati per ricaduta atmosferica secca ed umida. Il destino degli inquinanti all'interno del profilo del suolo non è dunque legato ad una azione meccanica di rimescolamento del terreno, ma segue le leggi di mobilità chimico fisica e biologica tipica dei suoli naturali. Un altro parametro molto importante ai fini della presente ricerca, che distingue i terreni delle aree verdi indagate dai terreni agricoli, è il non utilizzo di fertilizzanti e fitofarmaci che, contenendo tracce di metalli pesanti, potrebbero inficiare i risultati del lavoro, perdendo il significato di monitoraggio delle ricadute di inquinanti aerodispersi. Al campionamento del suolo è stato affiancato un biomonitoraggio con particolare riferimento al campionamento di piante caducifoglie e aghifoglie, in buono stato fitosanitario, oltreché cotico erboso e muschi. La metodologia di monitoraggio integrato suolo-pianta è stata ripetuta stagionalmente su un numero significativo di stazioni al fine di analizzare

i tessuti vegetali in diverse fasi fenologiche e i campioni di suolo in momenti diversi dell'anno.

La ripetizione in diversi periodi di tempo ha permesso inoltre di stimare quale sia il rateo di deposizione atmosferica dei metalli pesanti al suolo.

Il metodo applicato è risultato valido anche se alcune modifiche da apportare al protocollo sperimentale sono state individuate per migliorarne l'efficienza, come verrà illustrato nelle considerazioni finali.

## **2.2 IL CAMPIONAMENTO**

La metodologia di monitoraggio integrato suolo-pianta è stata ripetuta stagionalmente su un numero significativo di stazioni al fine di analizzare i tessuti vegetali e i campioni di suolo in momenti diversi dell'anno. Questo permette di ottenere un campione rappresentativo del contenuto medio di metalli pesanti al variare delle condizioni fisico-chimiche interne al suolo (umidità, temperatura, reazione ecc.) ed esterne (climatiche) che influenzano la mobilità lungo il profilo e l'assorbimento degli stessi da parte dei vegetali. Le medesime considerazioni valgono per i vegetali, è noto infatti che l'accumulo degli elementi possa variare significativamente al modificarsi dello stato vegetativo della pianta.

La ripetizione in diversi periodi di tempo permette inoltre di stimare il rateo di deposizione atmosferica; molti autori a questo proposito utilizzano come bioindicatori i muschi, come previsto nella tecnica di monitoraggio qui adottata, i licheni o la tecnica dello *stem-flow* (Morselli *et al.*,2000).

In ogni sito scelto per il monitoraggio sono state individuate una o più aree di indagine a seconda delle finalità del progetto di riferimento (monitoraggio dei parchi urbani o monitoraggio delle ricadute atmosferiche nell'intorno dell'inceneritore) come verrà illustrato in dettaglio nei capitoli seguenti. All'interno di ogni areale, identificato come un cerchio di diametro pari a 50 m, sono stati prelevati campioni di suolo, muschio, copertura erbacea, materiale fogliare proveniente da piante di specie caducifoglie o sempreverdi, a seconda della stagione.

Il suolo è stato campionato superficialmente, previa asportazione del cotico erboso e della lettiera, ad una profondità di riferimento 0-3 cm e 3-10cm, per le motivazioni spiegate in precedenza. Il campione superficiale è di tipo composito, ovvero prelevato in più punti all'interno dell'areale di riferimento. Ogni campione è stato prelevato manualmente asportando una porzione di terreno di circa 30x15 cm (Fig.2.1) avendo cura di eliminare le porzioni di terreno venute a contatto con la pala metallica mediante riprofilatura con spatola polietilenica (Fig.2.2).



*Fig.2.1 Campionamento del terreno. Asportazione di una zolla superficiale di circa 30x15 cm*

Il suolo è stato riposto in apposite buste da campionamento ed etichettato riportando data, areale di riferimento, numero del campione e profondità di campionamento dell'*epipedon* (0-3 cm oppure 3-10 cm). In alcuni siti di riferimento per ciascuna stazione di campionamento è stato inoltre prelevato un campione di suolo ad una profondità maggiore di 50 cm (*endopedon*) per valutare il tenore di fondo di metalli pesanti di origine litogenica, la cui presenza nel suolo non sia di fatto imputabile ai fenomeni di ricaduta atmosferica, oggetto del presente studio.



*Fig.2.2 Pulitura del campione di suolo mediante spatola polietilenica ed impacchettamento dei campioni per le analisi di laboratorio.*

Per ogni campione di suolo prelevato e per ogni orizzonte, sono state riportate in apposite schede pedologiche le caratteristiche fisiche valutate al momento del campionamento (tessitura, struttura, colore, profondità di campionamento ecc.).

Per la determinazione di diossine e furani nei campioni provenienti dalle aree limitrofe l'inceneritore del Frullo, i campioni di suolo sono stati raccolti in flaconi di vetro protetti dalla radiazioni luminose con involucro in alluminio.

Foglie, muschi e cotico erboso sono stati anch'essi campionati manualmente sito per sito all'interno dell'areale di riferimento. Per quanto riguarda i muschi, da tempo utilizzati dalla comunità scientifica internazionale come bioindicatori della qualità dell'aria e come accumulatori di inquinanti, si sono campionati muschi appartenenti alla specie *Hypnum cupressiforme*, in accordo con quanto indicato da Cenci *et al.* (1999) e dall'*European Heavy Metal Survey (EHMS)* per i territori a clima arido dell'Europa continentale e mediterranea. I campioni erbacei sono stati prelevati in prossimità dei campioni pedologici.



*Fig.2.3 Esempi di campioni fogliari – Cedrus deodara e Acer platanoides*



*Fig.2.4 Esempi di campioni vegetali: prato polifita e Hypnum cupressiforme*

I campioni fogliari sono stati prelevati da alberi cresciuti all'interno dell'areale, cercando di campionare quando possibile, le seguenti specie, elencate in ordine di priorità:

1. *Acer platanoides* (Acero platanoido)
2. *Cedrus deodara* (Cedro dell'Himalaya)
3. *Cedrus atlantica* (Cedro dell'Atlante)

In mancanza delle sopraccitate specie arboree sono state scelte per il campionamento del materiale fogliare le specie:

4. *Tilia platyphyllos* (Tiglio nostrano)

5. *Pinus nigra* (Pino nero)
6. *Picea abies* (Abete rosso)
7. *Quercus robur* (Farnia)

### **2.3 TRATTAMENTO E ANALISI CHIMICHE DEI CAMPIONI**

I campioni di suolo sono stati essiccati all'aria, successivamente macinati e setacciati con vaglio a 2 mm (terra fine). Un'aliquota di terra fine è stata finemente polverizzata in mortaio d'agata per ottenere un campione uniformemente omogeneo. 250 mg di campione finemente macinato sono stati mineralizzati in forno a microonde (Milestone 1200), posti all'interno di vessel in teflon con Aqua Regia (HCl:HNO<sub>3</sub> 3:1) come richiesto dalla normativa nazionale vigente.

I campioni di muschio, i campioni di foglie delle piante arboree ed erbacee (cotico erboso) sono stati essiccati in stufa ventilata a 70°C fino al raggiungimento di peso costante, quindi finemente macinati. 250 mg di campione sono stati mineralizzati in forno a microonde (Milestone 1200) posti in vessel di teflon con una miscela ossidante di HNO<sub>3</sub> e H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> in rapporto 6:1,5 ml.

La preparazione e il trattamento dei campioni di muschio sono avvenuti in accordo con il metodo A.N.P.A (Agenzia Nazionale per la Protezione dell'Ambiente); tali metodiche permettono un confronto diretto con altre ricerche a livello nazionale e internazionale (Cenci, 1999).

I muschi, dopo essere stati seccati a temperatura ambiente, sono stati trattati in modo da evitare qualsiasi contaminazione con i residui di terreno. Per questo motivo è stata separata la parte apicale con forbici in acciaio per ottenere una maggiore pulizia del campione.



Fig. 2.5 Essiccazione dei campioni di muschio

Il materiale fogliare proveniente da piante arboree (aghiifoglie e latifoglie), conservato in sacchetti di polietilene a 4°C, è stato suddiviso in due aliquote, una delle quali è stata essiccata in stufa ventilata per l'analisi degli elementi totali contenuti nei tessuti; un'altra, pari a 100 g, è stata lavata con 500 mL di acqua acidulata (HCl 0,01 M) per simulare una possibile pioggia acida dilavante l'eventuale particolato depositato sulle piante (*steam-flow* di laboratorio). Il lavaggio è stato effettuato in modo tale da simulare l'effetto della pioggia, spruzzando a poco a poco la soluzione su tutto il campione. I 500 mL di acque di lavaggio fogliare sono stati concentrati e ridotti ad un volume finale di 100mL all'interno di una stufa ventilata. L'acqua di lavaggio, ridotta di volume, è poi stata filtrata e acidificata con acido nitrico (HNO<sub>3</sub> Merk, *suprapure*) per mantenere in soluzione gli elementi chimici da analizzare (MIPAF, 2001) e stoccata a 4°C.

Le analisi dei microelementi e dei metalli pesanti in traccia presenti nelle diverse matrici, sono state effettuate presso i laboratori di chimica agraria del Dipartimento di Scienze e Tecnologie Agroambientali dell'Università di Agraria di Bologna sotto la guida della Dott.ssa L.Vittori Antisari, mediante spettrometria in emissione al plasma, (ICP-OES *Inductive Coupled Plasma Optical Emission*

*Spectroscopy*) utilizzando uno strumento della Spectro (Circular Optical System CIR.O.S.<sup>CCD</sup>).

La configurazione strumentale dell'ICP-OES, consente di determinare gli elementi simultaneamente e di operare in un ampio spettro di lavoro compreso fra 125 e 770 nm, con una elevata sensibilità analitica. Lo strumento è dotato di torcia assiale fissa e di gruppo ottico isolato dall'atmosfera esterna, che permette di coprire lo spettro compreso fra 125 e 200 nm per la quantificazione di alcuni elementi, fra cui Al, S, P. Lo strumento è stato accoppiato con la camera di nebulizzazione ciclonica modello "Lichte modificata", che permette una maggiore sensibilità strumentale per le basse concentrazioni in quanto il nebulizzato che giunge in torcia è in quantità superiore rispetto ad altri modelli.

Il riprofilaggio del gruppo ottico per ottimizzare le condizioni operative dello strumento deve essere espletato prima di ogni seduta analitica.

La conoscenza delle concentrazioni medie dei differenti elementi da analizzare nei campioni e la natura delle interferenze dovute alla matrice in cui viene disciolto il campione permettono di effettuare la calibrazione dello strumento in un intervallo di concentrazione vicino al valore medio presente nei campioni, abbassando per ogni elemento il limite di rilevabilità strumentale (DL). Per la costruzione delle rette di calibrazione sono state utilizzate soluzioni multistandard certificate (CPI International - Amsterdam) che riproducono l'effetto matrice presente nei campioni. Il DL individua la concentrazione ottenuta quando il segnale misurato differisce significativamente dal "background". Il limite di rilevabilità così determinato è spesso chiamato teorico o strumentale, infatti i calcoli del limite di rilevabilità teorico sono basati su un background di breve periodo e possono essere troppo ottimistici per riflettere il limite di rilevabilità reale. Il limite di rilevabilità pratico molto spesso quindi, differisce da quello teorico, in quanto è possibile si verifichino perdita del background, errori casuali durante la standardizzazione, effetti memoria e altro. Il termine "limite di determinazione" viene usato per descrivere il limite più basso a cui è possibile effettuare analisi affidabili, pertanto il limite di rilevabilità strumentale (DL) differisce spesso dal limite di determinazione per un fattore compreso fra 2 e 5 (definito come

intervallo di confidenza) al quale noi facciamo riferimento per accertare l'affidabilità dei campioni.

Le linee di emissione più adatte alle esigenze applicative sono state scelte tra quelle raccomandate da organismi di ricerca internazionali (*EPA - Environmental Protection Agency - e APHA - American Public Health Association, 1998*) e la casa costruttrice dello strumento (Heitland, 2001). Lo strumento lavora con emissioni ottiche, quindi per ogni elemento possono essere utilizzate più lunghezze d'onda; le rispettive linee di emissione vengono scelte in base alla sensibilità di rilevazione ed alle interferenze spettrali eventualmente presenti.

Quando necessario e, soprattutto quando possibile è stata mantenuta una seconda linea di emissione per elemento, in modo da avere un autocontrollo sul dato.

I diversi metodi utilizzati per la lettura dei campioni di acque e di vegetali e suoli mineralizzati, sono stati creati e calibrati sono state effettuate le relative calibrazioni. La calibrazione consiste nel misurare con lo strumento degli standard con concentrazioni conosciute in modo da poter determinare la relazione tra concentrazione ed intensità del picco di emissione. Questi punti devono essere usati anche per riconoscere e correggere qualsiasi interferenza tra gli elementi. I campioni preparati ed utilizzati per la calibrazione vengono utilizzati anche per la standardizzazione.

La stabilità dello strumento durante la lettura dei campioni è stata regolarmente controllata tramite la misura di uno degli standard utilizzati nella calibrazione, come previsto dalle metodiche EPA. La ripetibilità dei risultati strumentali, che sono già il valore medio di tre repliche, viene controllata, calcolando il coefficiente di variazione fra i risultati dell'analisi di 2 o 3 ripetizioni dello stesso campione.

L'accuratezza dei risultati ottenuti è stata verificata mediante analisi di campioni standard certificati ed in particolare sono stati utilizzati campioni standard di vegetali BCR-CRM 60 e 62 e campioni standard di suolo BCR-CRM 141R, 142R, 143R.

I dati ottenuti dalle analisi dei diversi campioni sono stati convertiti ed elaborati dopo un ulteriore controllo delle scansioni per verificare l'eventuale presenza di interferenze di matrice o spettrali.

Per ogni campione sono state effettuate più analisi di controllo (da un minimo di due ad un massimo di quattro). In appendice vengono riportati i valori medi relativi ad ogni ciclo di analisi.

Le basse concentrazioni richieste dal D.Lgs 152/06 relativamente ad alcuni elementi quali Antimonio (Sb), Arsenico (As), Mercurio (Hg), Selenio (Se), Stagno (Sn) e Tallio (Tl) sono molto vicine ai limiti di rilevabilità strumentale (DL); si è quindi ritenuto opportuno confrontare le determinazioni eseguite con l'ICP-OES con quelle di uno spettrometro in emissione al plasma accoppiato con la tecnica degli idruri che permette di abbassare i limiti di rilevabilità strumentale.

## 2.4 LIMITI DI RILEVABILITA' STRUMENTALE (DL)

Le tabelle seguenti mostrano gli intervalli di valori di rilevabilità raggiunti (DL) relativi alle calibrazioni effettuate.

Parametro	Unità di misura	DL
<b>Ag</b> Argento	mg L <sup>-1</sup>	0,0008-0,001
<b>As</b> Arsenico	mg L <sup>-1</sup>	0,0041-0,0048
<b>B</b> Boro	mg L <sup>-1</sup>	0,0001-0,0005
<b>Ba</b> Bario	mg L <sup>-1</sup>	0,00001-0,0001
<b>Be</b> Berillio	mg L <sup>-1</sup>	0,00003-0,0002
<b>Bi</b> Bismuto	mg L <sup>-1</sup>	0,0143-0,0221
<b>Cd</b> Cadmio	mg L <sup>-1</sup>	0,0002-0,0004
<b>Co</b> Cobalto	mg L <sup>-1</sup>	0,0004-0,0004
<b>Cr</b> Cromo totale	mg L <sup>-1</sup>	0,0003-0,0005
<b>Cu</b> Rame	mg L <sup>-1</sup>	0,0001-0,0006
<b>Hg</b> Mercurio	mg L <sup>-1</sup>	0,0012
<b>Fe</b> Ferro	mg L <sup>-1</sup>	0,0003-0,0005
<b>Mn</b> Manganese	mg L <sup>-1</sup>	0,00003-0,0001
<b>Mo</b> Molibdeno	mg L <sup>-1</sup>	0,0005-0,0009
<b>Ni</b> Nichel	mg L <sup>-1</sup>	0,0004-0,0007
<b>Pb</b> Piombo	mg L <sup>-1</sup>	0,0025-0,0048
<b>Pd</b> Palladio	mg L <sup>-1</sup>	0,0015-0,0024
<b>Pt</b> Platino	mg L <sup>-1</sup>	0,0024-0,0068
<b>Rh</b> Rodio	mg L <sup>-1</sup>	0,0024-0,0026
<b>Sb</b> Antimonio	mg L <sup>-1</sup>	0,0027-0,0061
<b>Se</b> Selenio	mg L <sup>-1</sup>	0,0022-0,0068
<b>Sn</b> Stagno	mg L <sup>-1</sup>	0,0018-0,0208
<b>Ti</b> Titanio	mg L <sup>-1</sup>	0,0002-0,0028
<b>Tl</b> Tallio	mg L <sup>-1</sup>	0,0026-0,0082
<b>V</b> Vanadio	mg L <sup>-1</sup>	0,0005-0,0006
<b>Zn</b> Zinco	mg L <sup>-1</sup>	0,0002-0,0004

Tab. 2.1 Limiti di rilevabilità strumentale raggiunti durante le diverse calibrazioni del metodo messo a punto per l'analisi dei campioni acquosi

Parametro	Unità di misura	DL	
<b>Ag</b>	Argento	mg kg <sup>-1</sup>	0.09-0.13
<b>As</b>	Arsenico	mg kg <sup>-1</sup>	0.56-0.97
<b>Ba</b>	Bario	mg kg <sup>-1</sup>	0.02-2.03
<b>Bi</b>	Bismuto	mg kg <sup>-1</sup>	2.07-3.12
<b>Cd</b>	Cadmio	mg kg <sup>-1</sup>	0.02-0.08
<b>Co</b>	Cobalto	mg kg <sup>-1</sup>	0.04-0.06
<b>Cr</b>	Cromo totale	mg kg <sup>-1</sup>	0.03-0.05
<b>Cu</b>	Rame	mg kg <sup>-1</sup>	0.05-0.22
<b>Hg</b>	Mercurio	mg kg <sup>-1</sup>	0.20-2.20
<b>Fe</b>	Ferro	mg kg <sup>-1</sup>	0.04-0.06
<b>Mn</b>	Manganese	mg kg <sup>-1</sup>	0.004-0.008
<b>Mo</b>	Molibdeno	mg kg <sup>-1</sup>	0.06-0.10
<b>Ni</b>	Nichel	mg kg <sup>-1</sup>	0.04-0.12
<b>Pb</b>	Piombo	mg kg <sup>-1</sup>	0.49-0.63
<b>Pd</b>	Palladio	mg kg <sup>-1</sup>	0.32-1.15
<b>Pt</b>	Platino	mg kg <sup>-1</sup>	0.42-0.53
<b>Rh</b>	Rodio	mg kg <sup>-1</sup>	0.14-0.27
<b>Sb</b>	Antimonio	mg kg <sup>-1</sup>	0.26-0.56
<b>Se</b>	Selenio	mg kg <sup>-1</sup>	0.73-0.91
<b>Sn</b>	Stagno	mg kg <sup>-1</sup>	6.45-19.44
<b>Ti</b>	Titanio	mg kg <sup>-1</sup>	0.07-0.79
<b>Tl</b>	Tallio	mg kg <sup>-1</sup>	0.08-0.22
<b>V</b>	Vanadio	mg kg <sup>-1</sup>	0.17-0.33
<b>Zn</b>	Zinco	mg kg <sup>-1</sup>	0.04-0.47

Tab. 2.2 Intervallo dei limiti di rilevabilità strumentale raggiunti durante le diverse calibrazioni del metodo messo a punto per l'analisi dei campioni di suolo

Parametro	Unità di misura	DL	
<b>Ag</b>	Argento	mg kg <sup>-1</sup>	0.08-0.10
<b>As</b>	Arsenico	mg kg <sup>-1</sup>	0.26-0.81
<b>Ba</b>	Bario	mg kg <sup>-1</sup>	0.003-0.132
<b>Bi</b>	Bismuto	mg kg <sup>-1</sup>	0.89-3.37
<b>Cd</b>	Cadmio	mg kg <sup>-1</sup>	0.01-0.03
<b>Co</b>	Cobalto	mg kg <sup>-1</sup>	0.060-0.239
<b>Cr</b>	Cromo totale	mg kg <sup>-1</sup>	0.04-0.06
<b>Cu</b>	Rame	mg kg <sup>-1</sup>	0.04-0.23
<b>Hg</b>	Mercurio	mg kg <sup>-1</sup>	0.11-1.19
<b>Fe</b>	Ferro	mg kg <sup>-1</sup>	0.05-0.89
<b>Mn</b>	Manganese	mg kg <sup>-1</sup>	0.01-0.07
<b>Mo</b>	Molibdeno	mg kg <sup>-1</sup>	0.04-0.06
<b>Ni</b>	Nichel	mg kg <sup>-1</sup>	0.25-0.39
<b>Pb</b>	Piombo	mg kg <sup>-1</sup>	0.18-0.52
<b>Sb</b>	Antimonio	mg kg <sup>-1</sup>	0.29-0.37
<b>Se</b>	Selenio	mg kg <sup>-1</sup>	0.49-1.11
<b>Sn</b>	Stagno	mg kg <sup>-1</sup>	1.75-4.74
<b>Ti</b>	Titanio	mg kg <sup>-1</sup>	0.11-0.43
<b>Tl</b>	Tallio	mg kg <sup>-1</sup>	0.08-0.43
<b>V</b>	Vanadio	mg kg <sup>-1</sup>	0.05-0.09
<b>Zn</b>	Zinco	mg kg <sup>-1</sup>	0.02-0.06

Tab. 2.3 Intervallo dei limiti di rilevabilità strumentale raggiunti durante le diverse calibrazioni del metodo messo a punto per l'analisi dei campioni vegetali.

## 2.5 RIFERIMENTI NORMATIVI

La legislazione nazionale italiana per la salvaguardia dei suoli dall'inquinamento da elementi in traccia è in buona parte attuazione delle Direttive comunitarie, che hanno imposto l'adeguamento alla legislazione europea e ai parametri in essa fissati.

Le aree d'intervento, che si riferiscono, tra le altre cose, all'inquinamento del suolo da metalli pesanti, riguardano l'utilizzazione dei fanghi di depurazione in agricoltura, la gestione dei rifiuti, la messa in sicurezza, la bonifica e il ripristino ambientale dei siti inquinati.

Per quanto riguarda le finalità del presente studio la normativa Nazionale a cui si deve fare riferimento è il D. Lgs. 152/2006 "*Norme in materia ambientale*" e successive modificazioni ed integrazioni, con particolare riferimento alla parte Terza recante "*Norme in materia di difesa del suolo e lotta alla desertificazione, di tutela delle acque dall'inquinamento e gestione delle risorse idriche*".

Le disposizioni contenute nella parte Terza sono volte ad assicurare la tutela ed il risanamento del suolo e del sottosuolo, il risanamento idrogeologico del territorio tramite la prevenzione dei fenomeni di dissesto, la messa in sicurezza delle situazioni a rischio e la lotta alla desertificazione. Nel *Titolo V - Bonifica di siti contaminati* vengono in particolare disciplinati:

1. i limiti di accettabilità della contaminazione di suolo e sottosuolo, delle acque superficiali e delle acque sotterranee, in relazione alla specifica destinazione d'uso dei siti;
2. le procedure di riferimento per il prelievo e l'analisi dei campioni;
3. i criteri generali per la messa in sicurezza, la bonifica ed il ripristino ambientale dei siti inquinati, nonché per la redazione dei progetti di bonifica;
4. il censimento dei siti potenzialmente inquinati, l'anagrafe dei siti da bonificare e gli interventi di bonifica e ripristino ambientale effettuati da parte delle pubblica amministrazione;
5. i criteri per l'individuazione dei siti inquinati di interesse nazionale.

Tale legislazione, sebbene abbia affrontato per la prima volta in maniera organica il problema della gestione e bonifica dei siti inquinati, tuttavia colloca tale problema nell'ambito delle norme sulla gestione dei rifiuti e non, come avviene nella maggior parte delle normative europee, in quello della tutela del suolo (Zampella, 2005).

La parte IV Titolo V del D.Lgs. 152/06 ha sostituito il D.M. 471/99, che fino all'aprile 2006, individuava in base all'articolo 17 del D.Lgs 22/97 i limiti relativi alle concentrazioni di qualsiasi agente inquinante oltre i quali un sito poteva dichiararsi contaminato. La definizione introdotta dal D.Lgs 152/06 definisce il sito inquinato come quel sito in cui i valori della concentrazioni soglia di rischio, determinati tramite l'applicazione di una procedura di analisi di rischio sulla base dei risultati ottenuti del piano di caratterizzazione, risultano superati (articolo 240 comma d ed e).

Gli allegati al titolo V *“Concentrazione soglia di contaminazione nel suolo, nel sottosuolo e nelle acque sotterranee in relazione alla specifica destinazione d'uso dei siti”* sono stati utilizzati per confrontare le concentrazioni di microelementi e metalli pesanti per la matrice suolo rilevati durante il monitoraggio.

La tabella 1 dell'allegato 5 del Titolo V riporta le concentrazioni soglia di contaminazione nel suolo (tabella 2.4) riferite a diverse destinazione d'uso (uso verde pubblico, privato e residenziale e uso commerciale ed industriale). La tabella 4 riporta invece le soglie massime per le acque reflue scaricate al suolo (tabella 2.5).

Parametri	Siti ad uso verde pubblico, privato e residenziale (mg kg <sup>-1</sup> di sostanza di secca)	Siti ad uso commerciale ed industriale (mg kg <sup>-1</sup> di sostanza secca)
Antimonio	10	30
Arsenico	20	50
Berillio	2	10
Cadmio	2	15
Cobalto	20	250
Cromo totale	150	800
Mercurio	1	5
Nichel	120	500
Piombo	100	1000
Rame	120	600
Selenio	3	15
Stagno	1	350
Tallio	1	10
Vanadio	90	250
Zinco	150	1500
Diossine e furani*	1 x 10 <sup>-5</sup>	1 x 10 <sup>-4</sup>
*Somatoria PCDD, PCDF (conversione in T.E.)		

*Tab. 2.4 Valori di concentrazione limite accettabili di elementi e composti inquinanti nel suolo riferiti alla specifica destinazione d'uso e nelle acque D.Lgs. 152/06 ( allegato 5, tabella 1)*

Parametri	Valore limite in mg/L
Alluminio	1
Arsenico	0,05
Bario	10
Berillio	0,1
Boro	0,5
Cromo totale	1
Fosforo totale	2
Ferro	2
Nichel	0,2
Piombo	0,1
Rame	0,1
Selenio	0,002
Manganese	0,2
Stagno	3
Vanadio	0,1
Zinco	0,5

*Tabella 2.5 –Valori di concentrazione limite accettabile in metalli pesanti e microelementi per lo scarico di acque reflue urbane sul suolo. (D.Lgs. 152/06 allegato 5, tabella 4).*

I dati ottenuti dalle analisi del contenuto di metalli pesanti e microelementi nei muschi e nelle diverse parti epigee delle piante sia arboree (latifoglie e sempreverdi) sia erbacee (cotico erboso) sono stati confrontati con i dati riportati in letteratura nazionale ed internazionale, non esistendo un contesto legislativo nazionale.

Per quanto riguarda il contenuto di metalli pesanti nelle piante, essendo esso variabile da specie a specie, è stata effettuata una ricerca bibliografica per valutare il contenuto medio di microelementi in piante cresciute in siti non inquinati e, quando possibile i valori di concentrazione critici per la loro crescita. In tabella 2.6 e 2.7 sono riportate le informazioni più accreditate provenienti, rispettivamente, da “*Soil pollution by heavy metals*” PE-SO 89.5a, Strasbourg 24 April 1989 e “*Trace elements in soils and plants*” Kabata-Pendias and Pendias (2001) e “*The Handbook of Trace Elements*” István Pais e J.benton Jones, Jr (2000).

I valori riportati sono indicativi poiché variano con il tipo di suolo e di pianta e le concentrazioni critiche variano secondo l’organo e l’età della pianta.

I valori di concentrazione in metalli pesanti e microelementi riscontrati per le acque di lavaggio fogliare di latifoglie e conifere non esistendo riferimenti di legge specifici sono stati confrontati con i limiti previsti per le acque reflue urbane ed industriali scaricabili a suolo riportati in tabella 2.5.

Elemento	Valori comuni (espressi in mg/Kg)	Valori critici (espressi in mg/Kg)
Cadmio	<0.1-1	5-10
Cobalto	0.01-0.5	10-20
Cromo	<0.1-1	1-2
Rame	3-15	15-20
Mercurio	<0.1-0.5	0.5-1
Nichel	0.1-5	20-30
Piombo	1-5	10-20
Tallio	<0.5-5	20-30
Zinco	15-150	150-200

*Tabella 2.6 Valori di concentrazione comune e critica di alcuni metalli pesanti per la crescita delle piante*

Elemento	Valori comuni (espressi in mg kg <sup>-1</sup> )	Valori critici (espressi in mg kg <sup>-1</sup> )
Ag	0.5	5-10
As	1-1.7	5-20
B	10-100	50-200
Ba	-	500
Be	<1-7	10-50
Cd	0.05-0.2	5-30
Co	0.02-1	15-50
Cr	0.1-0.5	5-30
Cu	5-30	20-100
Hg	-	1-3
Li	3	5-50
Mn	30-300	400-1000
Mo	0.2-5	10-50
Ni	0.1-5	10-100
Pb	5-10	30-300
Se	0.01-2	5-30
Sn	-	60
Sb	7-50	150
Ti	-	50-200
Tl	-	20
V	0.2-1.5	5-10
Zn	27-150	100-400

Tabella 2.7 Valori di concentrazione normale ed eccessiva di alcuni metalli pesanti nelle piante

I muschi sono da tempo utilizzati dalla comunità scientifica internazionale come bioindicatori della qualità dell'aria e come accumulatori di inquinanti, soprattutto metalli pesanti. E' ormai dimostrato come la particolare fisiologia delle briofite le renda particolarmente adatte ad accumulare elementi e composti chimici a carica positiva, tra cui metalli pesanti. La maggior parte dei muschi ricava gli elementi minerali nutritivi direttamente dall'atmosfera, non avendo sviluppato un vero e proprio apparato radicale o un tessuto di conduzione per l'acqua. I metalli pesanti sono perciò assunti attraverso la superficie delle foglioline e la loro concentrazione è strettamente correlata con le deposizioni atmosferiche, in quanto si possono escludere quasi totalmente i processi di assorbimento dal substrato (Cenci, 1999).

Nei territori a clima arido dell'Europa continentale e mediterranea le specie più frequentemente utilizzate *Hypnum cupressiforme*, *Scleropodium purum* e/o *Abietinella abietina* muschi diffusi in tutto il territorio italiano.

In tabella 2.8 sono riportati alcuni valori di concentrazione di microelementi nei muschi italiani ed europei riportati dal Dott. R.M Cenci (Centro Comune di Ricerca di Ispra (VA) della Comunità Europea), il maggiore esperto italiano in questo settore.

AREA	As	Cd	Cr	Cu	Hg	Ni	Pb	Zn	Fe	V
mg/kg										
<sup>(8)</sup> La Spezia		0.6	8.7	24.6			46		2440	7.8
<sup>(4)</sup> Piemonte		0.6	16	19	0.12	19.7	25.7	116		13
<sup>(9)</sup> Vulcano Etna		1.8	16	61	0.1	12.5	12.2	136	7300	28
<sup>(2)</sup> Gorizia		0.3	13	21	0.17	10.6	7.6	73		6.8
<sup>(1)</sup> Parona		1,61	10	19	0,15	10	19	153		
<sup>(2)</sup> M. Sibillini	0,6	0,6	4,3	6,3	0,06	4,3	6,2	60		
<sup>(3)</sup> Castano P.	1,5	0,62	13	29	0,14	38	23	72		
<sup>(4)</sup> Trezzo D'Adda	2,5	0,9	13	61	0,17	16,4	35,5	284		
<sup>(5)</sup> Valle Aosta	1,9	0,4	36	17	0,08	31	19	99		
<sup>(6)</sup> Sicilia		0,25		16,5	0,07	13,9	8,7	55		
<sup>(7)</sup> Italia	0,4	0,26	3,6	9,1	0,07	3,8	9,4	48	1380	5.6
<sup>(7)</sup> Germania	0,16	0,21	0,9	7,1	0,04	1,1	4,6	41	343	1.1
<sup>(7)</sup> Belgio	0,78	0,75	8,1	9,7	0,13		23,8		111	5.8
<sup>(7)</sup> Romania	1,56	0,46	8,5	21,5		3,4	14,3	79	2510	8

<sup>(1)</sup> Cenci, 2002; <sup>(2)</sup> Cenci *et al.*, 2001, <sup>(3)</sup> Dabergami e Cenci, 2002; <sup>(4)</sup> Cenci *et al.*, 2003; <sup>(5)</sup> Cenci *et al.*, 2004; <sup>(6)</sup> Grammatica *et al.*, *in stampa*; <sup>(7)</sup> Unece, 2003 <sup>(8)</sup> Cenci *et al.*, 1995 <sup>(9)</sup> Privitera *et al.* 2003

Tab. 2.8 Concentrazione di microelementi nei muschi italiani ed europei

## 2.6 ANALISI STATISTICA

L'analisi statistica è stata condotta utilizzando principalmente il software XL-Stat 2010 e il software R.

L'analisi della varianza ad un fattore (ANOVA) è stata effettuata per valutare l'esistenza di differenze significative tra le concentrazioni di metalli pesanti nei diversi comparti ambientali analizzati, con particolare riferimento ai vegetali, e la variabilità interna al suolo quando campionato a diverse profondità. La significatività delle variazioni è stata valutata, sito per sito, mediante il test di Tukey e il test di Duncan con un livello di significatività di 0.05.

L'analisi di correlazione, attraverso i coefficienti di correlazione di Pearson, è stata applicata per valutare le correlazioni esistenti fra le concentrazioni di metalli

pesanti misurate e le correlazioni fra i risultati ottenuti nel monitoraggio delle matrici pedologiche e biologiche.

## 2.7 FATTORI DI ARRICCHIMENTO

La valutazione dello stato d'inquinamento di un suolo si avvale comunemente di formule che, attraverso il confronto tra le concentrazioni di metallo rilevate nella parte superficiale del suolo e il fondo naturale, permettono la collocazione del suolo stesso all'interno di uno schema classificativo che ne definisce lo "stato di salute" (Amorosi & Sammartino, 2005).

Tra i metodi di confronto più comunemente utilizzati in letteratura, vi sono:

1. l'**Indice di Geoaccumulo**  $I_{geo}$  (Müller, 1979; Förstner & Müller, 1981), definito da

$$I_{geo} = \log_2 C_n / (1,5 * B_n)$$

2. il **Fattore di Arricchimento** (Rubio et al., 2000), definito da

$$EF = (B_n - C_n) / C_n$$

dove:

$C_n$  = concentrazione di metallo nel campione a 20-30 cm di profondità  
 $B_n$  = tenore di fondo (*background*) nel campione a 90-100 cm di profondità

Questi indici, tipicamente geochimici, non sono applicabili in questo studio in quanto vengono campionati prevalentemente in suoli agricoli e mettono a confronto le concentrazioni di metallo rilevate a 20-30 cm con il fondo naturale definito a 90-100 cm. Più significativo risulta invece :

3. il **TER** (top enrichment factor) o **Fattore di Arricchimento Superficiale** (Colbourn e Thornton 1978), definito da

$$RTE: C_t / C_s$$

dove:

$C_t$  = concentrazione di metallo nel topsoil ad una profondità inferiore ai 15 cm

Cs = concentrazione di metallo nel subsoil ad una profondità >15 cm (tipicamente 30-50 cm)

Esistono numerosi studi all'interno dei quali è stato utilizzato questo tipo di indice in diverse realtà territoriali e diverse forme di inquinamento. Valori di RTE tra 1-2 sono imputabili ad inquinamento basso e moderato, mentre valori superiori a 20 sono stati ritrovati in prossimità delle miniere.

Esistono anche dei fattori di concentrazione che mettono in relazione il contenuto di metalli pesanti nel suolo e nelle piante. Ad esempio:

1. **il Cf** fattore di concentrazione (Chamberlain 1983) definito da:

$$\mathbf{Cf: Cp/Cs}$$

**dove :**

Cp = concentrazione del metallo nella pianta ( $\mu\text{g g}^{-1}$ )

Cs = concentrazione del metallo nel suolo ( $\mu\text{g g}^{-1}$ )

Generalmente i Cf riportano un andamento di questo tipo per i principali metalli pesanti: Zn>Cd>Ni>Cr>Pb

Per quanto riguarda i muschi è possibile valutare il fattore di accumulo nel tempo secondo Giordano et al. (2005) come:

$$\mathbf{LF = (C_{ex} - C_{or})/C_{or}}$$

dove:

C<sub>ex</sub> = è la concentrazione di metalli pesanti rilevati dopo un periodo (t<sub>1</sub>) di esposizione all'aria

C<sub>or</sub> = è la concentrazione di metalli pesanti rilevati prima dell'esposizione, al tempo 0 (T<sub>0</sub>)

## **CAPITOLO 3**

### **CASO DI STUDIO 1:**

#### **PROGETTO PER IL MONITORAGGIO E VALUTAZIONE DELLE CONCENTRAZIONI IN METALLI PESANTI E MICRO ELEMENTI SUL SISTEMA SUOLO - PIANTA IN AREE URBANE ADIBITE A VERDE PUBBLICO DELL'EMILIA – ROMAGNA**

### **3.1. INTRODUZIONE**

Il monitoraggio e la valutazione delle concentrazioni in metalli pesanti e micro elementi nel sistema suolo - pianta in aree urbane adibite a verde pubblico è di fondamentale importanza per il benessere e la salute dei cittadini. I parchi sono una importante risorsa per le città, utilizzati nel tempo libero da adulti e bambini. L'ambiente urbano è però ricco di fonti diffuse di inquinamento, basti pensare al traffico veicolare, al riscaldamento domestico, alle industrie e, ovviamente, anche i parchi ne subiscono gli effetti negativi. Una diminuzione di qualità dell'ecosistema parco urbano può essere causata dalla ricaduta al suolo di inquinanti aerodispersi, per via umida o secca, emessi da varie sorgenti antropogeniche. Tra i principali inquinanti aerotrasportati che possono avere effetti negativi sul suolo e sulle piante ricordiamo i metalli pesanti (tema della presente ricerca), gli idrocarburi policiclici aromatici (IPA) e le sostanze organiche volatili. Valutare la presenza di metalli pesanti nel suolo e nelle piante in termini igienico – sanitari riveste un ruolo di primaria importanza, in particolare per i bambini e per gli anziani, per il più facile contatto diretto con il sistema suolo-pianta nel caso dei primi e per una maggiore vulnerabilità delle vie respiratorie per entrambe le categorie.

Come indicano Sheppard S.C. *et al.* (1992) l'ingestione volontaria od involontaria di suolo è una voce importante nel determinare la quantità di elementi in traccia assimilata giornalmente dalla popolazione.

Età	Ingestione involontaria mg g <sup>-1</sup>	Ingestione volontaria mg g <sup>-1</sup>
1-3 anni	618-88	5000-5800
2-6 anni	160-30	
6-11 anni	50-30	
adulti	65-25	50000
giardinieri	66	

Tab. 3.1 *Ingestione volontaria ed involontaria di suolo a seconda dell'età. Elaborata da Sheppard S.C et. al., 1992.*

Si stima ad esempio che, in aree poco contaminate, la principale sorgente del Pb presente nel sangue sia dovuto al consumo di derrate alimentari e all'ingestione accidentale di suolo. In aree fortemente contaminate, come in prossimità degli stabilimenti siderurgici, o in ambiente urbano, la principale fonte attraverso cui il Pb è assimilato è l'ingestione involontaria del particolato argilloso (Sheppard S.C., *et al.*, 1992).

Gli stessi studi di Sheppard indicano che circa l'1% della popolazione infantile delle comunità urbane di città occidentali raggiunge livelli di Pb ematico per i quali possono manifestarsi effetti neurotossici.

Altri studi hanno dimostrato che se i livelli di Pb nel suolo dei parchi comunemente frequentati dai bambini arrivasse a 100 mg/kg di Pb, mediamente un bambino potrebbe essere esposto a 5 µg di Pb al giorno solo da questa fonte.

L'impiego integrato di indicatori come gli orizzonti superficiali del suolo, i muschi indigeni, la copertura arborea ed erbacea permette di ottenere numerose informazioni sia sulla concentrazione di questi inquinanti, che sul rateo di deposizione atmosferica al fine di stimare l'arricchimento nel tempo e il raggiungimento di soglie di tossicità. I suoli delle aree verdi sono infatti suoli non lavorati, pertanto non risentono di nessun rimescolamento degli orizzonti superficiali che invece caratterizza i suoli agricoli. Questo fa sì che i primi cm di suolo raccolgano e accumulino nel tempo tutti gli inquinanti e i nutrienti che vengono depositati per ricaduta atmosferica secca ed umida. Il destino degli inquinanti all'interno del profilo del suolo non è dunque legato ad una azione meccanica di rimescolamento del terreno, ma segue le leggi naturali di mobilità

chimico fisica e biologica tipica dei suoli naturali. Un altro parametro molto importante ai fini della presente ricerca, che distingue i terreni delle aree verdi indagate dai terreni agricoli, è il non utilizzo di fertilizzanti e fitofarmaci che, contenendo tracce di metalli pesanti, potrebbero inficiare i risultati del lavoro, perdendo il significato di monitoraggio delle ricadute di inquinanti aerodispersi.

Esperienze in tal senso sono già state sviluppate sui parchi pubblici della città di Roma da parte dell'Istituto Superiore di Sanità in collaborazione con la Commissione Europea, Centro Comune di Ricerca di Ispra (Beccaloni *et al.*, 2003).

Il monitoraggio è stato ripetuto stagionalmente su un numero significativo di stazioni al fine di analizzare tessuti vegetali e i campioni di suolo prelevati in momenti diversi dell'anno. Questo permette di ottenere un campione rappresentativo del contenuto medio di metalli pesanti al variare delle condizioni fisico-chimiche interne al suolo (umidità, temperatura, reazione ecc.) ed esterne (climatiche) che influenzano la mobilità lungo il profilo e l'assorbimento degli stessi da parte dei vegetali. Le medesime considerazioni valgono per i vegetali; è noto infatti che l'accumulo degli elementi possa variare significativamente al modificarsi dello stato vegetativo della pianta.

La ripetizione in diversi periodi di tempo permette inoltre di stimare il rateo di deposizione atmosferica che generalmente aumenta nella stagione invernale e diminuisce in quella estiva.

### **3.2 INDIVIDUAZIONE E CARATTERIZZAZIONE DEI SITI DI MONITORAGGIO**

Il monitoraggio relativo alla valutazione del contenuto in metalli pesanti e microelementi nel sistema suolo-pianta è stato applicato a 5 parchi pubblici cittadini e ad un parco pubblico collinare. I siti di indagine si riferiscono a tre realtà urbane dell'Emilia – Romagna: Bologna, Ferrara, Cesena. Per ciascuno di tali siti si è fatto riferimento ad una area a verde pubblico molto frequentata e collocata all'interno del sistema urbano ed ad un'altra posta ad una significativa distanza dalla stessa città. Tale scelta è stata dettata dalla necessità di mettere a

confronto due aree a differente impatto antropico: il parco cittadino particolarmente stressato dalla ricaduta di inquinanti aerodispersi tipici delle città densamente trafficate; il parco extraurbano meno soggetto all'inquinamento dell'atmosfera urbana. La scelta di ogni area è stata concordata con le strutture amministrative locali che hanno partecipato al progetto. La tabella 3.2 evidenzia le sei aree a verde pubblico scelte per l'indagine e la figura 3.1 mostra la localizzazione geografica di tali aree.

Tipologie delle aree a verde pubblico	Città		
	Bologna	Ferrara	Cesena
Aree a verde pubblico collocata all'interno del sistema urbano	Parco "Giardini Margherita" (Bo-M)	Parco Massari (Fe-M)	Giardini pubblici G.Verdi (Ce-V)
Aree a verde pubblico collocata all'esterno del sistema urbano principale	Parco collinare Cavaioni (Bo-C)	Parco urbano G.Bassani (Fe-B)	Un Parco "per Fabio" (Ce-F)

*Tabella 3.2 – Aree a verde pubblico situate all'interno e all'esterno del sistema urbano in tre città dell'Emilia - Romagna.*

All'interno di ciascuna delle sei aree è stato individuato un transetto caratterizzato da due o tre aree di monitoraggio, numero variabile a seconda della estensione areale del parco, a distanza crescente dalla viabilità principale. Tale scelta è stata fatta per monitorare meglio l'accumulo di inquinanti imputabili al traffico veicolare che, secondo la letteratura corrente, si concentrano entro i primi 30 m di distanza dal ciglio stradale. (Kober *et al.*, 1999)

Ogni area di saggio è stata rappresentata su ortofotopiano digitale in ambiente GIS ed ogni stazione è stata georeferenziata mediante coordinate piane nel sistema di riferimento UTM WGS'84 utilizzando un sistema GPS.

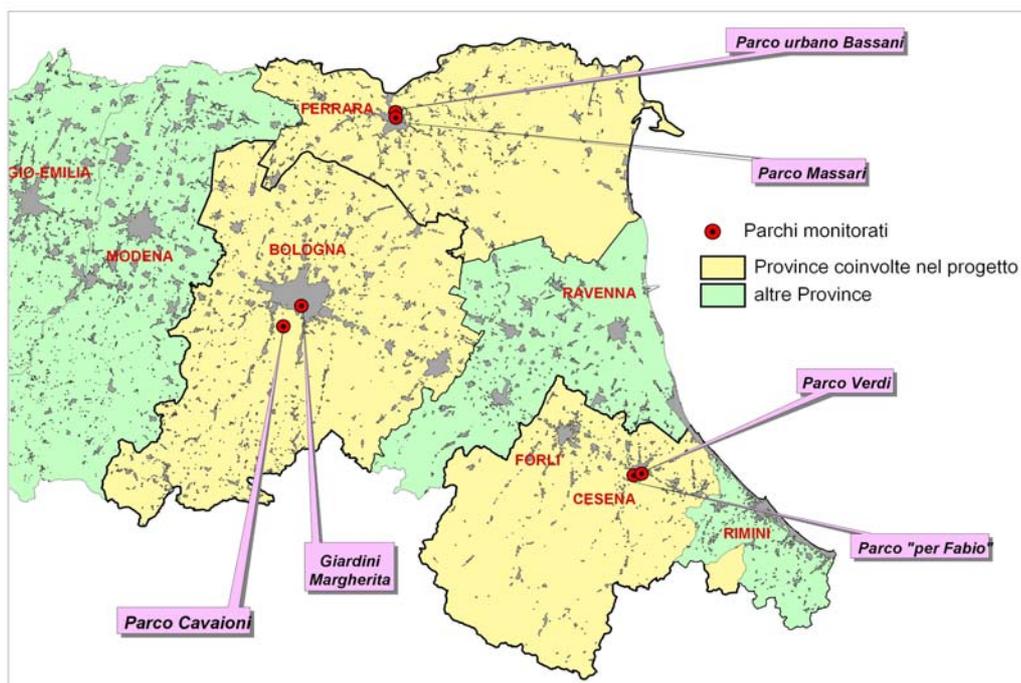


Fig. 3.1 – Localizzazione geografica delle 6 aree individuate come siti del monitoraggio del sistema suolo-pianta

### **Parco “Giardini Margherita” – Bologna centro città (Bo-M)**

Il parco Giardini Margherita (Bo-M) è il più conosciuto e frequentato dei parchi pubblici bolognesi, a pochi passi dal centro storico, fra le Vie Murri e Castiglione. Si estende per circa 26 ettari e rappresenta il 2% del verde cittadino. L'apertura ufficiale risale al 1879 ed è caratterizzato dalla presenza di numerose piante con la predominanza di specie caducifoglie e autoctone. Vi si riconoscono tigli, querce, tassi e cedri, importanti esemplari di platani, pini, ippocastani e magnolie disposti in gruppi che si aprono su ampi spazi all'interno di un tracciato costituito da viali principali e secondari di notevole suggestione. Durante degli scavi archeologici fu anche ritrovata una tomba etrusca, che venne alzata al livello attuale del terreno ed è quindi visibile a tutti. Attualmente ospita un asilo nido e diverse strutture ricreative che vanno dai campi sportivi (tennis, basket e calcio) ai giochi per bambini. All'interno del parco sono stati individuati tre aree di campionamento per meglio identificare la ricaduta di inquinanti dovuta al traffico veicolare: l'area **Bo-M1** è situata in prossimità dell'asilo (viale M.Giurini), l'area **Bo-M2** si trova nella porzione di parco confinante con il trafficato viale di circonvallazione (Viale

G.Gozzadini), mentre l'area **Bo-M3** si trova nella parte centrale del parco a circa 500 m metri di distanza dalla viabilità principale e secondaria nei pressi delle tombe etrusche.

#### ***Parco "Cavaioni" – Bologna collina (Bo-C)***

Il Parco Cavaioni, all'interno del quartiere S.Stefano, è uno dei più estesi parchi collinari (circa 220 m s.l.m.m) bolognesi ed è stato acquisito dall'amministrazione comunale, in fasi successive, dalla metà degli anni '60. L'area del Parco, che comprende vaste zone a bosco e a prato e terreni coltivati, circonda la testata del torrente Ravone e si spinge a cavallo dello spartiacque che sovrasta il versante destro del fiume Reno. È caratterizzato, tra l'altro, da un piccolo laghetto, particolarmente ricco di presenze animali e circondato da un lembo di vegetazione di ripa. Il Parco ha un'estensione di circa 38 ha.

Il Parco Cavaioni è raggiungibile, dal centro di Bologna, percorrendo Via di Casaglia oppure le Vie San Mamolo e dei Colli. Il primo sito di campionamento (**Bo-C1**) individuato ricade in prossimità della strada principale (via di Casaglia) mentre il secondo si trova lungo il sentiero boscato che porta al maneggio (**Bo-C2**).

#### ***Parco Massari –Ferrara (Fe-M)***

Il parco prende il nome dall'attiguo palazzo eretto alla fine del Cinquecento ed è il più vasto dei giardini pubblici entro le mura della città di Ferrara. La superficie è di circa 4 ettari. Verso la metà del XIX secolo i conti Massari acquisirono il palazzo modificando tutto il complesso come un parco all'inglese. Il disegno delle aiuole è quello ottocentesco e molti alberi sono più che secolari: oltre ai due cedri del Libano all'ingresso, ci sono alcuni tassi, un imponente ginkgo e la gigantesca farnia presso l'ingresso di Corso Ercole I d'Este. Dal 1936 è proprietà del Comune di Ferrara, che lo ha adibito a parco pubblico. Viste le modeste dimensioni del parco sono stati individuati due soli siti di campionamento, uno all'interno del parco (**Fe-M2**), uno vicino ai cancelli su Corso Porta a Mare (**Fe-M1**), una delle strade più ampie e trafficate del centro storico.

### ***Parco urbano Bassani– Ferrara (Fe-B)***

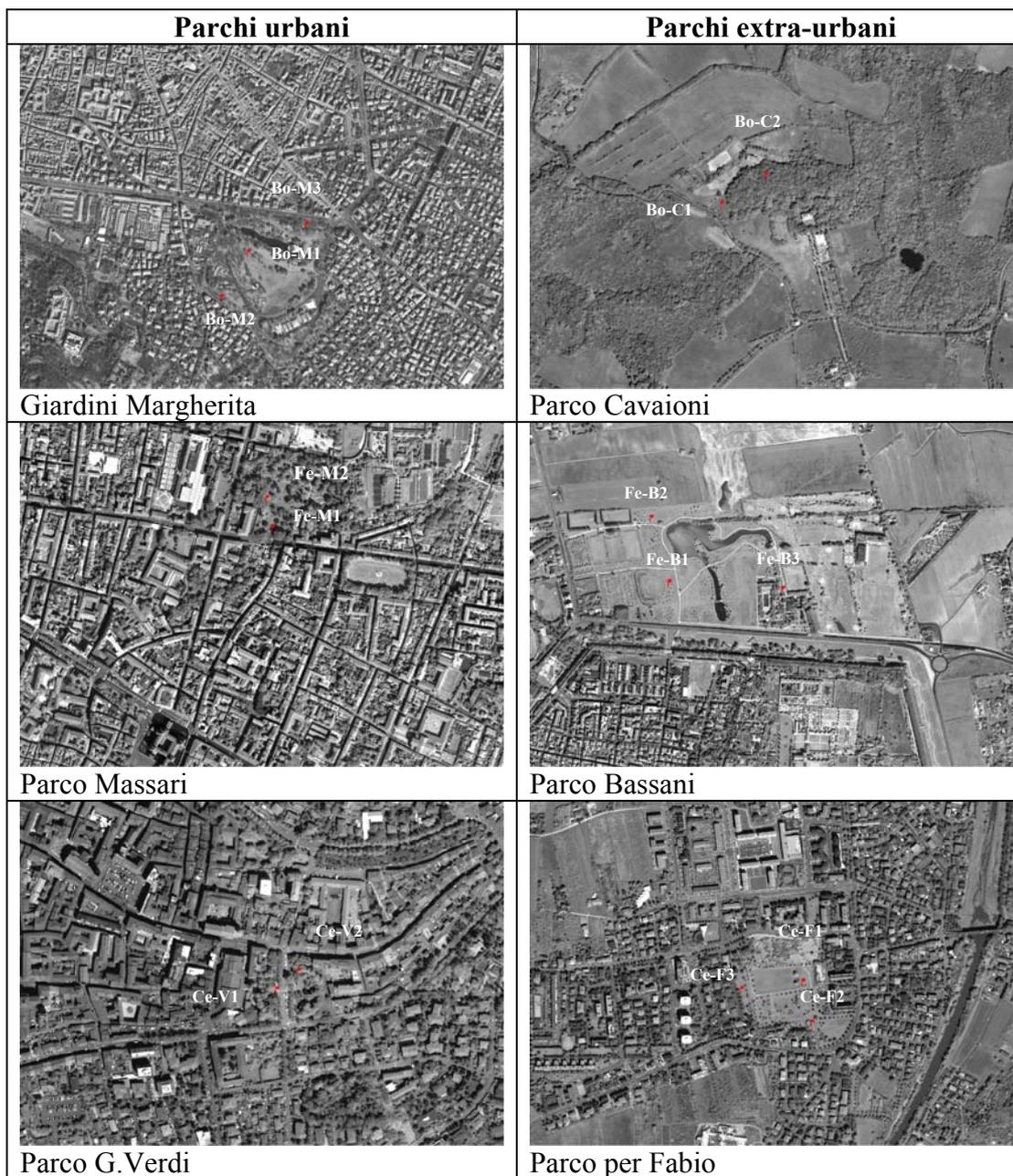
Il Parco urbano si trova in un' area di 1.200 ettari compresa tra la città di Ferrara e il Po. Era riserva di caccia degli Estensi, luogo votato agli svaghi e ai divertimenti. Il Parco è un sistema articolato di zone verdi attrezzate per il tempo libero e la ricreazione, con laghetti, piste ciclabili, giochi per bambini e area picnic. Le dimensioni piuttosto vaste del parco permettono l'individuazione di tre distinti e differenti siti di campionamento: il sito **Fe-B1** si trova all'interno del parco a 400 m della strada principale, il sito **Fe-B2** ai confini nord del parco in prossimità dei campi coltivati, il sito **Fe-B3** tra la piscina comunale e il campo da golf.

### ***Parco G.Verdi –Cesena (Ce-V)***

Il giardino pubblico G.Verdi è un piccolo parco situato nel centro storico della città di Cesena. Il parco sorge in prossimità del Teatro Comunale su via Comandino e a cavallo di via Verdi. Si rinvennero essenze arboree caducifoglie e sempreverdi di notevoli dimensioni. I campioni sono stati effettuati rispettivamente nella porzione di parco adiacente al teatro (**Ce-V1**) e nel parco dall'altra parte di via Verdi in prossimità di via Comandino (**Ce-V2**). Durante il monitoraggio autunnale i lavori in corso all'interno del parco hanno impedito la raccolta dei campioni nell'area Ce-V2.

### ***Parco“per Fabio” – Cesena (Ce-F)***

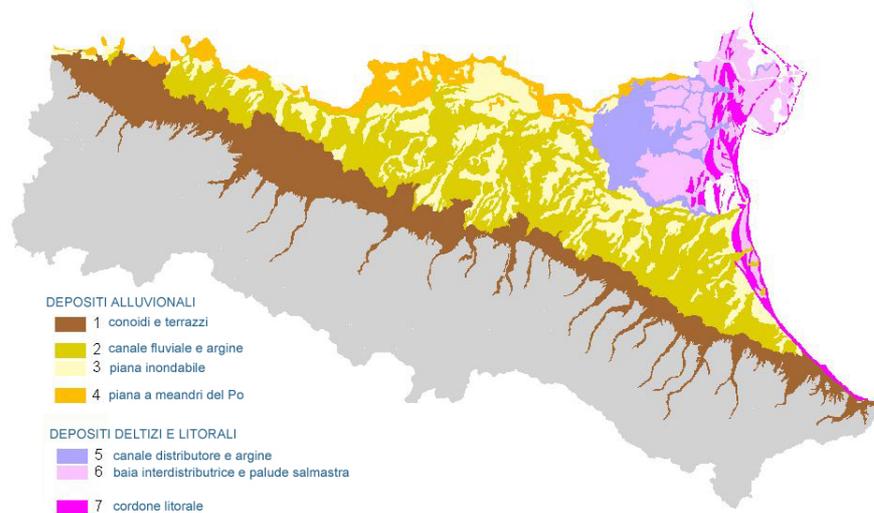
È un parco piuttosto ampio realizzato all'interno di una piccola cava ai margini della gola del fiume Savio. È un parco ricco di specie arboree esotiche e di latifoglie autoctone come i tigli. In questo parco sono stati individuati tre punti di campionamento a distanza variabile dalla strada principale: **Ce-F1** è situato sopra i campi sportivi in prossimità di via Savio a 100m dalla strada secondaria e 400m dalla principale, **Ce-F2** è situato a 80m dalla strada principale e, **Ce-F3** è situato nella parte sommitale del parco a 20 m dalla strada secondaria.



*Fig.3.2 Rappresentazione su ortofotopiano digitale dei parchi urbani e posizione degli areali di campionamento*

### 3.3 LITOLOGIA E PEDOLOGIA

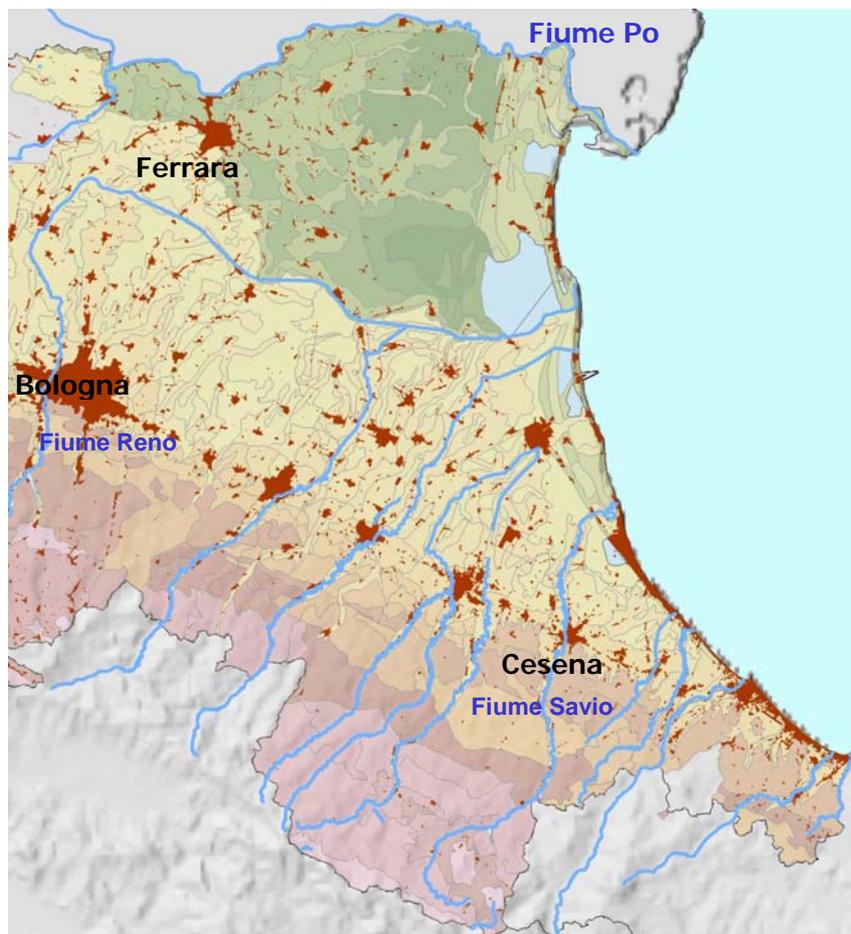
Le tre aree di studio ricadono all'interno della porzione emiliano-romagnola della Pianura Padana, a sud-est del fiume Po. La gran parte dei sedimenti che affiorano sulla superficie della pianura emiliano-romagnola sono recenti (età olocenica), molti dei quali si sono depositati negli ultimi duemila anni. Essi derivano dalla complessa relazione fra il fiume Po, a nord, i fiumi appenninici, a sud e il Mare Adriatico, a est (RER-SGSS).



*Fig. 3.3 Carta geologica della Pianura Padana in Emilia-Romagna.(Da:SGSS).*

I depositi che caratterizzano l'area ferrarese sono dominati dal complesso divagare del fiume Po e pertanto risentono notevolmente delle caratteristiche geochimiche e mineralogiche dei sedimenti del fiume stesso. L'area Bolognese è invece dominata da sedimenti dei fiumi appenninici compresi fra il Reno e il Sillaro, il cui bacino di drenaggio è caratterizzato da rocce sedimentarie con età comprese tra il Cretaceo e il Pliocene, prevalentemente argillose, dominate dal "complesso caotico", una unità litostratigrafica caratterizzata da blocchi e strati deformati di torbiditi immersi in argille di mare profondo. A est del fiume Sillaro la geologia appenninica cambia lasciando il posto alla formazione Marnoso Arenacea miocenica, che caratterizza i versanti vallivi della città di Cesena al cui interno scorre il fiume Savio.

Recenti studi (Amorosi *et al.* 2002; 2007) hanno dimostrato che i sedimenti originati dal fiume Po e i sedimenti derivati dai fiumi appenninici (dal Reno al Sillaro e dal Savio al Marecchia) sono ben distinguibili da un punto di vista geochimico e mineralogico. In particolare i sedimenti antichi pleistocenici ed olocenici e quelli olocenici più recenti del fiume Po sono caratterizzati dalla presenza significativa di minerali derivati da rocce mafiche e ultramafiche provenienti dallo smantellamento dei complessi ofiolitici delle Alpi occidentali. Pertanto la frazione fine ( $<63 \mu\text{m}$ ) è particolarmente ricca in anfiboli, serpentino e miche e risultano abbondanti fra gli elementi in traccia Cr, Ni, Mn e Co. Valori particolarmente elevati di Mg distinguono questi sedimenti e i suoli su di essi originatisi da quelle delle altre aree analizzate.



*Fig.3.4 stralcio della carta pedologica tratto da: “Carta pedologica della pianura emiliano romagnola scala 1:250.000 (RER.SGSS)”. In verde i “Vertiosols”, in giallo i “Cambisols”, in arancio i “Calcisols”.*

I terreni bolognesi, infatti, ben lontani dal ricevere apporti dal fiume Po, sono caratterizzati anch'essi da abbondanza di silicati, feldspati e K-miche. Il tenore in Mg è decisamente meno abbondante (circa 1/3 inferiore) che nell'area Ferrarese così come Cr, Ni e Co. Leggermente più elevato il tenore in Ca ma non così elevato come nell'area Cesenate dominata dai sedimenti dei fiumi romagnoli il cui bacino di drenaggio attraversa la formazione Marnoso-Arenacea. In questi sedimenti caratterizzante è la presenza abbondante di dolomite e calcite. Tra gli elementi in traccia è da sottolineare la presenza di Sr che aumenta all'aumentare del contenuto di carbonati e il minor tenore di Fe. (Amorosi et. al., 2002)

Le caratteristiche pedologiche dei suoli oggetto di studio riflettono coerentemente la natura del substrato geolitologico dal quale si originano. I suoli ferraresi rappresentano i suoli tipici che si ritrovano nelle parti settentrionale e centro-occidentale della pianura deltizia emiliano romagnola, con idromorfia profonda, a tessitura contrastante (fine su media), diverse evidenze di riorganizzazione interna dei carbonati e di contrazione e rigonfiamento delle argille (vertic cambisols). I suoli bolognesi sono tipici delle aree morfologicamente rilevate della pianura alluvionale (alta pianura), ad alterazione biochimica e forte differenziazione del profilo. Sono suoli pianeggianti molto profondi; a tessitura moderatamente fine o fine; a buona disponibilità di ossigeno; non calcarei negli orizzonti superficiali e nella parte superiore di quelli profondi; neutri o debolmente alcalini (haplic cambisols). Essi hanno un'elevata variabilità negli orizzonti profondi, in particolare per lo scheletro (non ghiaiosi o ghiaiosi) ed il contenuto in carbonati (calcarei o non calcarei). I suoli cesenati, tipici dei dossi fluviali di recente formazione, presentano una moderata differenziazione del profilo, evidenze molto deboli di riorganizzazione interna dei carbonati. Sono pianeggianti molto profondi; a tessitura medio fine; moderatamente alcalini calcarei. Questi suoli si sono formati in sedimenti fluviali a prevalente tessitura media, la cui deposizione è per la maggior parte inquadrabile nell'ambito degli eventi alluvionali che hanno caratterizzato l'ultimo millennio (calcaric cambisol).

### 3.4 MATERIALI E METODI

Per ogni sito individuato all'interno dei parchi è stato effettuato un campionamento stagionale di suolo, cotico erboso, muschio, apparato fogliare di piante arboree sempreverdi e latifoglie. La cadenza è stata quadrimestrale ed in particolare:

- *I periodo (primavera)*. Prelievo dei vegetali fogliari da piante arboree sempreverdi o latifoglie, dei muschi, del cotico erboso, dell'orizzonte superficiale del suolo (0-3 cm) e di quello immediatamente sottostante (3-10 cm);
- *II periodo (estate)*. Prelievo dei vegetali fogliari da piante arboree di latifoglie o sempreverdi;
- *III periodo (autunno)* Prelievo dei vegetali fogliari da piante arboree di latifoglie o sempreverdi;
- *IV periodo (inverno)*. Prelievo dei vegetali fogliari da piante arboree sempreverdi, dei muschi, del cotico erboso, dell'orizzonte superficiale del suolo (0-3 cm), di quello immediatamente sottostante (3-10 cm) e di quello compreso tra 50 e 70 cm come controllo di fondo (subsoil background).

Il suolo è stato campionato aprendo manualmente il profilo avendo cura di eliminare le porzioni di terreno venute a contatto con la pala metallica mediante riprofilatura con spatola polietilenica. Foglie muschi ed erba sono anch'essi stati campionati manualmente sito per sito. Per quanto riguarda i muschi, si sono campionati muschi appartenenti alla specie *Hypnum cupressiforme*, in accordo con quanto indicato da Cenci *et al.*(1999) e dall'*European Heavy Metal Survey* (EHMS) per i territori a clima arido dell'Europa continentale e mediterranea.

Per una descrizione più dettagliata sulle modalità di campionamento, il trattamento e l'analisi dei campioni si rimanda al Capitolo 2 "Materiali e metodi".

### 3.5 RISULTATI

#### 3.5.1 Metalli pesanti pseudo-totali nei suoli analizzati.

Gli orizzonti superficiali campionati (0-3 cm) presentano in ogni sito le medesime caratteristiche: uso del suolo a prato polifita, struttura grumosa, colore nero (7.5YR 2.5/1 – 2.5 YR 2.5/1), tessitura da franco limosa a franco limoso-argillosa, abbondante presenza di radici erbacee fini, pH neutro alcalino, buon contenuto in carbonio organico totale (da 40 g Kg<sup>-1</sup> a 60 g Kg<sup>-1</sup>).

L'unico campione che presenta caratteristiche differenti è il parco collinare Cavaioni nell'area Bo-C2: la tessitura è molto più sabbiosa rispetto alle altre, l'uso del suolo è a bosco misto di latifoglie e il pH si discosta dai precedenti in quanto particolarmente acido. Ciò fa sì che il contenuto di metalli pesanti in questo campione non sia confrontabile con i precedenti in quanto le diverse caratteristiche tessiturali e soprattutto la diversa reazione, influenzano diversamente la mobilità dei metalli pesanti all'interno del suolo.

CITTA'	PARCO	PROFONDITA' (cm)	pH in acqua	TOC* g Kg <sup>-1</sup>	Tessitura**
FERRARA	<i>FE-B</i>	0-3	7.7	61,4	-
		3-10	8.1	27,6	AL
		>50	8.3	16,4	FA-AL
	<i>FE-M</i>	0-3	7.8	48,2	-
		3-10	8.1	17,9	AL
		>50	8.5	6,8	FA-AL
CESENA	<i>CE-F</i>	0-3	7.9	41,2	-
		3-10	8.2	20,7	FL
		>50	8.7	3,6	FL
BOLOGNA	<i>BO-M</i>	0-3	7.2	58,1	-
		3-10	7.6	21,2	FL
		>50	7.6	15,3	FL
	<i>BO-C1</i>	0-3	7.15	74,8	-
		3-10	7.5	21,5	FAL
		>50	n.d	n.d	AL
	<i>BO-C2</i>	0-3	4.55	114	-
		3-10	4.22	57.6	FSL
		>50	4.28	13.5	SF
*ossidazione umida a caldo secondo metodo Springer e Klee (1954)					
** metodo della manipolazione manuale.					

Tabella 3.3 – Profondità di campionamento, reazione (pH), Carbonio Organico Totale (TOC) e tessitura dei suoli analizzati.

La valutazione dei risultati del monitoraggio, relativi al contenuto in elementi pseudo-totali presenti nel suolo, viene discussa per singolo elemento facendo riferimento ai valori limite del D. Lgs 152/06 riportati in tabella 2.4.

In tabella 3.4 sono riportati i risultati analitici ottenuti dal campionamento del suolo di seguito brevemente illustrati.

	As	Co	Cr	Cu	Mg	Ni	Pb	Ti	V	Zn
<b>D.L</b>	0,88	0,15	0,26	0,15	0,7	0,20	0,60	0,34	0,24	0,05
<b>Bo-M1</b>	7,75	14,48	75,68	45,84	6784,0	63,44	58,24	541,60	60,52	120,00
<b>Dev.Std</b>	0,54	1,25	3,73	2,04	328,1	2,26	4,64	52,04	3,68	3,17
<b>Bo-M2</b>	6,02	11,85	70,08	57,22	7392,0	55,32	111,66	422,14	56,88	132,86
<b>Dev.Std</b>	0,54	0,26	7,07	6,36	497,8	0,23	16,38	13,94	6,17	9,36
<b>Bo-M3</b>	8,20	13,27	78,96	43,52	7640,0	60,60	29,14	517,60	61,20	105,12
<b>Dev.Std</b>	0,24	0,88	3,62	0,34	113,1	0,17	2,05	37,34	1,58	1,36
<b>Bo-C1</b>	3,53	15,62	74,16	43,58	7710,0	45,76	28,06	380,54	73,38	120,84
<b>Dev.Std</b>	1,57	1,30	3,62	6,41	421,4	4,19	0,43	31,03	0,76	7,75
<b>Bo-C2</b>	5,93	7,19	31,22	21,71	4890,0	16,88	107,72	409,38	43,96	86,86
<b>Dev.Std</b>	0,70	0,18	0,28	1,30	263,0	0,18	51,59	18,98	1,02	3,59
<b>Fe-B1</b>	10,63	13,20	91,40	22,60	12068,0	79,40	14,50	631,60	36,50	67,00
<b>Dev.Std</b>	0,33	0,08	1,94	2,75	20,13	0,74	0,53	20,71	1,21	5,65
<b>Fe-B2</b>	7,94	16,85	123,49	49,83	15392,0	104,24	31,04	645,20	59,37	107,70
<b>Dev.Std</b>	0,48	0,07	5,67	10,28	610,9	1,92	3,59	147,08	4,99	6,42
<b>Fe-B3</b>	4,85	11,60	86,80	33,10	11660,0	69,30	42,70	580,40	34,50	104,80
<b>Dev.Std</b>	0,41	0,08	3,80	6,52	315,54	1,33	2,06	83,90	3,10	6,03
<b>Fe-M1</b>	6,48	13,07	90,26	62,28	12188,0	75,80	103,83	575,40	43,63	173,55
<b>Dev.Std</b>	0,86	1,18	9,81	3,42	1691,4	7,92	8,58	176,78	6,46	25,95
<b>Fe-M2</b>	7,21	13,90	100,90	53,40	12308,0	80,00	98,60	700,00	48,70	142,50
<b>Dev.Std</b>	0,54	0,76	5,40	4,20	412,95	1,24	10,51	32,99	4,92	6,26
<b>Ce-F1</b>	5,99	12,40	51,60	29,20	12336,0	41,90	14,40	526,40	47,40	77,90
<b>Dev.Std</b>	0,29	0,48	2,78	1,55	66,63	0,46	1,29	29,02	1,40	3,50
<b>Ce-F2</b>	7,67	12,70	56,40	31,90	11864,0	45,00	19,50	506,80	52,80	74,40
<b>Dev.Std</b>	0,36	0,68	2,82	2,29	459,00	2,03	3,03	81,12	2,69	6,71
<b>Ce-F3</b>	6,80	12,18	49,87	56,66	11438,0	41,95	45,03	515,00	44,89	85,78
<b>Dev.Std</b>	0,43	0,88	2,87	3,03	851,4	3,60	4,76	133,22	3,97	9,93
<b>Ce-V1</b>	6,31	9,00	49,30	32,40	8232,0	30,90	53,40	510,80	35,30	105,00
<b>Dev.Std</b>	0,44	0,08	4,74	8,40	463,24	1,63	2,82	115,49	4,05	6,23
<b>Ce-V2</b>	6,98	10,10	46,20	32,40	9064,0	35,20	50,80	560,00	41,60	115,70
<b>Dev.Std</b>	0,91	1,09	3,62	3,38	267,29	2,18	1,24	34,18	1,17	4,55
<b>min</b>	3,53	7,19	31,22	21,71	4890,0	16,88	14,40	380,54	34,50	67,00
<b>max</b>	10,63	16,85	123,49	62,28	15392,0	104,24	111,66	700,00	73,38	173,55
<b>media</b>	6,82	12,49	71,75	41,04	10064,4	56,38	53,91	534,86	49,38	108,00

*Tab. 3.4 - Concentrazione di microelementi nel suolo nelle diverse aree di monitoraggio. Campionamento superficiale (0-3 cm). Valori espressi in mg kg<sup>-1</sup>.*

		As	Co	Cr	Cu	Mg	Ni	Pb	Ti	V	Zn
<b>D.L</b>		0,88	0,15	0,26	0,15	0,7	0,20	0,60	0,34	0,24	0,05
<b>Bo-M2</b>	3-10cm	7,35	12,70	70,52	48,56	7332	57,56	108,1	325,2	55,68	107,1
<b>Dev.Stn</b>		0,02	0,77	5,94	5,54	650,5	5,83	13,92	12,16	4,53	9,67
<b>Bo-M2</b>	>50cm	7,52	13,12	68,84	47,28	7272	60,52	86,44	295,4	53,96	99,1
<b>Dev.Stn</b>		0,11	0,46	4,13	0,57	237,6	0,74	2,43	82,87	4,92	0,85
<b>Bo-C1</b>	3-10cm	6,36	21,11	87,96	41,88	8532	57,00	32,50	384,0	82,16	110,2
<b>Dev.Stn</b>		0,75	0,58	4,58	0,06	175,4	1,30	0,23	32,70	0,23	4,36
<b>Bo-C2</b>	3-10cm	7,02	7,58	34,34	24,40	4952	17,07	156,8	381,4	48,12	84,7
<b>Dev.Stn</b>		0,63	0,13	0,20	0,01	33,9	0,18	0,23	5,43	0,51	1,30
<b>Bo-C2</b>	>50cm	8,85	11,31	42,20	21,86	7616	24,87	43,00	414,6	58,28	100,4
<b>Dev.Stn</b>		0,80	0,07	0,74	0,40	90,5	0,21	0,17	26,81	2,43	1,13
<b>Fe-M1</b>	3-10cm	6,60	12,64	86,76	62,60	11556	73,84	93,88	455,6	38,85	115,8
<b>Dev.Stn</b>		1,26	0,03	1,98	2,09	130,1	0,57	1,98	18,67	1,03	1,64
<b>Fe-M1</b>	>50cm	7,51	12,98	93,28	54,88	12508	77,08	67,04	474,8	38,86	103,3
<b>Dev.Stn</b>		1,68	0,29	4,75	0,45	560,0	2,88	4,19	32,24	1,95	6,62
<b>Fe-B2</b>	3-10cm	7,70	16,14	116,8	43,65	14453	96,51	30,45	591,7	55,81	115,6
<b>Dev.Stn</b>		0,33	0,08	1,94	2,75	20,1	0,74	0,53	20,71	1,21	5,65
<b>Fe-B2</b>	>50cm	9,00	17,26	123,1	42,88	15520	105,4	33,61	551,6	56,00	96,6
<b>Dev.Stn</b>		0,51	0,29	3,11	1,13	294,2	1,24	0,07	46,95	2,83	1,36
<b>Ce-F3</b>	3-10cm	6,48	11,71	46,64	55,88	11012	40,48	41,44	392,3	41,24	75,2
<b>Dev.Stn</b>		0,20	0,13	0,23	0,51	84,9	0,34	0,34	5,83	0,40	0,40
<b>Ce-F3</b>	>50cm	5,80	12,93	50,92	27,80	12104	42,52	23,78	433,2	45,32	59,5
<b>Dev.Stn</b>		0,06	0,09	0,51	0,38	11,3	0,28	0,77	17,54	0,62	0,62
<b>min</b>		5,80	7,58	34,34	21,86	4952	17,07	23,78	295,40	38,85	59,56
<b>max</b>		9,00	21,11	123,1	62,60	15520	105,4	156,8	591,73	82,16	115,8
<b>media</b>		7,29	13,59	74,68	42,88	10259	59,35	65,20	427,28	52,21	97,09

Tab. 3.5. Concentrazione di microelementi nel suolo nelle diverse aree di monitoraggio. Campionamento sottosuperficiale. Valori espressi in mg kg<sup>-1</sup>.

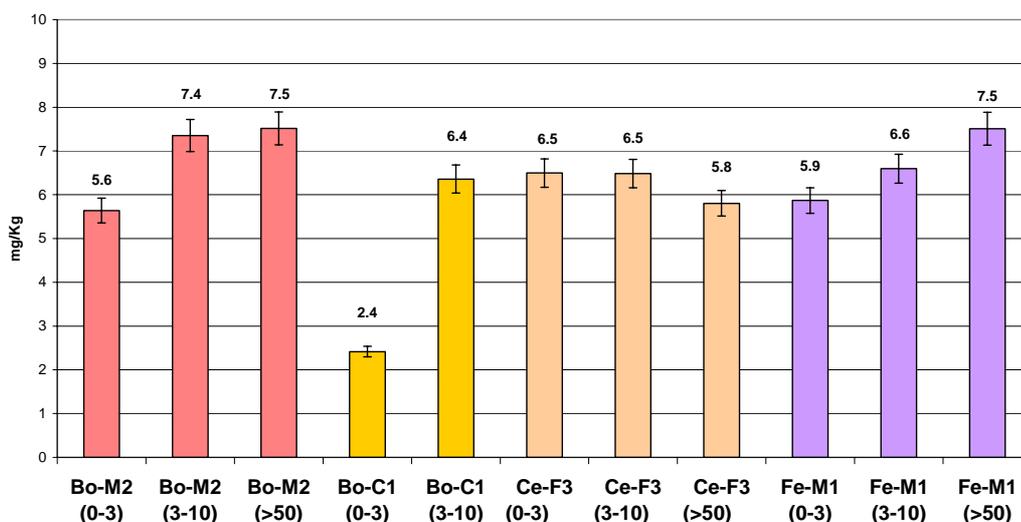
**Argento.** L'intervallo di valori comuni nel suolo per l'argento è compresa tra 0,03 e 0,4 mg kg<sup>-1</sup> (Smith e Carson, 1977); nei suoli dei parchi la concentrazione di Ag è inferiore al limite di rilevabilità strumentale (DL<0,2 mg kg<sup>-1</sup>), non evidenziando valori anomali.

**Arsenico.** Il valore di fondo (background) per l'As nei suoli naturali è generalmente basso e si colloca in un intervallo di valori compreso tra 0,2 e 25 mg kg<sup>-1</sup> (Kabata-Pendias, 2001) con una valore medio di 3,6-8,8 mg kg<sup>-1</sup> (I.Pais e

B.Jones, 2000). Bini *et al.* (1998) trovano valori di As, determinati in diversi suoli italiani, compresi tra 4 e 197 mg kg<sup>-1</sup>, con un valore medio di 41 mg kg<sup>-1</sup>; i valori più alti si riferiscono però a suoli antropogenici contaminati da fonti di As. L'intervallo di valori che si riscontra nei parchi monitorati nell'orizzonte superficiale è compreso tra 3,5 e 11 mg kg<sup>-1</sup>, valori confortati dall'analisi all'ICP-massa ed in linea con i valori riscontrati in suoli non contaminati.

Il confronto con i risultati ottenuti dal campionamento di suolo alla profondità compresa fra 3 e 10 cm, e alla profondità superiore a 50 cm ha permesso di osservare meglio l'andamento degli arseniati. In tutti i siti studiati, i valori dell'arsenico aumentano con l'aumentare della profondità del campione di suolo prelevato (Fig.3.5). Questo trend suggerisce che l'arsenico sia già presente nel substrato da cui si è evoluto il suolo e che solo una piccola parte delle quantità rilevate sia imputabile direttamente ad un apporto esterno.

**Andamento degli arseniati nel suolo**



*Fig.3.5 Andamento degli arseniati nei suoli campionati a diverse profondità*

**Antimonio.** L'abbondanza di antimonio presente nella crosta terrestre è molto bassa; nella superficie del suolo la concentrazione di Sb è compresa nell'intervallo tra 0,01 e 1 mg kg<sup>-1</sup>. Il limite di rilevabilità strumentale (DL) è di 1,76 mg kg<sup>-1</sup> e la concentrazione con ICP-OES, considerando l'intervallo di confidenza per la ripetizione del dato, è sempre inferiore a tale valore; l'indagine più approfondita

con ICP-massa ha messo in evidenza come l'intervallo di Sb nei suoli dei parchi sia compreso tra 0,26 e 3,12 mg kg<sup>-1</sup>; quest'ultimo dato è stato ritrovato nel campione proveniente dai Giardini Margherita di Bologna, in prossimità dei viali di circonvallazione (Bo-M2). Il dato si mantiene comunque al di sotto del limite fissato dal D.Lgs. 152/06 per i siti ad uso verde pubblico, privato e residenziale pari a 10 mg kg<sup>-1</sup> di sostanza secca.

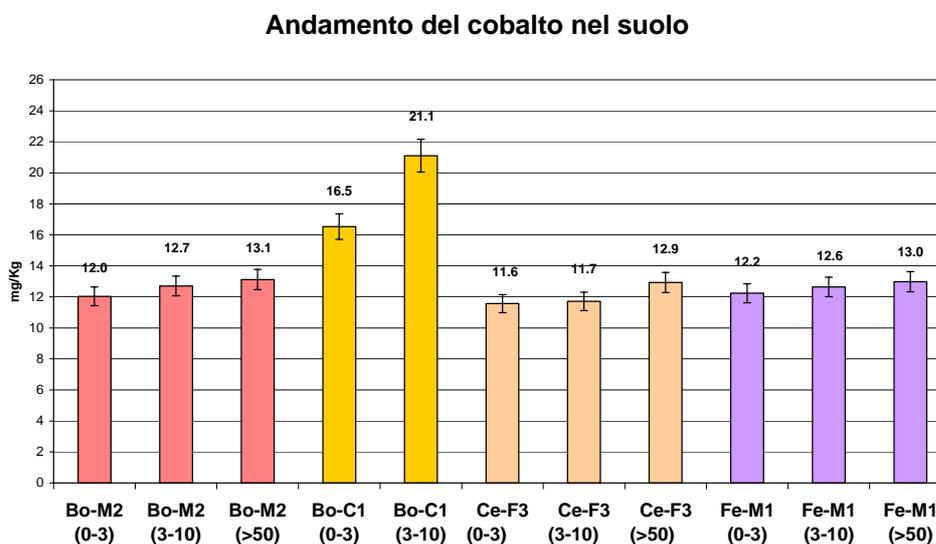
**Bario.** Il Bario è presente nel suolo naturale in concentrazioni molto variabili, strettamente legate alla natura del substrato litologico da cui il suolo trae origine; a scala mondiale l'intervallo di valori di suoli non contaminati è da 19 a 3000 mg kg<sup>-1</sup> con un intervallo medio tra 330 e 520 mg kg<sup>-1</sup>. I dati attuali riferiti ai sei parchi monitorati sono in linea con tali valori, con un *range* di concentrazione che va da 140 a 505 mg kg<sup>-1</sup>. Non è stato possibile approfondire lo studio dell'unico sito con valori di bario più elevati (700 mg kg<sup>-1</sup>) rilevati nell'epipedon di Ce-V2 nella campagna primaverile, in quanto il parco è stato smantellato prima di poter effettuare l'ultimo campionamento. Ciò ha portato inevitabilmente al totale rimescolamento del suolo, rendendo del tutto impossibile il prelevamento di campioni superficiali significativi.

**Berillio.** La quantità di Be presente sulla superficie del suolo non è stata studiata su larga scala; Shacklette and Boerngen (1984) danno un contenuto medio di 1,6 mg kg<sup>-1</sup> per molti tipi di suoli americani, con intervalli di valori compresi tra 0,1 e 15 mg kg<sup>-1</sup>. Le concentrazioni riscontrate nei suoli analizzati sono comprese tra 0,1 e 1,2 mg kg<sup>-1</sup>.

**Cadmio.** Il Cd è uno degli elementi chimici maggiormente monitorati in quanto ha subito un incremento notevole dovuto all'attività antropica; il contenuto medio di Cd nella superficie del suolo è generalmente compreso tra 0,01 e 3 mg kg<sup>-1</sup>. Nei suoli italiani si registrano valori compresi tra 0,07 e 0,89 mg kg<sup>-1</sup>, con un valore medio di 0,44 mg kg<sup>-1</sup>. Nei sei parchi monitorati il dato è spesso inferiore al limite di rilevabilità strumentale di 0,32 mg kg<sup>-1</sup>; l'ICP-massa ha confermato che il Cd

nei campioni dei parchi cittadini è inferiore al DL e compreso tra 0,20 e 0,31 mg kg<sup>-1</sup>.

**Cobalto.** La concentrazione di Co nel suolo dipende dalla composizione delle rocce su cui esso si è formato; la media delle concentrazioni di Co dei suoli mondiali è 7,9 mg kg<sup>-1</sup> (Kabata-Pendia, 2001) ma i valori riscontrati oscillano tra 1 e 40 mg kg<sup>-1</sup>. Bini *et al.* (1998) hanno riscontrato un intervallo di concentrazioni di Co compresa tra 4 e 275 mg kg<sup>-1</sup>, considerando che i valori più elevati sono stati determinati in suoli contaminati e quindi non conteggiati nella determinazione della media che è di 14 mg kg<sup>-1</sup>. I valori di Co riscontrati nei suoli dei parchi sono compresi in un intervallo tra 7 e 16,8 mg kg<sup>-1</sup>. Seppure i valori lungo il profilo sono poco variabili, si osserva la tendenza del cobalto ad aumentare lungo il profilo con l'aumento della profondità, facendo riscontrare oltre i 50 cm i valori di concentrazione più elevati, in tutti i siti considerati (Fig.3.6). La dotazione di cobalto nei suoli dei parchi può quindi essere ricondotta prevalentemente a quella che l'elemento stesso ha nella matrice litologica.



*Fig.3.6 Andamento del cobalto nei suoli campionati a diverse profondità*

Si rimanda ad una più dettagliata discussione in merito a questo elemento nel paragrafo successivo di questo capitolo.

**Cromo.** I valori delle concentrazioni di Cr nei suoli analizzati sono compresi tra 30 e 130 mg kg<sup>-1</sup>; i valori medi riscontrati nei suoli si aggirano attorno ai 65 mg kg<sup>-1</sup>, anche se valori molto più elevati (5-1000 mg kg<sup>-1</sup>) si ritrovano nei suoli sviluppati su depositi serpentini e, in generale, provenienti dallo smantellamento di rocce ultramafiche.

I parchi che presentano le concentrazioni più elevate di Cromo sono i due parchi ferraresi “Bassani” e “Massari”, ma i valori registrati sono sempre al di sotto del limite di legge fissato dal D.Lgs.152/06 a 150 mg kg<sup>-1</sup> per le aree ad uso verde pubblico, privato e residenziale.

**Litio.** L’abbondanza di litio nella crosta terrestre è tra 25 e 40 mg kg<sup>-1</sup>; la media di Li nei suoli varia da 1,2 mg kg<sup>-1</sup> a 98 mg kg<sup>-1</sup>. Anche per questo elemento, l’intervallo dei valori riscontrati nei parchi cittadini non presenta anomalie (valore medio 18,6 mg kg<sup>-1</sup>).

**Manganese.** Il manganese è uno degli elementi in tracce più abbondanti della litosfera (350-2000 mg kg<sup>-1</sup>). Bini *et al.* (1998) riscontrano un intervallo di valori di Mn nei suoli italiani compreso tra 12 e 3410 mg kg<sup>-1</sup>; i risultati ottenuti dai suoli dei giardini si collocano ampiamente in questo intervallo, senza destare alcuna preoccupazione.

**Mercurio.** Il limite di rilevabilità strumentale dell’ICP-OES per il mercurio, fissato nella prima campagna di monitoraggio a 400 ppb è stato ulteriormente raffinato nella seconda, fino al raggiungimento del valore di 130 ppb. Nessun suolo campionato supera tale soglia. I dati riportati in letteratura, sulla dotazione media di mercurio in suoli mondiali con diversa evoluzione e diverso uso, presentano una concentrazione di 400 ppb. In suoli urbani polacchi, l’intervallo riscontrato per tale elemento è compreso fra 130 e 500 ppb (Kabata-Pendias and Pendias, 2001).

**Nichel.** La concentrazione di Ni nei suoli dipende dalla natura della roccia madre. Le rocce ultramafiche presentano un alto contenuto di nichel (1200-2000 mg kg<sup>-1</sup>

<sup>1</sup>); questo decresce con l'aumento della acidità delle rocce: nei graniti si attesta fra 5-15 mg kg<sup>-1</sup>, mentre nelle rocce sedimentarie si ha un intervallo compreso tra 5 e 90 mg kg<sup>-1</sup>. Le concentrazioni medie in alcuni suoli del mondo vanno da 4 a 92 mg kg<sup>-1</sup>; in Italia il valore medio è di 14 mg kg<sup>-1</sup>, con un intervallo molto ampio (5-3240 mg kg<sup>-1</sup>) che comprende anche suoli contaminati ed evoluti su rocce ultramafiche (Bini *et al.*, 1998).

Anche nella seconda campagna di campionamento il nichel si conferma ampiamente al di sotto del limite di legge fissato a 120 mg kg<sup>-1</sup>. Il *range* di valori si mantiene complessivamente fra 16,7 e 104,4 mg kg<sup>-1</sup>. I siti ove si sono rilevate le maggiori concentrazioni dell'elemento, sia nella campagna primaverile che in quella invernale, si confermano essere i due parchi pubblici della città di Ferrara "Bassani" e "Massari". Il trend di concentrazione del nichel nel suolo, aumenta con l'aumentare della profondità e per tutti i siti le maggiori dotazioni sono state riscontrate nell'*endopedon* (Fig.3.7).

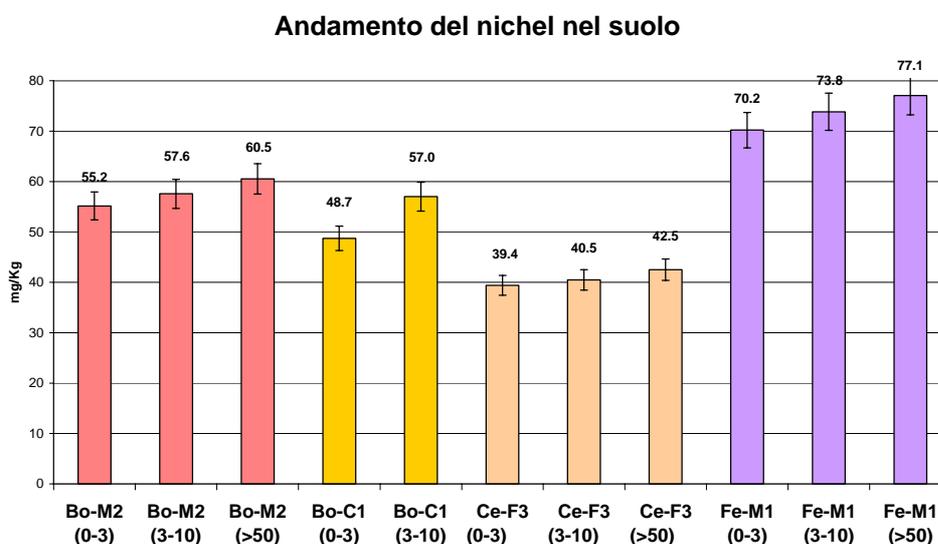
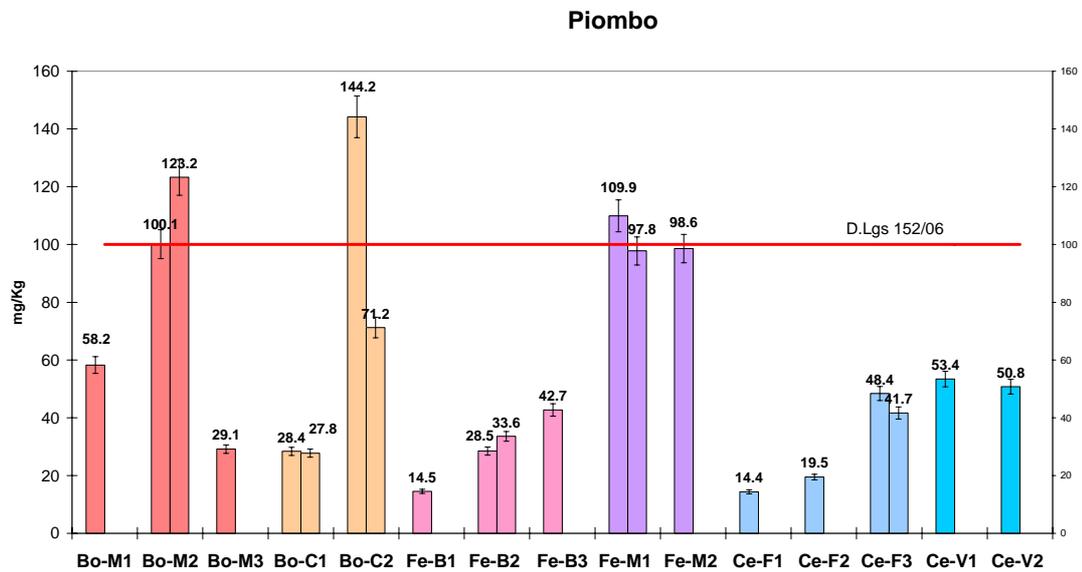


Fig. 3.7 Andamento del Nichel nel suolo a diversa profondità

Questo tipo di andamento è ribadito in modo identico dal cobalto, elemento con cui il nichel molto spesso si accompagna. Tale trend avvalorata l'ipotesi della natura prevalentemente litogenica del nichel, oggetto della discussione del paragrafo successivo.

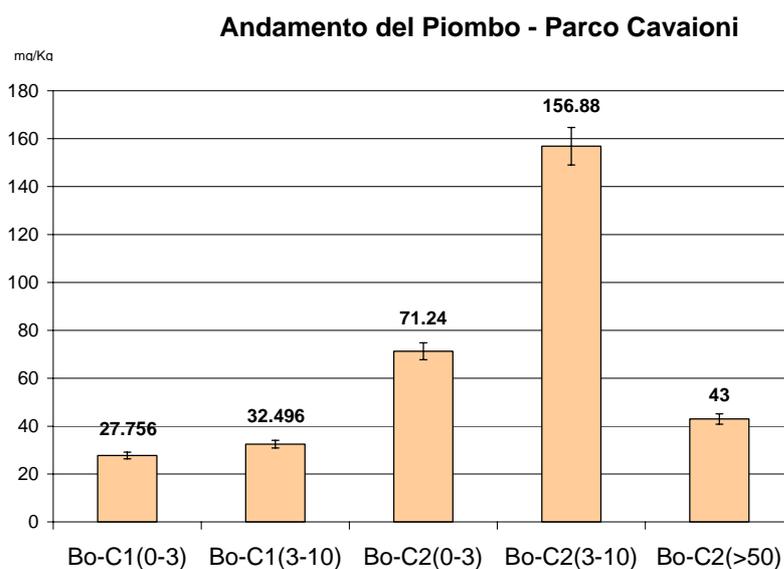
**Piombo.** Il piombo è risultato presente in quantità inferiori al limite di legge fissato dal D.Lgs.152/06 a  $100 \text{ mg kg}^{-1}$  nella maggior parte dei campioni di suolo studiati. Dai risultati del campionamento primaverile (Fig.3.8) emerge che il campione prelevato nel sito dei Giardini Margherita di Bologna, in prossimità dei viali di circonvallazione (Bo-M2) supera il valore di legge prescritto così come il campione prelevato sempre a Bologna, nel parco Collinare “Cavaioni” (Bo-C2). E’ stata riscontrata una concentrazione di piombo superiore a quanto ammesso per i suoli ad uso verde pubblico anche nel campione superficiale prelevato a Ferrara nel parco Massari (Fe-M1), nel sito ubicato lungo Corso Porta a Mare.



*Fig. 3.8 Andamento del Piombo nel suolo a diversa profondità. La doppia colonna rappresenta il campione di epipedon primaverile e di invernale.*

Quest’ultimo, ha messo in luce una discreta differenza nella concentrazione di piombo fra i due strati campionati, rispettivamente fra 0-3 cm e >50 cm. Nel campionamento invernale, il limite di legge viene superato in due parchi urbani su sei monitorati. A Bologna, sempre il medesimo sito all’interno dei Giardini Margherita (Bo-M2) in prossimità dei Viali di Circonvallazione, ha fatto rilevare un ulteriore aumento nella concentrazione di piombo, passando da  $100,08 \pm 2,3 \text{ mg kg}^{-1}$  del campionamento primaverile, a  $123,24 \pm 12,6 \text{ mg kg}^{-1}$ . Il parco collinare “Cavaioni” di Bologna, continua a presentare una situazione critica. Ciò appare

non tanto nel primo orizzonte del profilo come accadeva in primavera, dove la dotazione di Pb è di  $71,24 \pm 4,3 \text{ mg kg}^{-1}$  e quindi sotto i limiti di legge, quanto nel secondo orizzonte campionato (3-10 cm), ove si raggiungono valori di  $156,8 \pm 15,6 \text{ mg kg}^{-1}$ . La migrazione ed il successivo accumulo di piombo nell'orizzonte sottosuperficiale può essere spiegato alla luce della natura sabbiosa e del grado di reazione acido (pH 4,2) di questo suolo che rende più mobile il Pb nella soluzione circolante del suolo.



*Fig. 3.9 Andamento del Piombo nel suolo del parco Cavaioni; campionamento invernale.*

**Platino, rodio, palladio.** Gli elementi del gruppo del platino (PGE) sono tutti presenti in concentrazioni inferiori al limite di rilevabilità strumentale, che è rispettivamente: palladio ( $DL < 0,41 \text{ mg kg}^{-1}$ ), platino ( $DL < 1,39 \text{ mg kg}^{-1}$ ), rodio ( $DL < 1,40 \text{ mg kg}^{-1}$ ). I riferimenti in letteratura sono ancora molto scarsi sulla presenza di platino nel suolo. I dati sulle concentrazioni di rodio sono ancora molto scarsi per permettere una valutazione sull'abbondanza ambientale di tale elemento. Il palladio è fra tutti il più abbondante ed è anche più reattivo chimicamente del platino. Una stima recente sull'abbondanza del Pd nella crosta terrestre è di 10 ppb. Fuchs e Rose (1974) riportano un intervallo di valori nel suolo che va da  $<20$  a 75 ppb per il Pt e da 0,5 a 30 ppb per il Pd. Le analisi di controllo su alcuni campioni di suolo dei giardini e parchi pubblici cittadini,

effettuate con un ICP-massa, hanno posto un background di Pt compreso tra 13 e 26 ppb, di Rh tra 6 e 11 ppb e di Pd tra 58 e 86 ppb.

**Rame.** L'intervallo di concentrazione del Cu nei suoli campionati si attesta tra i 20 e i 70 mg kg<sup>-1</sup>. Rispetto al limite fissato dal D.Lgs. 152/06 a 120 mg kg<sup>-1</sup>, tutti i siti oggetto di studio sono risultati ampiamente al di sotto di tale valore di legge. Le concentrazioni di rame tendono ad essere più elevate negli orizzonti superficiali, con una riduzione lieve all'aumentare della profondità; infatti, il rame è un elemento che si presta molto alla stabilizzazione da parte della matrice organica del suolo.

**Stagno.** La mobilità dello stagno nel suolo è pH dipendente e si comporta analogamente al ferro e all'alluminio. Lo Sn può essere facilmente complessato dalla sostanza organica e pertanto tende ad accumularsi negli orizzonti superficiali in misura strettamente dipendente al contenuto di sostanza organica stessa. La letteratura riporta valori di Sn nei suoli compresi tra 0,3 e 200 mg kg<sup>-1</sup> con un valore medio di 1,1 mg kg<sup>-1</sup>. E' pertanto da segnalare come il valore di 1 mg kg<sup>-1</sup> riportato nella tabella 1 del D. Lgs. 152/2006, sia molto vicino al valore di background.

I valori riscontrati nei suoli dei parchi e dei giardini pubblici, presentano una media pari a 1,65 mg kg<sup>-1</sup>, imputabile al pH basico che lo rende meno mobile e alla presenza di elevati quantitativi di sostanza organica negli orizzonti superficiali. E' da segnalare il valore di 10,29 mg kg<sup>-1</sup> rilevato nel campione superficiale Bo-M2. Questo dato di concentrazione superiore alla media, dovrebbe però essere letto alla luce della concentrazione massima permessa dalla letteratura internazionale e pari a 50 mg kg<sup>-1</sup> (Kabata-Pendias, 2001).

**Tallio.** I valori di tallio riscontrati nei suoli dei parchi e dei giardini analizzati sono inferiori al valore del limite strumentale, pari a 0,61 mg kg<sup>-1</sup>. I valori riportati dalla letteratura internazionale pongono la quantità di tallio presente mediamente nel suolo tra un minimo di 0,02 ed un massimo di 2,8 mg kg<sup>-1</sup>. Naturalmente in suoli antropogenici, nei quali la presenza di tallio si correla alla

combustione di carbone, all'industria cementiera, ed all'industria siderurgica, i valori riscontrati possono essere molto più alti (20-80 mg kg<sup>-1</sup>).

**Vanadio.** I valori medi di vanadio riscontrati in diversi suoli di paesi del mondo si attestano tra 3 e 230 mg kg<sup>-1</sup>. Bini *et al.* (1998) riscontra un intervallo di valori, in suoli italiani di diversa tipologia, compresi tra 25 e 172 mg kg<sup>-1</sup>, con un valor medio di 75 mg kg<sup>-1</sup>. L'intervallo di valori in cui si collocava il vanadio nei suoli dei parchi monitorati tra 30 e 80 mg kg<sup>-1</sup>. Al limite di legge di 90 mg kg<sup>-1</sup>, fissato dal D.Lgs.152/06, si avvicina solo nell'area Bo-C1 del parco collinare di Bologna "Cavaioni" nell'orizzonte compreso fra 3 e 10 cm. Le maggiori dotazioni di vanadio, guardando anche alla situazione gli altri parchi monitorati, non si rilevano comunque nel primo orizzonte del profilo, ma solo a partire dai 3 cm di profondità in poi.

**Zinco.** I valori delle concentrazioni di zinco riscontrate nei giardini sono comprese tra 50 e 180 mg kg<sup>-1</sup>; la concentrazione limite posta dal D.lgs. 152/2006 è di 150 mg kg<sup>-1</sup>. Tale valore viene superato solo nel caso del campione Fe-M1 prelevato al parco Massari di Ferrara, sia nel campionamento primaverile che in quello invernale.

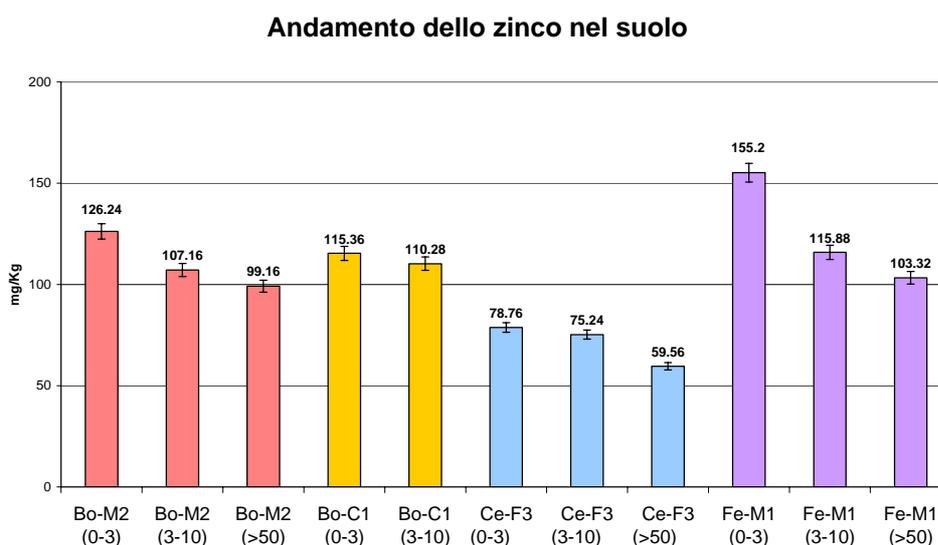


Fig. 3.10 Andamento dello Zinco nel suolo a diversa profondità di campionamento.

L'analisi della variazione del contenuto di zinco nel suolo mostra un costante decremento dell'elemento all'aumentare della profondità di campionamento.

Ciò avvalorata l'ipotesi, che una buona parte dello zinco riscontrato nei primissimi centimetri del suolo, sia di origine antropica.

### 3.5.2 Metalli pesanti nei tessuti vegetali.

I risultati relativi ai macro e micro elementi e metalli pesanti totali presenti nei tessuti dei campioni vegetali sono riportati nelle tabelle 3.6, 3.7, 3.8 e 3.9; i grafici degli elementi ritenuti più significativi per questa indagine sui campioni erbacei, foglie e muschi sono riportati nel testo.

#### Muschio

	Cd	Co	Cr	Cu	Mn	Mo	Ni	Pb	Sr	Ti	V	Zn
<b>Bo-M1</b>	0,71	2,06	12,95	27,28	150,7	0,63	11,48	9,97	107,6	42,26	9,06	72,88
<b>Dev.Std</b>	0,52	1,47	7,40	16,15	103,8	0,28	4,86	8,52	56,2	12,53	5,00	36,09
<b>Bo-M2</b>	0,71	2,82	20,59	48,31	178,2	1,46	17,07	26,31	103,5	60,52	14,09	94,08
<b>Dev.Std</b>	0,28	1,40	10,66	29,66	72,6	0,96	8,19	19,36	20,7	13,01	6,88	43,73
<b>Bo-M3</b>	0,65	1,26	9,54	21,50	116,3	0,54	9,85	11,92	91,8	34,42	7,68	61,35
<b>Dev.Std</b>	0,10	0,02	0,79	3,96	36,2	0,00	2,05	0,96	10,6	10,16	1,02	10,39
<b>Bo-C</b>	0,62	1,30	6,98	15,74	220,9	0,35	5,93	20,97	20,7	42,26	8,40	43,38
<b>Dev.Std</b>	0,09	0,19	0,77	2,04	35,6	0,21	1,13	5,09	3,3	10,44	0,72	3,71
<b>Fe-B</b>	0,66	2,38	18,20	15,79	98,0	0,20	18,16	3,55	56,5	56,92	9,21	54,90
<b>Dev.Std</b>	0,01	0,64	4,82	2,14	28,0	0,00	6,15	0,06	3,0	8,26	2,41	4,61
<b>Fe-M1</b>	0,94	3,71	25,27	27,35	166,7	0,48	22,69	22,33	61,1	122,52	13,02	76,00
<b>Dev.Std</b>	0,40	1,35	7,83	7,70	24,0	0,09	3,10	4,32	13,8	56,85	1,78	26,76
<b>Fe-M2</b>	0,83	3,81	20,11	27,46	164,9	0,98	23,34	40,98	38,9	69,57	12,22	73,10
<b>Dev.Std</b>	0,56	4,60	23,35	15,27	182,9	-	27,47	4,50	28,8	76,52	8,45	43,47
<b>Ce-F</b>	1,22	4,40	22,71	23,85	285,9	0,85	21,93	9,18	91,9	93,32	19,42	59,68
<b>Dev.Std</b>	0,33	2,17	13,34	11,49	64,7	-	12,00	0,86	1,1	11,60	8,53	22,01
<b>Ce-V</b>	0,50	1,94	10,72	25,69	149,4	0,93	9,90	7,99	56,9	67,83	9,88	52,52
<b>Dev.Std</b>	0,02	0,13	1,11	2,28	37,9	0,02	0,85	0,67	12,2	1,23	0,74	6,62
<b>media</b>	0,76	2,63	16,34	25,89	170,15	0,71	15,59	17,02	69,92	65,51	11,44	65,32
<b>min</b>	0,50	1,26	6,98	15,74	98,00	0,20	5,93	3,55	20,70	34,42	7,68	43,38
<b>max</b>	1,22	4,40	25,27	48,31	285,96	1,46	23,34	40,98	107,68	122,52	19,42	94,08

Tab.3.6 Concentrazione di microelementi significativi nei muschi raccolti nelle diverse aree di monitoraggio. Valori espressi in mg kg<sup>-1</sup>.

La valutazione dei risultati relativi al contenuto in elementi totali presenti nei tessuti vegetali è discussa facendo riferimento ai dati mostrati in nel Capitolo 2 nelle tabelle 2.6, 2.7 e 2.8 che riportano intervalli di concentrazione comunemente riscontrati nelle piante e critici per la crescita delle stesse.

### Cotico erboso

	Cd	Co	Cr	Cu	Li	Mo	Ni	Pb	Sn	Ti	V	Zn
<b>Bo-M1</b>	<0,06	<0,12	2,49	9,30	1,96	0,86	4,67	<0,54	1,44	7,67	1,00	43,76
<i>Dev.Std</i>			0,59	0,68	0,16	0,03	0,38		0,07	2,45	0,20	2,60
<b>Bo-M2</b>	0,22	0,49	4,61	16,07	3,04	2,03	4,97	8,95	1,87	13,50	2,57	49,96
<i>Dev.Std</i>	0,08	0,16	1,58	3,65	0,70	0,70	1,39	2,96	0,58	4,07	0,81	12,16
<b>Bo-M3</b>	<0,06	0,25	3,33	8,82	2,22	0,78	3,83	<0,54	1,82	13,01	1,82	31,73
<i>Dev.Std</i>		0,35	0,33	0,20	0,28	0,08	0,46		0,34	4,01	0,59	4,08
<b>Bo-C1</b>	<0,06	<0,12	2,56	6,15	2,49	0,81	2,66	<0,54	1,34	4,99	1,10	34,56
<i>Dev.Std</i>			0,81	0,69	0,44	0,15	0,58		0,47	1,64	0,46	4,20
<b>Bo-C2</b>	0,23	<0,12	1,08	5,62	4,54	<0,06	1,83	<0,54	2,03	3,13	<0,09	29,49
<i>Dev.Std</i>	0,01		0,16	0,72	0,51		0,25		0,02	0,80		5,28
<b>Fe-M1</b>	<0,06	<0,12	1,13	13,76	1,29	1,06	4,66	<0,54	1,28	1,35	<0,09	47,92
<i>Dev.Std</i>			0,11	0,22	0,01	0,01	0,17		0,01	0,25		3,17
<b>Fe-M2</b>	<0,06	<0,12	1,15	11,57	1,20	1,12	3,64	<0,54	1,41	1,03	<0,09	36,02
<i>Dev.Std</i>			0,21	0,48	0,02	0,05	0,04		0,06	0,24		1,39
<b>Fe-B1</b>	<0,06	<0,12	1,46	9,89	1,13	1,47	3,29	<0,54	1,37		<0,09	34,20
<i>Dev.Std</i>			0,01	0,03	0,01	0,08	0,60		0,05			2,21
<b>Fe-B2</b>	<0,06	<0,12	1,03	13,65	1,32	1,40	3,81	<0,54	1,35	1,06	<0,09	55,84
<i>Dev.Std</i>			0,01	1,65	0,01	0,02	0,04		0,02	0,03		4,64
<b>Fe-B3</b>	<0,06	<0,12	1,27	9,56	1,12	1,06	2,32	<0,54	1,11	1,07	<0,09	29,19
<i>Dev.Std</i>			0,05	0,68	0,00	0,02	0,49		0,02	0,01		2,33
<b>Ce-V1</b>	<0,06	1,07	1,35	10,86	1,66	2,13	3,50	<0,54	1,33	4,71	0,56	32,28
<i>Dev.Std</i>		0,12	0,27	0,03	0,03	0,10	0,36		0,10	0,25	0,03	3,78
<b>Ce-V2</b>	<0,06	<0,12	1,51	10,81	1,46	2,60	3,01	<0,54	1,09	4,55	0,54	44,76
<i>Dev.Std</i>			0,13	0,54	0,24	0,06	0,19		0,31	0,50	0,09	5,65
<b>Ce-F1</b>	<0,06	<0,12	0,88	9,50	1,62	7,13	2,70	<0,54	1,35	1,32	<0,09	40,28
<i>Dev.Std</i>			0,14	0,28	0,01	0,16	0,15		0,07	0,11		0,06
<b>Ce-F2</b>	<0,06	0,47	0,55	8,36	1,34	2,14	1,43	<0,54	1,40	0,52	<0,09	23,72
<i>Dev.Std</i>		0,66	0,01	0,06	0,01	0,07	0,05		0,00	0,02		0,14
<b>Ce-F3</b>	<0,06	<0,12	0,89	9,42	1,37	5,34	2,96	<0,54	1,32	1,45	<0,09	47,20
<i>Dev.Std</i>			0,24	0,32	0,00	0,24	0,14		0,15	0,07		4,53
<i>media</i>	-	0,6	1,7	10,2	1,9	2,1	3,3	-	1,4	4,2	1,3	38,7
<i>min</i>	-	0,2	0,6	5,6	1,1	0,8	1,4	-	1,1	0,5	0,5	23,7
<i>max</i>	-	1,1	4,6	16,1	4,5	7,1	5,0	-	2,0	13,5	2,6	55,8

Tab.3.7 Concentrazione di alcuni microelementi significativi nei campioni erbacei raccolti nelle diverse aree di monitoraggio. Valori espressi in mg kg<sup>-1</sup>.

## Conifere

	Co	Cr	Cu	Li	Mn	Mo	Ni	Pb	Sn	Ti	V	Zn
<b>Bo-M1</b>	<0,06	1,75	10,41	1,83	636,98	0,11	5,06	<0,54	1,59	3,03	<0,09	22,87
<b>Dev.Stn.</b>		0,49	1,26	0,24	154,12	0,05	1,46		0,19			1,60
<b>Bo-M2</b>	0,18	1,96	14,11	2,58	84,02	1,67	1,78	3,67	2,20	3,30	0,65	25,27
<b>Dev.Stn.</b>	0,05	1,21	7,62	0,17	93,31	0,69	0,25	1,12	0,13	1,25	0,09	7,87
<b>Bo-M3</b>	<0,06	1,82	12,31	2,41	48,04	0,52	2,81	2,68	1,97	5,16	0,91	25,70
<b>Dev.Stn.</b>		0,11	1,26	0,15	14,08	0,24	0,28	0,03	0,12	0,37	0,14	2,12
<b>Bo-C</b>	0,28	1,01	5,55	1,44	195,20	0,11	2,20	<0,54	1,36	3,39	0,49	18,90
<b>Dev.Stn.</b>	0,11	0,15	0,39	0,01	94,64	0,05	0,36		0,33	0,29	0,03	2,50
<b>Fe-M1</b>	0,15	0,78	4,95	2,66	38,08	0,21	2,25	<0,54	1,41	2,63	0,43	19,70
<b>Dev.Stn.</b>	0,04	0,08	0,22	0,62	9,78	0,14	0,12		0,37	0,84	0,15	2,82
<b>Fe-M2</b>	0,22	2,12	9,92	2,98	38,52	0,95	3,91	3,22	1,60	7,55	1,10	26,81
<b>Dev.Stn.</b>	0,91	1,05	4,29	0,11	4,25	0,15	0,94	2,53	0,43	5,04	0,73	1,93
<b>Fe-B1</b>	0,19	0,76	6,59	1,50	60,10	0,11	1,18	<0,54	1,11	1,99	0,40	16,71
<b>Dev.Stn.</b>	0,05	0,26	0,76	0,10	11,00	0,02	0,29		0,45	0,42		3,19
<b>Fe-B2</b>	0,25	1,20	6,29	1,77	78,11	0,21	2,50	1,44	1,21	4,24	0,57	20,86
<b>Dev.Stn.</b>	0,18	0,50	1,11	0,66	84,98	0,14	0,05	0,62	0,42	1,66	0,44	0,75
<b>Fe-B3</b>	<0,06	1,16	4,32	2,57	10,83	0,52	2,11	<0,54	1,51	5,00	0,83	17,20
<b>Dev.Stn.</b>		0,06	0,44	0,16	4,76	0,05	0,10		0,16	0,28	0,16	1,13
<b>Ce-V1</b>	0,30	1,93	7,51	3,54	18,76	1,00	1,67	2,20	1,59	7,53	0,89	19,30
<b>Dev.Stn.</b>	0,05	0,28	0,58	0,37	3,28	0,27	0,10	1,01	0,29	0,53	0,12	3,36
<b>Ce-V2</b>	0,18	1,15	6,61	2,14	33,42	0,80	1,48	<0,54	1,49	4,19	0,49	19,91
<b>Dev.Stn.</b>	0,02	0,24	1,17	0,91	11,01	0,61	0,66		0,31	2,24	0,23	1,60
<b>Ce-F1</b>	<0,06	0,48	4,65	1,57	80,92	0,30	1,40	<0,54	1,26	1,05	<0,09	25,05
<b>Dev.Stn.</b>		0,17	0,58	0,04	2,43	0,12	0,19		0,32	0,03		0,24
<b>Ce-F3</b>	0,16	0,87	4,87	2,27	66,30	0,16	1,16	<0,54	1,26	2,72	0,38	28,21
<b>Dev.Stn.</b>	0,07	0,30	0,63	0,15	5,74	0,07	0,29		0,29	0,51	0,14	12,23
<b>media</b>	0,21	1,31	7,54	2,25	106,87	0,51	2,27	2,64	1,50	3,98	0,65	22,04
<b>min</b>	0,15	0,48	4,32	1,44	10,83	0,11	1,16	1,44	1,11	1,05	0,38	16,71
<b>max</b>	0,30	2,12	14,11	3,54	636,98	1,67	5,06	3,67	2,20	7,55	1,10	28,21

Tab.3.8 Concentrazione di alcuni microelementi significativi nei campioni di conifere raccolti nelle diverse aree di monitoraggio. Valori espressi in mg kg<sup>-1</sup>.

## Latifoglie

	Co	Cr	Cu	Li	Mn	Mo	Ni	Sn	Ti	V	Zn
<b>Bo-M1</b>	0,21	1,49	10,92	2,38	40,91	0,50	5,97	1,83	4,54	0,44	24,30
<b>Dev.Stn.</b>		0,20	0,99	1,35	5,17	0,21	5,40			0,23	2,80
<b>Bo-M2</b>	<0,06	0,77	8,96	1,23	40,56	<0,06	1,96	1,33	0,95	<0,09	15,80
<b>Dev.Stn.</b>		0,00	0,23	0,01	0,57		0,10	0,20	0,16		1,18
<b>Bo-M3</b>	0,45	0,73	9,25	1,43	73,12	<0,06	2,27	1,41	1,15	<0,09	14,21
<b>Dev.Stn.</b>	0,63	0,03	0,11	0,00	0,57		0,17	0,07	0,14		0,54
<b>Bo-C1</b>	<0,06	1,39	7,78	1,57	368,04	<0,06	2,68	1,55	3,23	<0,09	21,38
<b>Dev.Stn.</b>		0,01	0,16	0,03	3,45		0,09	0,24	0,13		0,80
<b>Bo-C2</b>	0,41	1,57	8,08	2,12	653,06	0,27	4,82	1,48	3,48	0,51	25,90
<b>Dev.Stn.</b>	0,02	0,08	0,29	0,29	257,30	0,01	1,37	0,09	0,47	0,11	7,86
<b>Fe-M1</b>	0,61	1,21	7,78	3,39	29,28	0,27	3,66	1,52	2,06	0,44	26,42
<b>Dev.Stn.</b>	0,56	0,37	0,44	1,78	6,11	0,80	0,66	0,36	1,84	0,12	19,27
<b>Fe-M2</b>	0,15	1,40	5,68	1,72	37,64	0,38	5,26	1,44	0,90	0,57	48,10
<b>Dev.Stn.</b>	0,04	0,38	0,65	0,39	13,85	0,95	0,29	0,78	0,40	0,18	11,23
<b>Fe-B1</b>	0,19	1,08	6,95	1,21	40,87	0,39	4,20	1,60	2,90	0,54	29,94
<b>Dev.Stn.</b>	0,08	0,47	0,27	0,14	15,80	0,08	0,78	0,05		0,18	5,87
<b>Fe-B2</b>	0,16	0,90	5,89	1,48	48,63	0,57	2,64	1,27	1,65	0,54	20,56
<b>Dev.Stn.</b>	0,10	0,45	1,63	0,16	11,55	0,12	0,70	0,89	0,98	0,14	12,66
<b>Fe-B3</b>	<0,06	0,64	7,35	2,80	71,40	<0,06	3,84	1,46	1,25	<0,09	10,77
<b>Dev.Stn.</b>		0,03	0,02	0,02	0,17		0,03	0,04	0,14		1,12
<b>Ce-V1</b>	<0,06	1,40	10,16	2,11	49,08	<0,06	3,37	1,48	4,80	0,76	23,34
<b>Dev.Stn.</b>		0,08	0,73	0,03	0,96		1,56	0,00	0,59	0,04	4,13
<b>Ce-V2</b>	0,54	1,30	10,31	1,53	42,68	0,36	1,57	1,39	3,46	0,50	20,23
<b>Dev.Stn.</b>	0,51	0,45	4,06	0,05	2,09	0,14	0,79	0,17	1,21	0,25	1,15
<b>Ce-F1</b>	<0,06	0,71	6,76	1,27	144,80	0,45	1,49	1,30	0,59	0,34	23,32
<b>Dev.Stn.</b>		0,22	0,05	0,10	18,55	0,10	0,15		0,27	0,17	5,07
<b>Ce-F2</b>	<0,06	0,80	8,77	1,44	132,81	1,42	1,98	1,39	0,97	0,31	15,96
<b>Dev.Stn.</b>		0,03	1,89	0,35	123,79	0,78	1,51		0,38		1,56
<b>Ce-F3</b>	0,13	0,72	8,11	1,21	52,84	1,41	1,62	1,73	0,74	0,28	16,97
<b>Dev.Stn.</b>	0,06		0,10	0,11	0,74	0,80	0,70		0,48		1,48
<b>media</b>	0,32	1,07	8,18	1,79	121,72	0,60	3,16	1,48	2,18	0,48	22,48
<b>min</b>	0,13	0,64	5,68	1,21	29,28	0,27	1,49	1,27	0,59	0,28	10,77
<b>max</b>	0,61	1,57	10,92	3,39	653,06	1,42	5,97	1,83	4,80	0,76	48,10

Tab. 3.9 Concentrazione di alcuni microelementi significativi nei campioni di latifoglie raccolti nelle diverse aree di monitoraggio. Valori espressi in mg kg<sup>-1</sup>.

**Argento.** La concentrazione di argento ritrovata nei tessuti vegetali dei parchi monitorati è sempre inferiore al limite di rilevabilità strumentale di  $0,23 \text{ mg kg}^{-1}$  pienamente nel *range* di concentrazione riportato in letteratura per piante cresciute in terreni non contaminati ( $0,03\text{-}0,5 \text{ mg kg}^{-1}$ ).

**Arsenico.** La concentrazione di arsenico ritrovata nei tessuti vegetali dei parchi monitorati è sempre inferiore al limite di rilevabilità strumentale di  $0,64 \text{ mg kg}^{-1}$  valore che si colloca nell'intervallo riportato in letteratura per piante cresciute in suoli incontaminati ( $0,01$  a  $2 \text{ mg kg}^{-1}$ ).

**Bario.** L'intervallo di valori di Ba nei tessuti vegetali, riportato in letteratura, è compreso tra  $1$  e  $198 \text{ mg kg}^{-1}$  (s.s.), i valori più elevati si riscontrano nelle foglie di cereali e legumi, i più bassi nella granella e nei frutti. Per quanto riguarda i vegetali campionati nei parchi essi presentano concentrazioni piuttosto variabili. Le concentrazioni più elevate si registrano nei muschi e nelle latifoglie (media di  $38$  e  $35 \text{ mg kg}^{-1}$ ) seguito da dai campioni erbacei e dalle foglie di conifere. In generale sono i due parchi extraurbani di Cesena (Ce-F) e di Bologna (Bo-C) a presentare le concentrazioni maggiori.

**Berillio.** I valori di Be riscontrati nei tessuti vegetali campionati nei parchi è sempre inferiore al limite di rilevabilità strumentale di  $0,022 \text{ mg kg}^{-1}$ , valore che si colloca nell'intervallo riportato in letteratura per piante cresciute in suoli incontaminati ( $0,001$  e  $0,4 \text{ mg kg}^{-1}$ ).

**Bismuto.** La letteratura internazionale non è ricca di studi sul contenuto di bismuto nei tessuti dei vegetali. Le medie riportate variano da  $0,02 \text{ mg kg}^{-1}$  fino a  $0,06 \text{ mg kg}^{-1}$  nelle parti eduli di alcuni vegetali; in *Lycopodium sp.* si sono misurati valori fino a  $11 \text{ mg kg}^{-1}$ , così come nelle foglie di alcuni alberi il *range* ritrovato varia da  $1$  a  $15 \text{ mg kg}^{-1}$ . I valori riscontrati nei tessuti vegetali campionati nei parchi cittadini è inferiore al limite di rilevabilità strumentale di  $0,123 \text{ mg kg}^{-1}$ .

**Cadmio.** Gli studi sul contenuto di cadmio nei vegetali sono incentrati soprattutto sulle piante eduli in quanto possono entrare nella catena alimentare; le concentrazioni di Cd sono principalmente riscontrate nelle radici e le patate sono considerate una delle maggiori fonti di Cd nella dieta umana. Il Cd è facilmente disponibile per le piante sia dall'aria che dal suolo, la sua concentrazione aumenta notevolmente nelle aree inquinate. I dati raccolti dalla letteratura internazionale mostrano come sia l'attività industriale sia molte pratiche agricole possono incrementare in maniera significativa il contenuto di Cd nei tessuti vegetali. Nei parchi cittadini inglesi viene riportato un contenuto di Cd compreso tra 1,1 e 3,8 mg kg<sup>-1</sup> e tra 0,9 e 7 mg kg<sup>-1</sup> negli Stati Uniti. I valori che si sono riscontrati nei tessuti vegetali arborei e nel cotico erboso nel campionamento sono sempre inferiori al limite di rilevabilità strumentale di 0,06 mg kg<sup>-1</sup>. I valori di Cd nei muschi raccolti nei parchi e giardini ha presentato invece valori più elevati del DL in un intervallo compreso tra 0,01 e 1,22 mg kg<sup>-1</sup> con valori leggermente superiori ritrovati nella campagna invernale.

**Cobalto.** Il contenuto di Co nei tessuti vegetali viene riportato in un intervallo di concentrazioni comprese tra 0,10 e 0,57 mg kg<sup>-1</sup>.

La maggior parte dei campioni presenta valori inferiori al D.L (DL<0,12). Nei campioni erbacei è presente in misura superiore al limite di rilevabilità strumentale nei campioni dei Giardini Margherita (Bo-M2 e Bo-M3) di Bologna e nei parchi di Cesena (Ce-F2 e Ce-V1) in un intervallo compreso tra 0,2 e 1,1 mg kg<sup>-1</sup>. La concentrazione di Co è più elevata nei muschi compresa in un intervallo tra 1,26 e 4,60 mg kg<sup>-1</sup>; i campioni Ce-F e Fe-M2 raggiungono rispettivamente i valori massimi di 5,9 e 7 mg kg<sup>-1</sup>. Nelle piante arboree i valori di Co superiori al DL variano tra 0,13 e 0,61 mg kg<sup>-1</sup>.

**Cromo** I valori di cromo riscontrati nei vegetali campionati nei parchi cittadini si attestano tra 0,7 e 3 mg kg<sup>-1</sup> superiori ai valori trovati in letteratura (0,1-0,5 mg kg<sup>-1</sup>). La campagna invernale conferma la diversità di concentrazioni di Cr tra le piante caducifoglie e quelle sempreverdi; queste ultime riportano valori più elevati

e non confrontabili con l'attuale letteratura. Le concentrazioni ritenute vicino alla soglia di tossicità sono comprese tra 5 e 30 mg kg<sup>-1</sup>. Nei muschi i valori di concentrazione sono attestati tra i 7 e i 25 mg kg<sup>-1</sup>; valori superiori a 30 mg kg<sup>-1</sup> si riscontrano nel campione Fe-M in entrambe le campagne. Il campionamento invernale ha rilevato valori di Cr sempre inferiori a 30 mg kg<sup>-1</sup>. Nel cotico erboso l'andamento varia da sito a sito e si attesta su un intervallo compreso tra 1 e 6 mg kg<sup>-1</sup>; le concentrazioni maggiori si riscontrano in Bo-M2 e Ce-V2.

**Litio.** Considerevoli differenze si possono rimarcare nella tolleranza alle concentrazioni di litio nelle diverse specie di piante. L'intervallo di concentrazione riscontrato è compreso tra 0,01 e 143 mg kg<sup>-1</sup>, la concentrazione di Li nei tessuti vegetali varia ed è stato segnalato un effetto di tossicità da moderato a severo con un intervallo compreso tra 4 e 40 mg kg<sup>-1</sup>. I valori trovati nei tessuti vegetali dei campioni dei parchi si attestano tra 1,5 e 3 mg kg<sup>-1</sup>; nei muschi il contenuto è molto più alto raggiungendo valori compresi tra 10 e 30 mg kg<sup>-1</sup>. Valori inferiori sono stati riscontrati nel campionamento invernale.

**Manganese.** I dati di letteratura mostrano una notevole variazione di manganese tra specie di piante cresciute sullo stesso suolo, riscontrando una media di 30 mg kg<sup>-1</sup> in *Medicago trunculata* e 500 mg kg<sup>-1</sup> in *Lupinus albus*. La variazione dipende dalle specie, dallo stato vegetativo e dai differenti organi campionati. Il contenuto medio si aggira intorno a 500 mg mg kg<sup>-1</sup>, anche se in piante iperaccumulatrici si sono riscontrati valori di 1000 mg kg<sup>-1</sup>. I valori riscontrati nei campioni di parchi e giardini cittadini sono all'interno della media, i valori più elevati si riscontrano nei muschi (330 mg kg<sup>-1</sup>).

**Mercurio.** L'analisi relativa al contenuto di mercurio nelle piante sta ricevendo molta attenzione a causa della possibile ricaduta nella catena alimentare. Le concentrazioni di Hg nelle piante dei parchi e giardini è sempre inferiore al limite di rilevabilità strumentale (DL < 1,3 mg kg<sup>-1</sup>) anche analizzando i dati con strumentazioni più sensibili quali la ICP-Massa. Mentre la letteratura riporta valori compresi tra 1 e 100 ppb.

**Molibdeno.** I livelli medi di molibdeno sono compresi tra 0,33 e 1,5 mg kg<sup>-1</sup> nelle foraggere e tra 0,73 e 2,3 nelle leguminose; I valori di Mo dei tessuti vegetali campionati nei parchi sono spesso inferiori al D.L , quando invece lo superano rientrano nel *range* riportato in letteratura eccetto nei campioni erbacei raccolti a Cesena (Ce-F > 5 mg kg<sup>-1</sup>).

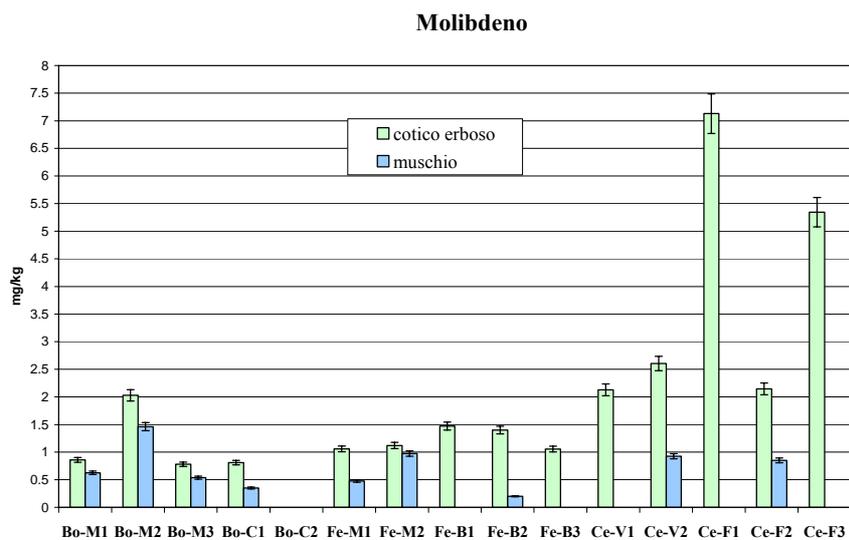


Fig. 3.11 Concentrazione media di Mo nei campioni erbacei e nei muschi.

**Nichel.** Non ci sono molti studi sul contenuto di nichel nei vegetali; alcuni autori riportano un intervallo medio di concentrazione compreso tra 0,3 e 3,5 mg kg<sup>-1</sup>.

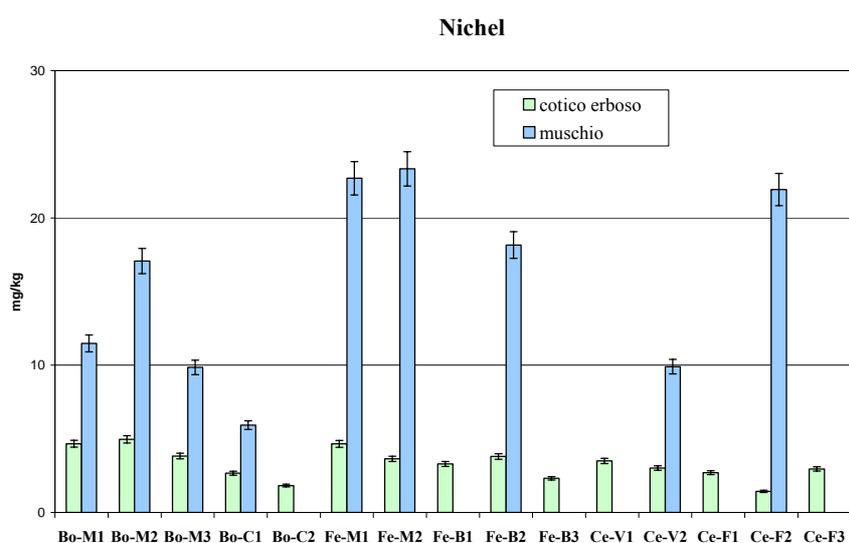


Fig. 3.12 Concentrazione media di Ni nei campioni erbacei e nei muschi.

I valori di Ni nei tessuti delle piante arboree e del cotico erboso sono compresi tra 1,2 e 6 mg kg<sup>-1</sup>; nei muschi la concentrazione è più elevata compresa tra 6 e 24 mg kg<sup>-1</sup>, i campioni che mostrano le concentrazioni più elevate sono Fe-M2 e Ce-F2.

**Piombo.** La concentrazione di piombo nei tessuti vegetali cresciuti in aree non contaminate è molto costante ed è compresa nell'intervallo tra 0,1 e 10 mg kg<sup>-1</sup>. L'intervallo citato è sempre rispettato nei campioni fogliari ed erbacei di tutti i siti monitorati. I muschi invece presentano maggior variabilità e concentrazioni spesso superiori a 10 mg kg<sup>-1</sup>. Le dotazioni maggiori in Pb si ritrovano nei campioni dei parchi urbani raccolti nelle aree prossime alle strade trafficate.

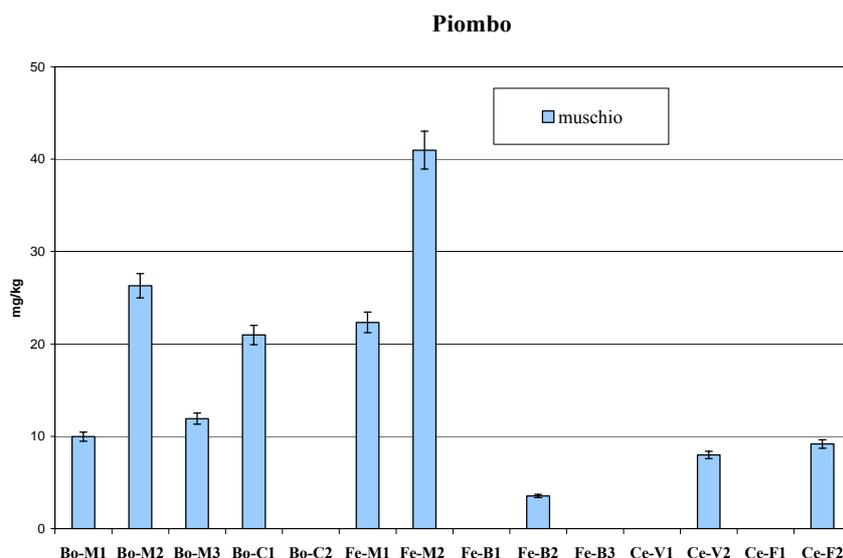


Fig. 3.13 Concentrazione media di Pb nei muschi.

**Platino, rodio, palladio.** Tutti i valori riscontrati nei vegetali sono inferiori al limite di rilevabilità strumentale rispettivamente di 0,45 mg kg<sup>-1</sup>, 0,49 mg kg<sup>-1</sup>, 0,44 mg kg<sup>-1</sup>.

**Rame.** I valori di rame nelle piante presentano un intervallo di concentrazione molto ampio anche se alcuni autori limitano il *range* tra 1 e 15 mg kg<sup>-1</sup>. I valori dei tessuti vegetali dei parchi si collocano ampiamente in questo intervallo; i

muschi invece presentano un valore medio di  $26 \text{ mg kg}^{-1}$  ed un *range* di variabilità compreso tra  $15 \text{ e } 50 \text{ mg kg}^{-1}$ .

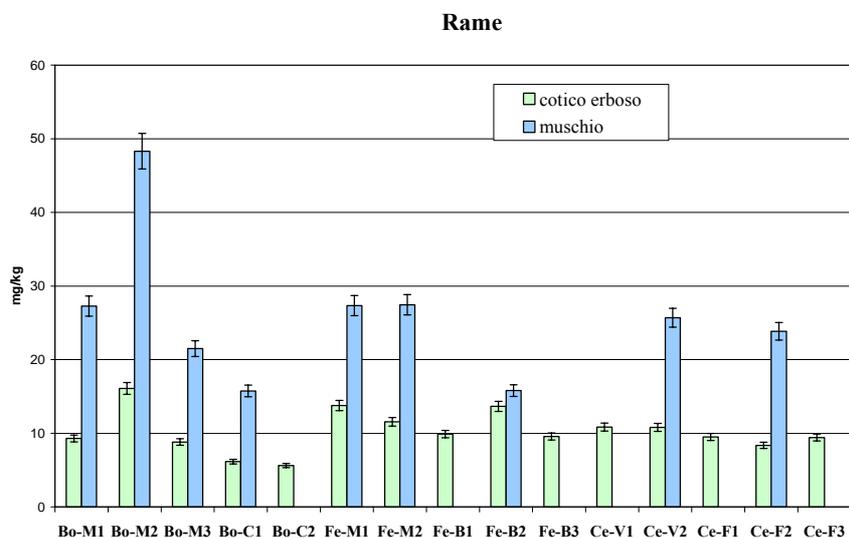


Fig. 3.14 Concentrazione media di Cu nei campioni erbacei e nei muschi.

**Stagno.** Tutti i valori riscontrati nei tessuti vegetali campionati nei parchi e giardini è inferiore al limite di rilevabilità strumentale ( $DL < 0,02 \text{ mg kg}^{-1}$ ). Le concentrazioni di Sn nei tessuti vegetali sono normalmente comprese tra  $0,1 \text{ e } 3 \text{ mg kg}^{-1}$ , con valori che possono raggiungere anche  $30 \text{ mg kg}^{-1}$  per alcune tipologie di piante quali le felci.

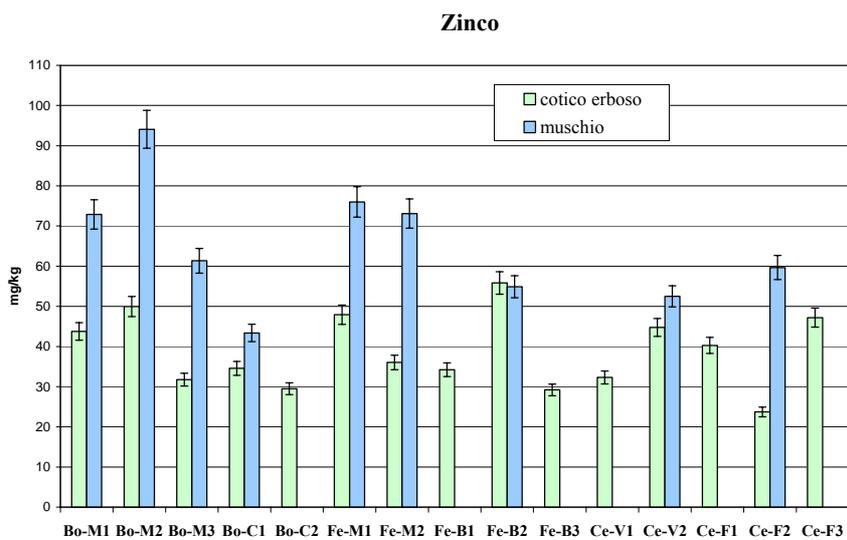
**Stronzio.** I valori riportati in letteratura in merito al contenuto di Sr nelle piante è piuttosto ampio pari a  $3\text{-}3000 \text{ mg kg}^{-1}$ . I campioni dei parchi sono tutti ampiamente contenuti in questo intervallo e precisamente sono compresi tra  $11 \text{ e } 428 \text{ mg kg}^{-1}$ .

**Tallio.** I valori di tallio nei tessuti vegetali campionati sono inferiori al limite di rilevabilità strumentale ( $DL < 2,41 \text{ mg kg}^{-1}$ ).

**Vanadio.** La concentrazione media di vanadio nelle piante superiori è  $1 \text{ mg kg}^{-1}$ , con un *range* di variabilità riportato in letteratura compreso tra  $0,27 \text{ e } 4,2 \text{ mg kg}^{-1}$ . Nei campioni erbacei ed arborei il V è sempre compreso in questo intervallo, con

le punte più alte ritrovate in prossimità delle strade trafficate. I muschi presentano valori di concentrazione superiori compresi tra 7 e 20 mg kg<sup>-1</sup>.

**Zinco.** Il contenuto medio di zinco nei tessuti vegetali è compreso tra 10 e 100 mg kg<sup>-1</sup>, ma sono riportati in letteratura valori fino a 300 mg kg<sup>-1</sup> nei tessuti fogliari di mais e altre piante arboree (Melsted,1973).



*Fig. 3.15 Concentrazione media di Zn nei campioni erbacei e nei muschi.*

I campioni vegetali dei parchi presentano valori di concentrazione compresi in questo intervallo. I dati più alti si ritrovano nei muschi in prossimità delle strade trafficate (Bo-M2 e Fe-M1).

### 3.5.3 Metalli pesanti nel lavaggio fogliare.

Ogni campione vegetale di piante arboree (conifere e latifoglie) è stato lavato con acqua acidulata in modo da poter discriminare l'aliquota di materiale depositato per *fall out* atmosferico. I valori dei diversi elementi riscontrati nelle acque di lavaggio sono stati confrontati con i limiti posti dal D.Lgs 152/06 in merito alle acque reflue urbane distribuibili sul suolo.

	Cr	Cu	Mg	Mn	Ni	Pb	S	Sr	Ti	V	Zn
<b>DL</b>	0,001	0,000	0,004	0,000	0,000	0,002	0,009	0,000	0,002	0,001	0,000
<b>Bo-M1</b>	0,008	0,39	27,18	1,14	0,05	0,07	16,80	1,01	0,02	0,01	1,33
<b>Dev.Std</b>	0,003	0,22	18,51	0,37	0,03	0,03	9,61	0,70	0,00	0,01	0,76
<b>Bo-M2</b>	0,007	0,71	12,03	0,59	0,03	0,14	12,21	0,56	0,01	0,02	1,31
<b>Dev.Std</b>	0,003	0,80	7,06	0,28	0,02	0,13	9,87	0,42	0,00	0,01	1,02
<b>Bo-M3</b>	0,004	0,15	10,39	0,25	0,01	0,04	12,96	0,39	0,01	0,01	0,42
<b>Dev.Std</b>	0,001	0,04	1,75	0,12	0,00	0,01	4,22	0,03	0,00	0,00	0,06
<b>Bo-C1</b>	0,007	0,24	12,34	2,53	0,03	0,08	5,84	0,20	0,01	0,01	1,10
<b>Dev.Std</b>	0,003	0,06	6,81	2,80	0,02	0,05	0,99	0,04	0,01	0,00	0,48
<b>Bo-C2</b>	0,009	0,22	9,75	2,31	0,03	0,05	5,85	0,22	0,01	0,02	1,09
<b>Dev.Std</b>	0,003	0,02	1,54	1,29	0,01	0,00	0,16	0,04	0,00	0,00	0,37
<b>Fe-B1</b>	0,000	0,08	2,36	0,09	0,01	0,02	1,59	0,07	0,00	0,00	0,57
<b>Dev.Std</b>	0,000	0,02	0,95	0,04	0,00	0,01	0,94	0,02	0,00	0,00	0,29
<b>Fe-B2</b>	0,002	0,11	5,36	0,16	0,01	0,03	3,69	0,10	0,01	0,01	0,86
<b>Dev.Std</b>	0,002	0,06	2,90	0,08	0,01	0,02	1,47	0,04	0,00	0,01	0,67
<b>Fe-B3</b>	0,002	0,08	5,99	0,17	0,01	0,03	3,90	0,15	0,01	0,01	0,41
<b>Dev.Std</b>	0,003	0,06	5,26	0,10	0,01	0,03	1,63	0,03	0,01	0,01	0,12
<b>Fe-M1</b>	0,000	0,09	3,84	0,12	0,01	0,02	3,07	0,09	0,00	0,00	0,33
<b>Dev.Std</b>	0,000	0,03	1,25	0,04	0,00	0,01	0,68	0,01	0,01	0,00	0,22
<b>Fe-M2</b>	0,003	0,12	4,36	0,10	0,01	0,02	3,44	0,09	0,01	0,00	0,37
<b>Dev.Std</b>	0,005	0,04	2,20	0,05	0,00	0,02	1,87	0,07	0,01	0,00	0,23
<b>Ce-F1</b>	0,005	0,10	2,61	0,18	0,01	0,01	1,10	0,12	0,00	0,00	0,31
<b>Dev.Std</b>	0,004	0,05	1,91	0,15	0,00	0,01	0,30	0,14	0,00	0,00	0,13
<b>Ce-F2</b>	0,005	0,11	1,24	0,19	0,01	0,02	1,75	0,09	0,01	0,00	0,39
<b>Dev.Std</b>	0,001	0,02	1,16	0,10	0,01	0,01	1,29	0,04	0,01	0,00	0,18
<b>Ce-F3</b>	0,002	0,15	2,50	0,16	0,01	0,02	1,56	0,08	0,01	0,00	0,44
<b>Dev.Std</b>	0,002	0,16	2,67	0,11	0,01	0,02	1,02	0,07	0,00	0,00	0,21
<b>Ce-V1</b>	0,006	0,20	7,35	0,32	0,01	0,05	2,82	0,27	0,01	0,01	0,56
<b>Dev.Std</b>	0,000	0,10	6,45	0,24	0,01	0,03	1,26	0,26	0,01	0,01	0,25
<b>media</b>	0,004	0,20	7,66	0,59	0,02	0,04	5,47	0,25	0,01	0,01	0,68
<b>min</b>	0,00	0,08	1,24	0,09	0,01	0,01	1,10	0,07	0,00	0,00	0,31
<b>max</b>	0,03	0,71	27,18	2,53	0,05	0,14	16,80	1,01	0,02	0,02	1,33

Tab.3.10 Concentrazione di microelementi significativi nelle acque di lavaggio fogliare. Valori espressi in mg l<sup>-1</sup>.

Come si può notare dai valori riportati in tabella 3.10, alcuni elementi superano le concentrazioni legislative.

I siti che contengono concentrazioni più elevate di alcuni microelementi depositati sulle superfici fogliari, e quindi più vulnerabili, sono i due parchi bolognesi (Giardini Margherita e Cavaioni) e il parco pubblico cesenate G.Verdi. In particolare gli elementi superiori ai limiti legislativi sono Cu, Mn, e Zn.

### 3.6 DISCUSSIONE

Nella presente discussione si punterà l'attenzione sui risultati analitici ottenuti per i metalli pesanti tipici dell'inquinamento diffuso per via atmosferica nelle città moderne, in particolare si farà riferimento ai valori misurati di Cd, Co, Cr, Cu, Pb e Zn.

In via generale possiamo affermare che i risultati analitici dei campioni di suolo rivelano concentrazioni medie di Pb, Cu, Zn inferiori a quanto riscontrato da altri autori in parchi di città italiane ed europee (De Miguel *et al.*, 1998; Imperato *et al.*, 2003; Manta *et al.*, 2002; Madrid *et al.*, 2002; Biasioli *et al.*, 2006).

La legislazione corrente per l'inquinamento del suolo in ambito residenziale prende in considerazione anche i valori di As, Hg, Sb, Tl e V. I valori di Tl riscontrati sono inferiori al valore del limite di rilevabilità strumentale (DL), pari a  $0,61 \text{ mg kg}^{-1}$  mentre i valori medi di V sono sempre inferiori al limite di legge.

Anche per Sb, considerando l'intervallo di confidenza per la ripetizione del dato, i valori non superano mai il DL pari a  $1,76 \text{ mg kg}^{-1}$ . Indagini più approfondite con ICP-massa hanno messo in evidenza come l'intervallo di Sb nei suoli dei parchi sia compreso tra  $0,26$  e  $3,12 \text{ mg kg}^{-1}$ ; quest'ultimo dato è stato ritrovato nel campione Bo-M2. La concentrazione di Cd è spesso inferiore al limite di rilevabilità strumentale di  $0,32 \text{ mg kg}^{-1}$ ; l'ICP-massa ha confermato tale *range* di valori. Il Hg è sempre sotto il limiti strumentali pari a  $0,03 \text{ mg kg}^{-1}$ . Per quanto riguarda l'As l'intervallo di valori che si riscontra nei parchi monitorati

nell'orizzonte superficiale è compreso tra 4 e 13 mg kg<sup>-1</sup>, valori confortati dall'analisi all'ICP-massa ed in linea con i valori tipici di suoli non contaminati.

Analizzando nel dettaglio le concentrazioni rilevate per Co, Cr, Cu, Ni, Pb, e Zn nei campioni di suolo raccolti a diversa profondità si ricavano numerose ed interessanti informazioni.

La prima osservazione evidente è che, in accordo con quanto riportato in letteratura (Amorosi *et al.*, 2002; Bianchini *et al.*, 2003) i suoli ferraresi (FE) si distinguono per un alto tenore in Cr e Ni rispetto ai suoli bolognesi e cesenati (Tabelle 3.4 e 3.5 Fig.3.16 e 3.17).

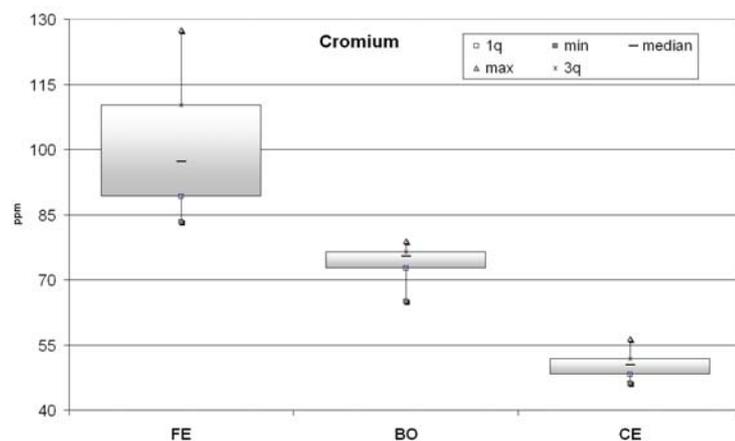


Figura 3.16 –Concentrazione di Cr nei suoli monitorati

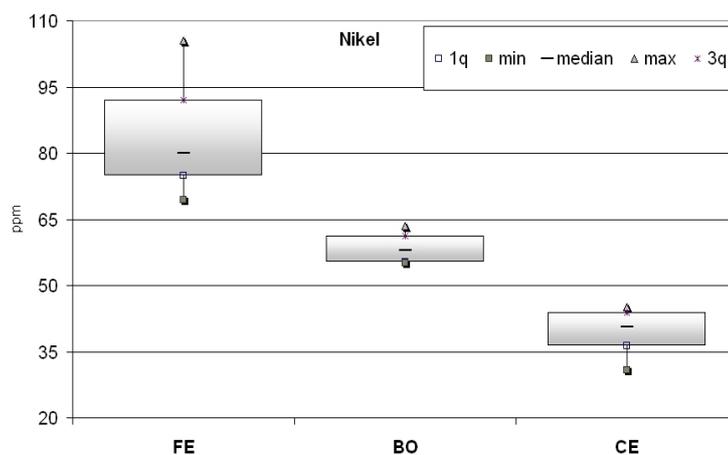


Figura 3.17 –Concentrazione di Ni nei suoli monitorati

La variabilità di questi elementi nelle tre aree campionate è messa in evidenza nei grafici di dispersione per i tenori di Cr, Ni rispetto al rapporto Mg/Fe (Fig.3.18-3.19) considerato un elemento stabile nel sistema suolo. (N.B: Normalmente questi grafici geochimici utilizzerebbero il tenore in Al, l'elemento più stabile nel sistema suolo alle condizioni climatiche e chimiche considerate, ma a causa dei limiti analitici della mineralizzazione in acqua regia e dell'analisi in ICP-OES non abbiamo a disposizione i valori di Al).

Il Mg è un elemento discriminante dei tre sistemi analizzati, molto elevato nei suoli ferraresi, medio nei suoli cesenati e basso nei suoli bolognesi, mentre il Fe è un elemento che si presenta abbastanza stabile alle condizioni attuali di campionamento. Le lievi fluttuazioni che si riscontrano nei campioni con valori più elevate in TOC, dovuti all'affinità dell'elemento con gli acidi fulvici (Murray and Linder, 1984) sono comunque di lieve entità e ben caratterizzano i suoli campionati anche in periodi di tempo differenti.

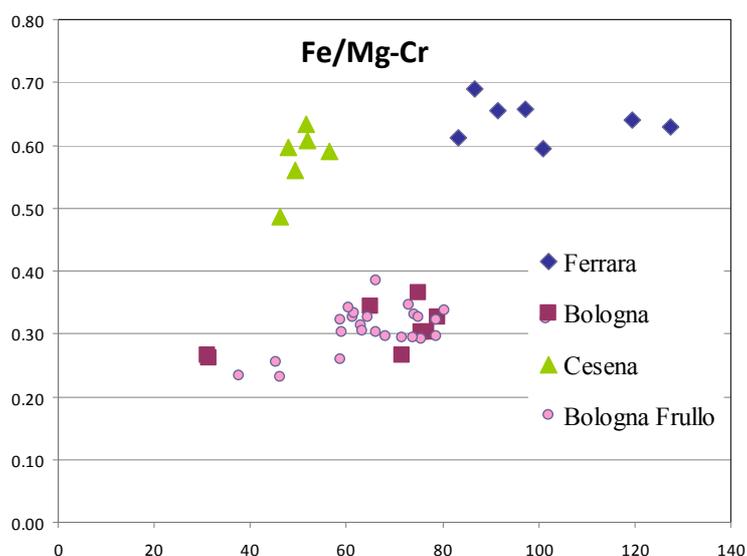


Fig.3.18 Andamento del Cromo nei suoli campionati. Il campione Bo-Frullo si riferisce ai campionamenti effettuati nel secondo caso di studio "Frullo" nel territorio bolognese.

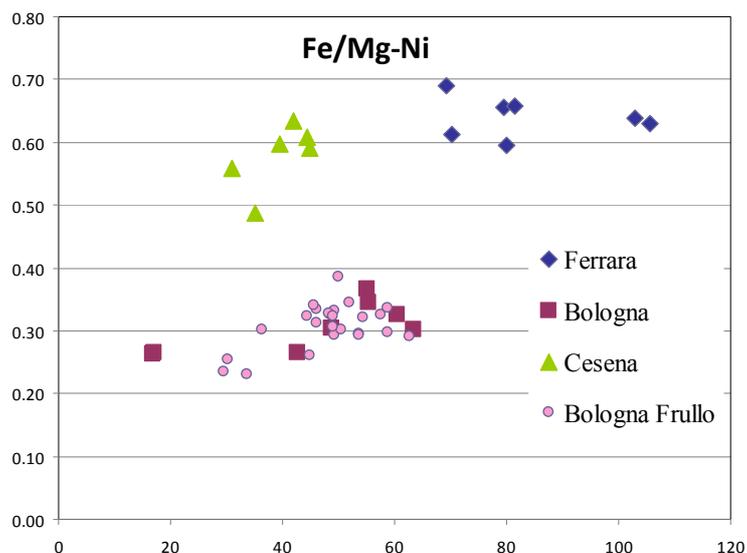


Fig. 3.19 Andamento del Nichel nei suoli campionati. Il campione Bo-Frullo si riferisce ai campionamenti effettuati nel secondo caso di studio "Frullo" nel territorio bolognese.

L'intervallo di variabilità del Cromo (30-130 mg kg<sup>-1</sup>) e del Nichel (16-105 mg kg<sup>-1</sup>), anche nei suoli ferraresi, non supera mai i limiti di legge fissati dal D.Lgs. 152/06 (tab.2.5) rispettivamente pari a 150 mg kg<sup>-1</sup> e 120 mg kg<sup>-1</sup> per le aree ad uso verde pubblico, privato e residenziale.

Il *trend* di concentrazione del nichel nel suolo, aumenta con l'aumentare della profondità e per tutti i siti le maggiori dotazioni sono state riscontrate nel subsoil. Questo tipo di andamento è ribadito in modo identico dal cromo e dal cobalto (7-17.3 mg kg<sup>-1</sup>), elemento con cui il nichel molto spesso si accompagna (Fig. 3.20). Tale trend avvalorava l'ipotesi della natura prevalentemente litogenica di questi elementi, come ci si aspettava dai dati di letteratura.

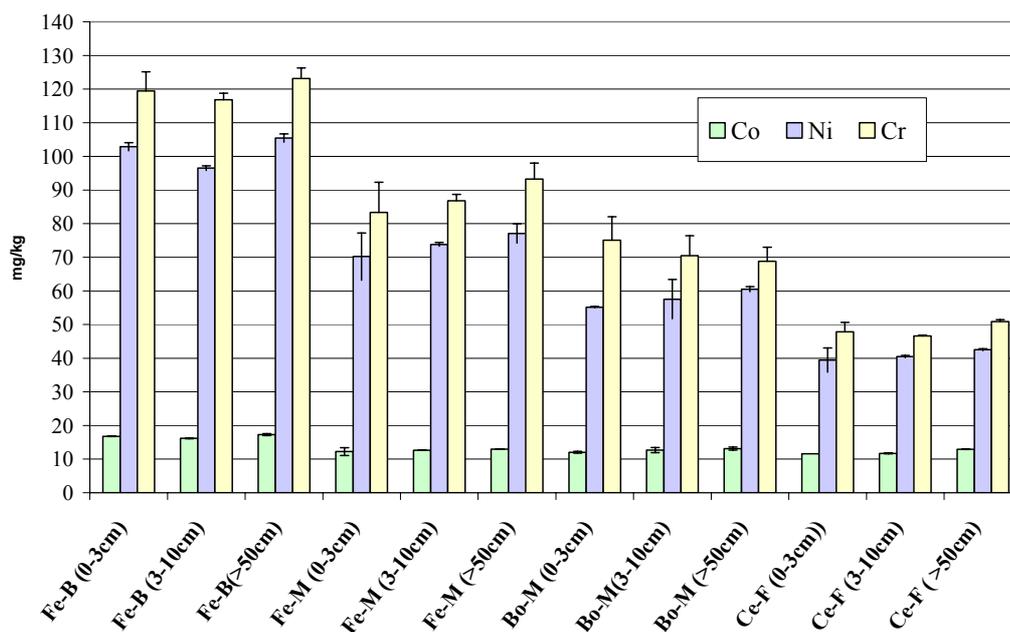


Fig. 3.20 Concentrazione media di Cr, Ni, Co nel suolo a diverse profondità di campionamento e rispettive deviazioni standard.

Andamenti simili sono stati riscontrati anche per gli arseniati (Fig.3.5). L'intervallo di valori misurato, sia in ICP-ottico che in ICP-massa è compreso tra 4 e 13 mg kg<sup>-1</sup>, cioè in linea con i valori riscontrati in suoli non contaminati (Kabata Pendias, 2000.). Il confronto con i risultati ottenuti dal campionamento di suolo a diversa profondità (Fig. 3.5) permette di affermare che anche l'As, come Cr, Ni e Co, sia già presente nel substrato da cui si è evoluto il suolo e che solo una piccola parte delle quantità rilevate sia imputabile direttamente ad un apporto esterno.

La tabella 3.11 mostra i coefficienti di correlazione (per  $p < 0.001$   $n=26$ ) fra 6 elementi (Co, Cr, Cu, Ni, Pb, Zn) considerati i più adatti a discriminare la natura antropogenica o litologica delle concentrazioni di elementi potenzialmente tossici (EPT) nei suoli urbani.

Tali elementi, come ci si aspettava, mostrano diversi valori di correlazione lineare significativa. In particolare possiamo individuare due raggruppamenti principali: Co, Cr, Ni e Cu, Pb, Zn. Il primo raggruppamento supporta l'ipotesi di una natura prevalentemente litologica di questi elementi chimici precedentemente discussa,

essi infatti sono strettamente correlati fra loro ( $p < 0.001$ ), ma non con gli altri elementi analizzati; la correlazione fra questi elementi inoltre aumenta con l'aumentare della profondità di campionamento (Tab. 3.12). Il secondo raggruppamento invece (Pb, Zn e Cu) presenta una correlazione positiva e piuttosto elevata ( $p < 0.001$ ) fra i tre elementi negli orizzonti superficiali, che diventa non significativa nel subsoil; questo è considerato da molti autori come indicativo di un inquinamento esterno al suolo, tipico dell'ambiente urbano e dovuto a deposizioni atmosferiche secche ed umide (Biasoli *et al.*, 2007- Fatoki *et al.*, 2003- Madrid *et al.*, 2002- Rossini Oliva *et al.*, 2007).

**Epipedon (0-3 cm) Matrice di correlazione (Pearson)**

	Co	Cr	Cu	Ni	Pb	Zn
Co	1					
Cr	<b>0.82</b>	1				
Cu			1			
Ni	<b>0.86</b>	<b>0.99</b>		1		
Pb			0.68		1	
Zn		0.34	0.68	0.31	<b>0.84</b>	1

Tab. 3.11 Valori significativi per  $p < 0.001$ ,  $p < 0.01$  e  $p < 0.05$

**Endopedon (>50 cm) Matrice di correlazione (Pearson)**

	Co	Cr	Cu	Ni	Pb	Zn
Co	1					
Cr	<b>0.88</b>	1				
Cu		0.64	1			
Ni	<b>0.90</b>	<b>0.99</b>	<b>0.70</b>	1		
Pb			0.61		1	
Zn			0.50		<b>0.67</b>	1

Tab. 3.12 Valori significativi per  $p < 0.001$ ,  $p < 0.01$  e  $p < 0.05$

Anche l'analisi delle componenti principali (non esplicitata nel testo se non in forma grafica) mette in evidenza i due raggruppamenti Co, Cr, Ni e Cu, Pb, Zn.

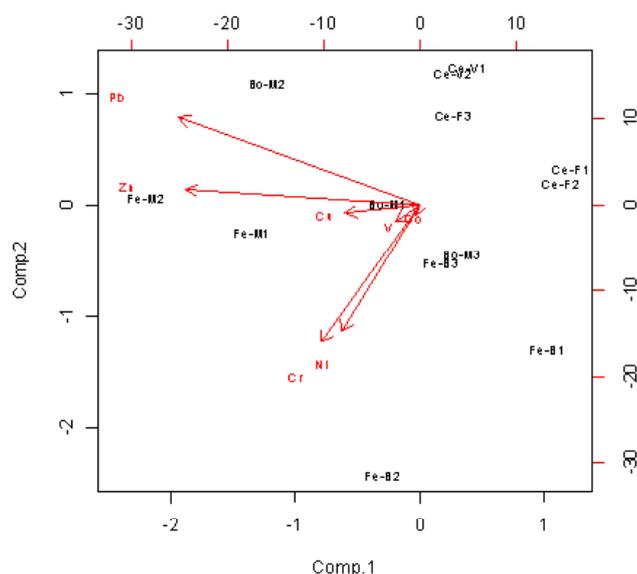


Fig.3.21 Analisi delle componenti principali nei campioni di epipedon dei parchi monitorati.

Il piombo è risultato presente in quantità inferiori al limite di legge fissato dal D.Lgs.152/06 a  $100 \text{ mg kg}^{-1}$  nella maggior parte dei campioni di suolo studiati, tranne nei siti BO-M2 e Fe-M1.

Questi due campioni erano stati opportunamente scelti in prossimità di strade altamente trafficate, in particolare i campioni relativi al sito Bo-M2 sono situati a circa 20 m dal ciglio della strada, dalla quale sono separati da una siepe di Lauro (*Prunus laurocerasus*) di altezza approssimativa 2 m. Gli altri campioni appartenenti allo stesso parco erano stati campionati rispettivamente a 400 m dalla strada principale (Bo-M3) e a 250 m (Bo-M1) e mostrano valori medi nettamente inferiori a quelli ritrovati in Bo-M2. Da sottolineare la presenza di un impianto semaforico in prossimità del punto di campionamento Bo-M2 che conferisce al traffico veicolare una tipologia di flusso *stop and go* particolarmente inquinante. Le differenze tra i valori medi rilevati nelle tre aree sono statisticamente significative ( $p < 0.001$ ) come mostra l'analisi della varianza riportata in tabella 3.13. Lo stesso trend è osservato per lo Zn.

I valori delle concentrazioni di Zn sono comprese tra  $50$  e  $190 \text{ mg kg}^{-1}$ ; la concentrazione limite posta dal D.lgs. 152/2006 è di  $150 \text{ mg kg}^{-1}$ . Tale valore viene superato solo nel caso del campione Fe-M1 e valori prossimi al limite di

legge si ritrovano in Bo-M2 e Fe-M2, sia nel campionamento primaverile che in quello invernale.

In Figura 3.22 sono riportate le concentrazioni medie (pseudo totali) di Pb e Zn negli orizzonti di superficie (0-3cm) dei suoli campionati.

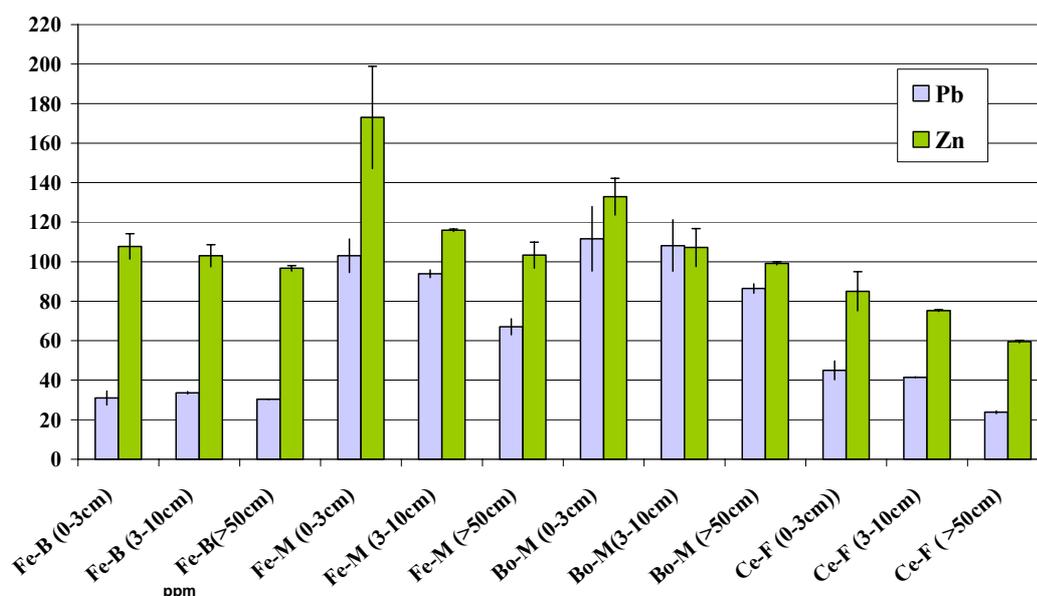


Fig. 3.22 Concentrazioni medie di Pb e Zn a diversa profondità nei diversi siti di monitoraggio e relative deviazioni standard.

L'analisi della varianza ad un fattore (ANOVA) sottolinea le differenze significative che intercorrono tra i campioni di suolo superficiale e sottosuperficiale. Il confronto fra i valori medi ottenuto applicando il test di Tukey mette in luce come esistano differenze statisticamente significative per lo Zn in BO-M, CE-F e FE-M e per il Pb in FE-M e Bo-M2.

L'analisi della variazione del contenuto di Zn e Pb nel suolo mostra inoltre un costante decremento degli elementi all'aumentare della profondità di campionamento (Fig.3.22), tanto più evidente nei siti che presentano elevate concentrazioni superficiali. Il rapporto fra le concentrazioni di questi elementi nel topsoil e nel subsoil (*Top Enrichment Ratio - RTE*) (Colbourn and Thornton, 1978) è sempre superiore ad 1, compresa tra 1.1 e 1.75 per il Pb e 1.06 e 1.5 per lo Zn, rientrando nel *range* di arricchimento tipico di aree moderatamente-poco inquinate (Facchinelli *et al.*, 2001, M.S.Ross, 1994).

Le concentrazioni di Cu tendono ad essere più elevate negli orizzonti superficiali, con una riduzione lieve all'aumentare della profondità; infatti, il rame è un elemento che si presta molto alla stabilizzazione da parte della matrice organica del suolo.

Siti	(cm)	Concentrazioni medie stimate di metalli pesanti (mg kg <sup>-1</sup> )											
		Co		Cr		Cu		Ni		Pb		Zn	
BO-C	0-3	11.4	a	52.4	a	32.6	a	31.3	a	78.2	a	104	a
	3-10	14.2	a	60.8	a	35.4	a	37.0	a	79.5	a	102	a
	10-50	11.3	a	41.4	a	21.9	a	24.9	a	61.8	a	100	a
		ns		ns		ns		ns				ns	
BO-M	0-3	12.9	a	74.1	a	50.7	a	58.6	a	123	b	123	b
	3-10	14.2	a	76.5	a	51.3	a	64.6	b	106	ab	115	b
	10-50	13.1	a	68.8	a	47.3	a	60.5	ab	86	a	99.2	a
		ns		ns		ns		*		***		***	
CE-F	0-3	12.1	a	50.2	a	47.3	a	41.6	a	39.7	a	80.2	b
	3-10	12.2	a	49.3	a	49.5	a	42.5	a	40.5	a	76.3	b
	10-50	12.9	a	50.3	a	27.8	a	42.5	a	33.6	a	59.6	a
		ns		ns		ns		*		ns		**	
CE-V	0-3	9.5	a	47.8	a	32.4	a	33.1	a	52.1	a	110	a
	3-10	10.1	a	41.8	a	31.2	a	34.0	a	56.7	a	95.3	a
	10-50	10.1	a	42.0	a	30.7	a	33.2	a	54.8	a	92.8	a
		ns		ns		ns		ns		ns		ns	
FE-B	0-3	15.4	a	111	a	40.1	a	93.8	a	37.9	a	98.9	a
	3-10	15.1	a	108	a	37.0	a	91.0	a	38.6	a	97.7	a
	10-50	17.3	a	124	a	42.9	a	105	a	48.3	a	96.6	a
		ns		ns		ns		ns		ns		ns	
FE-M	0-3	12.9	a	89.3	a	59.3	a	74.4	a	108	b	160	b
	3-10	13.2	a	90.6	a	62.1	a	77.6	a	97.9	b	121	a
	10-50	13.0	a	93.1	a	54.9	a	77.1	a	76.6	a	103	a
		ns		ns		ns		ns		***		***	

Le lettere differenti (a-b) indicano le differenze significative. (Tukey test).  
ANOVA \*\*\*p<0.001, \*\*p<0.01, \*p<0.05, ns: non significativa.

Tab. 3.13 - Analisi della Varianza sui tessuti vegetali (One-factor ANOVA  $p<0.001$ ) per ogni sito di campionamento e significatività delle differenze mediante analisi dei valori medi stimati delle concentrazioni di metalli pesanti a diversa profondità (Tukey test  $p\leq 0.05$   $n=9$ ).

L'analisi ha inoltre preso in considerazione gli elementi del gruppo del platino (Platinum-Group-Elements, PGE), indicatori di inquinamento da traffico veicolare dovuto al loro impiego nella realizzazione di marmitte catalitiche. Dall'analisi ICP-OES tali elementi sono sempre presenti in concentrazioni inferiori al limite di rilevabilità strumentale, rispettivamente pari a: palladio (DL< 0,41 mg kg<sup>-1</sup>), platino (DL< 1,39 mg kg<sup>-1</sup>), rodio (DL< 1,40 mg kg<sup>-1</sup>). Le analisi di controllo su alcuni campioni di suolo, effettuate con ICP-massa, hanno posto un

range di valori di Pt compreso tra 13 e 26 ppb, di Rh tra 6 e 11 ppb e di Pd tra 58 e 86 ppb.

Se confrontiamo i dati con i valori riportati in letteratura osserviamo che tali elementi sono presenti in concentrazioni nettamente superiori a quelle ritrovate in suoli “incontaminati” e in linea con i dati riscontrati in aree con medio afflusso veicolare (Schafer1 *et al.*, 1998; Murray *et al.*, 2003).

Per quanto concerne il contenuto di metalli pesanti ritrovati nei tessuti vegetali delle foglie di piante arboree e nei campioni erbacei essi sono in linea con i valori riportati in letteratura per piante cresciute in terreni non contaminati. In alcuni campioni di muschio il contenuto di metalli pesanti supera invece il valore ritrovato in altri studi compiuti in aree mediamente inquinate (Bargagli *et al.*, 1998; Adamo *et al.*, 2003).

Osserviamo che dal punto di vista quantitativo le concentrazioni dei microelementi nei tessuti dei vegetali sono maggiori nei muschi, seguite dai campioni erbacei ed infine dai campioni fogliari di piante arboree (muschio>>> erba > foglie) per tutti gli elementi e in tutti i parchi monitorati.

L’analisi della varianza ad un fattore applicata al comparto vegetale mette in luce che esistono differenze significative tra i valori di concentrazione ritrovati nei parchi. I risultati dell’ANOVA sono riportati nella tabella 3.14; la significatività delle differenze di concentrazione di metalli pesanti nei diversi vegetali (L: latifoglie, C: conifere, E: erba, M: muschio) sono valutate mediante il test di Tukey ( $p \leq 0.05$ ).

L’analisi dei tessuti di *Hypnum cupressiforme* mette in evidenza similitudini con quanto riscontrato nel suolo: correlazione significativa tra Cr, Ni, Co, tra Pb, Zn anche se decisamente ribassata, a favore di una più elevata relazione fra Zn e Cu (Tab. 3.15). Anche nel caso dei muschi la prima terna di elementi caratterizza quelli ferraresi, mentre più elevati tenori di Zn, Cu e Pb, si ritrovano nei siti prossimi alle strade principali ovvero BO-M2 e Fe-M1.

Site	Concentrazioni medie stimate di metalli pesanti nei vegetali (mg kg <sup>-1</sup> )							
		Cd	Co	Cr	Cu	Ni	Pb	Zn
BO-C	L	0.025 a	0.20 a	1.51 a	8.0 a	4.1 b	1.00 a	24.4 a
	C	0.033 a	1.22 b	1.11 a	5.8 a	2.5 a	0.37 a	20.7 a
	E	0.22 b	0.20 a	2.01 b	7.5 a	2.3 a	0.63 a	46.5 b
	M	0.39 b	1.17 b	5.25 c	14.0 b	4.7 b	15.5 b	40.6 b
		***	***	***	***	***	***	***
BO-M	L	0.047 a	0.33 a	1.18 a	9.9 a	4.5 a	0.69 a	20.1 a
	C	0.06 a	0.12 a	1.4 a	8.9 a	6.1 a	0.70 a	21.7 a
	E	0.31 b	0.45 b	5.04 b	14.6 a	5.7 a	5.21 a	46.2 b
	M	0.82 c	2.78 c	18.0 c	33.6 b	16.0 b	17.7 b	77.2 c
		***	***	***	***	***	***	***
CE-F	L	0.027 a	0.11 a	0.57 a	7.9 b	1.5 a	0.59 a	19.0 a
	C	0.033 a	1.06 a	1.09 a	5.3 a	1.0 a	0.37 a	36.9 b
	E	0.20 a	0.71 a	3.90 a	10.8 c	4.4 b	3.02 b	38.8 b
	M	0.36 b	0.80 b	5.71 a	21.4 d	6.6 c	1.98 b	50.1 c
		*	***	ns	***	***	***	***
CE-V	L	0.025 a	0.27 a	1.33 a	10.3 a	2.3 a	0.63 a	21.3 a
	C	0.032 a	0.25 a	2.13 b	7.9 a	1.7 a	2.20 a	21.7 a
	E	0.022 a	0.32 a	1.44 a	10.8 a	3.2 a	0.76 a	39.4 b
	M	0.38 b	2.01 b	6.96 c	18.6 b	6.8 b	5.92 b	50.8 c
		***	**	***	***	***	***	***
FE-B	L	0.026 a	0.15 a	0.92 a	6.6 a	3.5 b	0.61 a	22.4 a
	C	0.033 a	0.27 a	1.25 a	7.1 a	1.9 a	0.90 a	19.6 a
	E	0.022 a	0.12 a	1.25 a	11.0 b	3.1 a	0.77 a	39.7 b
	M	0.41 b	1.12 a	11.7 b	13.7 b	12.8 c	1.98 a	50.1 b
		***	ns	**	***	**	ns	***
FE-M	L	0.025 a	0.30 a	1.20 a	6.3 a	4.5 b	0.67 a	33.9 b
	C	0.033 a	0.19 a	1.06 a	5.8 a	2.8 a	0.90 a	23.6 a
	E	0.44 b	1.36 a	9.17 ab	18.7 b	7.9 c	16.2 b	55.3 c
	M	0.70 b	2.93 a	19.8 b	24.4 b	23.1 d	21.7 b	70.7 d
		*	ns	**	***	*	**	**

Le lettere diverse (a - d) indicano differenze significative secondo il Tukey test. ANOVA \*\*\*p<0.001, \*\*p<0.01, \*p<0.05, ns: non significativo.

Tab.3.13 Analisi della Varianza sui tessuti vegetali (One-factor ANOVA  $p<0.001$ ) per ogni sito di campionamento (tessuti erbacei (E), conifere (C), latifoglie (L) e dei muschi (M)) e significatività delle differenze mediante analisi dei valori medi stimati delle concentrazione di metalli pesanti (Tukey test)

Muschio Matrice di correlazione (Pearson)						
	Co	Cr	Cu	Ni	Pb	Zn
<b>Co</b>	1					
<b>Cr</b>	<b>0.96</b>	1				
<b>Cu</b>	0.55	0.64	1			
<b>Ni</b>	<b>0.96</b>	<b>0.97</b>	0.52	1		
<b>Pb</b>	-	-	0.55	-	1	
<b>Zn</b>	0.71	<b>0.79</b>	<b>0.92</b>	0.70	0.54	1

Tab. 3.14 Valori significativi per  $p<0.001$ ,  $p<0.01$  e  $p<0.05$

Dal confronto con i dati riportati in letteratura riferiti al territorio italiano, Cr, Ni, Co ed anche Cd, As, V sono in linea con i valori riportati per siti non inquinati e rispecchiano fedelmente quanto ritrovato nei suoli. I valori di Zn, Pb e Cu nei siti

Bo-M2 e Fe-M1 sono tipici di ambienti soggetti ad inquinamento dovuto a traffico veicolare (Cenci,2006).

Stagionalmente si osserva un leggero accumulo di microinquinanti nei muschi e sono ricorrenti valori più elevati nelle stazioni Bo-M2 e Fe-M1. In figura 3.22 è mostrato l'andamento delle concentrazioni di metalli pesanti nel muschio per il parco Bolognese. Più difficile l'interpretazione dei dati riguardo alla città di Cesena per un minor numero di campioni ritrovati in questi luoghi.

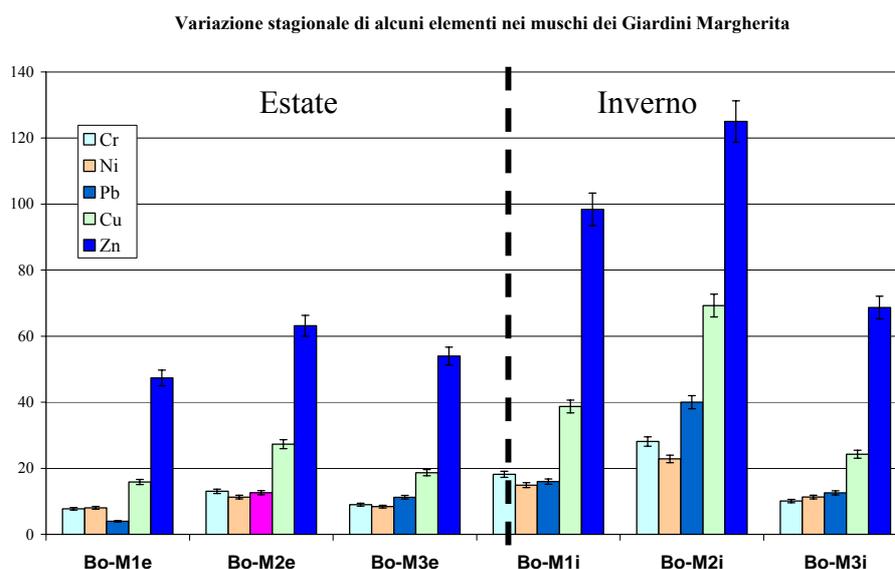


Fig. 3.22 Andamento nelle concentrazioni di metalli pesanti nel muschio dei tre siti campionati nel parco Bo-M nel periodo estivo (e) ed invernale (i)

Per alcuni siti è stato possibile calcolare l'intensità delle ricadute di microelementi dall'atmosfera alla superficie del muschio durante l'anno di monitoraggio (Lf); i dati sono riportati in tabella 3.15. Seppure l'intervallo di tempo è molto limitato e quindi non estremamente significativo, è possibile osservare quali siano i maggiori apporti atmosferici di metalli pesanti nei diversi siti di monitoraggio. I valori di Lf più elevati si ritrovano per il Cd, Pb e Zn; questo dovrebbe indicare una origine prevalentemente antropica di questi elementi (Giordano *et al.*, 2005).

	Cd	Co	Cr	Cu	Ni	Pb	Zn
Bo-M1	2,134	2,024	1,355	1,439	0,855	3,056	1,078
Bo-M2	0,762	1,087	1,155	1,534	1,027	2,171	0,979
Bo-M3	0,247	0,025	0,124	0,300	0,345	0,121	0,272
Bo-C	0,217	ns	ns	0,202	ns	0,414	ns
Fe-M1	0,843	0,692	0,561	0,498	0,214	0,317	0,663
Ce-F	ns	ns	ns	ns	ns	0,141	ns
Ce-V	0,046	0,098	0,157	0,134	0,130	0,126	0,196

Tab. 3.15 Fattore di arricchimento (*Lf*) di metalli pesanti nel muschio.

Il fattore di arricchimento conferma con maggior enfasi lo stato maggiormente critico dei parchi urbani di Bologna (BO-M) e Ferrara (FE-M) con accumulo principalmente di Pb, Cd e Zn, di cui sono ricche le deposizioni atmosferiche.

La vicinanza di alcuni areali di campionamento alle strade intensamente trafficate si è dimostrato uno strumento efficiente per capire le dinamiche dell'inquinamento in ambiente urbano (Tam *et al.*, 1987; De Miguel *et al.*, 1998; Fatoki *et al.*, 2003; Bargagli *et al.*, 2004; Li *et al.*, 2004; Zereini *et al.*, 2007).

Il calcolo del *Cf*, fattore di concentrazione (Chamberlain 1983) di metalli pesanti nel cotico erboso, definito dal rapporto tra le concentrazioni misurate nelle piante e quelle misurate nel suolo (Tab. 3.16) mette in luce che le concentrazioni rilevate nei tessuti vegetali non dipendono dall'assorbimento dei metalli dal suolo (Baker, 1981; Chamberlain, 1983; Rossini Oliva *et al.*, 2007). I valori calcolati sono infatti sempre <1 e seguono l'andamento tipico riportato in letteratura da diversi autori: Zn>Cu>Ni>Cr.

La correlazione significativa ( $p < 0.001$ ) tra i valori riscontrati nei muschi, nel cotico erboso e nelle acque di lavaggio fogliare (Tab.3.17), indica che anche l'erba può essere considerata un buon indicatore nella valutazione degli apporti di metalli pesanti provenienti da deposizione atmosferica.

	Cr	Cu	Ni	Zn
<b>Bo-M1</b>	0,033	0,203	0,074	0,365
<b>Bo-M2</b>	0,066	0,281	0,090	0,376
<b>Bo-M3</b>	0,042	0,203	0,063	0,302
<b>Bo-C1</b>	0,035	0,141	0,058	0,286
<b>Bo-C2</b>	0,035	0,259	0,108	0,340
<b>Fe-M1</b>	0,012	0,221	0,062	0,276
<b>Fe-M2</b>	0,011	0,217	0,046	0,253
<b>Fe-B1</b>	0,016	0,438	0,041	0,510
<b>Fe-B2</b>	0,008	0,274	0,037	0,518
<b>Fe-B3</b>	0,015	0,289	0,033	0,279
<b>Ce-V1</b>	0,027	0,335	0,113	0,307
<b>Ce-V2</b>	0,033	0,334	0,086	0,387
<b>Ce-F1</b>	0,017	0,325	0,064	0,517
<b>Ce-F2</b>	0,010	0,262	0,032	0,319
<b>Ce-F3</b>	0,018	0,166	0,070	0,550

Tab. 3.16 Fattore di concentrazione de metalli pesanti nel cotico erboso.

Matrice di correlazione (Pearson)	Acque di lavaggio fogliare	Muschio	Erba
Acque di lavaggio fogliare	1		
Muschio	0.86	1	
Erba	0.88	0.93	1

Tab. 3.17 – Correlazioni tra le concentrazioni di metalli pesanti nelle acque di lavaggio fogliare, muschi e cotico erboso in tutti i siti di monitoraggio ( $p < 0.001$ ).

In tabella 3.10 sono riportate le concentrazioni medie di metalli pesanti ritrovate nelle acque di lavaggio fogliare (conifere e latifoglie). In entrambe le campagne di monitoraggio si ritrovano picchi ricorrenti per ogni elemento, come già visto nel suolo e nei muschi; ancora una volta i parchi cittadini e precisamente le aree di campionamento prossime al ciglio stradale (Bo-M2, Fe-M1, Ce-V1) presentano valori medi più elevati rispetto ai parchi periferici.

Se prendiamo in considerazione la sommatoria dei principali elementi ritrovati analizzando le acque di lavaggio fogliare (Tab. 3.18) possiamo osservare che le concentrazioni più elevate sono state registrate in entrambi i parchi bolognesi, seguiti da quelli ferraresi ed infine da quelli cesenati.

	Bo-M1	Bo-M2	Bo-M3	Bo-C1	Bo-C2	Fe-B1	Fe-B2	Fe-B3	Fe-M1	Fe-M2	Ce-F1	Ce-F2	Ce-F3	Ce-V1
mg /L	49.12	28.32	24.87	22.91	20.13	5.01	10.58	11.26	7.77	8.82	4.73	3.99	5.09	12.14
Dev. Std	±7.64	±4.06	±3.98	±3.28	±2.72	±0.68	±1.55	±1.70	±1.17	±1.32	±0.67	±0.50	±0.70	±1.89

Tab.3.18 *Sommatoria dei principali elementi (Ba, Co, Cr, Cu, Li, Mg, Mn, Ni, Pb, S, Sb, Sr, Ti, V, Zn) depositati sugli apparati fogliari dei parchi monitorati. Concentrazioni espresse in mg L<sup>-1</sup>.*

L'ANOVA mette in luce che fra i diversi siti esistono differenze statisticamente significative per Cr, Ni e Pb.

Siti	Concentrazione di metalli pesanti nelle acque di lavaggio fogliare (µg/L)					
	Co	Cr	Cu	Ni	Pb	Zn
<b>BO-C</b>	6.79 a	23.9 b	578 a	36.0 b	111 b	1252 a
<b>BO-M</b>	8.16 a	15.1 b	252 a	34.5 b	84.9 ab	1066 a
<b>CE-F</b>	3.84 a	6.1 a	151 a	17.3 ab	46.8 a	459 a
<b>CE-V</b>	5.81 a	14.4 b	142 a	8.3 a	11.2 a	399 a
<b>FE-B</b>	1.60 a	4.3 a	93 a	9.1 a	24.9 a	559 a
<b>FE-M</b>	2.05 a	5.4 a	103 a	8.2 a	32.5 a	304 a
	ns	***	ns	**	*	ns

Le lettere differenti (a - b) indicano differenze significative (Tukey test).  
ANOVA \*\*\*p<0.001, \*\*p<0.01, \*p<0.05, ns: not significant.

Tab. 3.19. *Analisi della Varianza (One-factor ANOVA p<0.001) nelle acque di lavaggio fogliare (conifere+latifoglie) per ogni sito di campionamento e significatività delle differenze mediante analisi dei valori medi stimati delle concentrazioni di metalli pesanti (Tukey test p≤0.05)*

Per quanto riguarda i singoli elementi (Tab. 3.10) osserviamo che lo Zn presenta valori di concentrazione media e massima più elevati, seguito da Cu > Pb, confermando così che questi elementi siano il risultato di attività antropiche. Le concentrazioni medie e massime degli altri elementi diminuiscono seguendo questo ordine Ni < Cr ≤ Co.

Lavaggio fogliare Matrice di correlazione (Pearson)						
	Co	Cr	Cu	Ni	Pb	Zn
<b>Co</b>	1					
<b>Cr</b>	0.66	1				
<b>Cu</b>	0.59	0.65	1			
<b>Ni</b>	0.64	0.90	0.78	1		
<b>Pb</b>	0.55	0.73	0.80	0.85	1	
<b>Zn</b>	ns	ns	0.71	0.63	0.74	1

Tab. 3.20 *Valori significativi per p<0.001*

Le correlazioni significative ( $p < 0.001$   $n=41$ ) sono riportate nella tabella 3.20 e risultano in accordo con quanto riscontrato in letteratura (Morselli, 2004-2006). L'elevata correlazione trovata ( $p < 0,001$ ) tra Cu, Ni, Zn e Pb, nelle acque di lavaggio fogliare mette in luce l'origine antropica di questi elementi, al contrario, l'assenza di correlazioni significative di tali elementi con Co e Cr rivela che questi ultimi elementi sono più strettamente legati alla matrice fitogenica (Zimmermann *et al.*, 2003).

Come si può osservare dai grafici riportati in figura 3.23 le concentrazioni medie degli elementi analizzati mostrano un incremento significativo nella stagione invernale (Febbraio–Marzo), in accordo con Morselli *et al.* (2004).

Questa tendenza può essere attribuita ad un aumento del traffico veicolare e al riscaldamento domestico che si verificano nella stagione invernale.

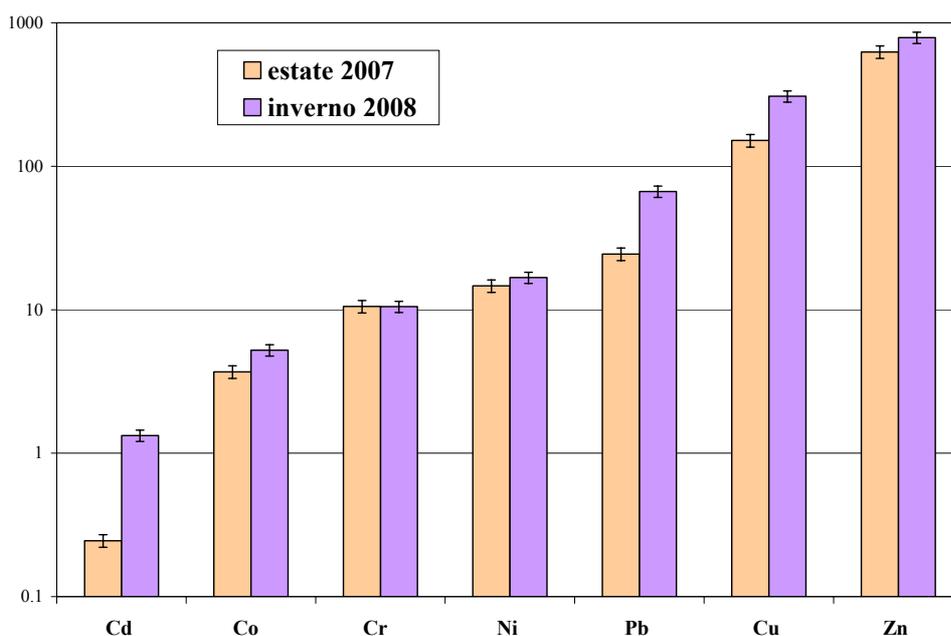
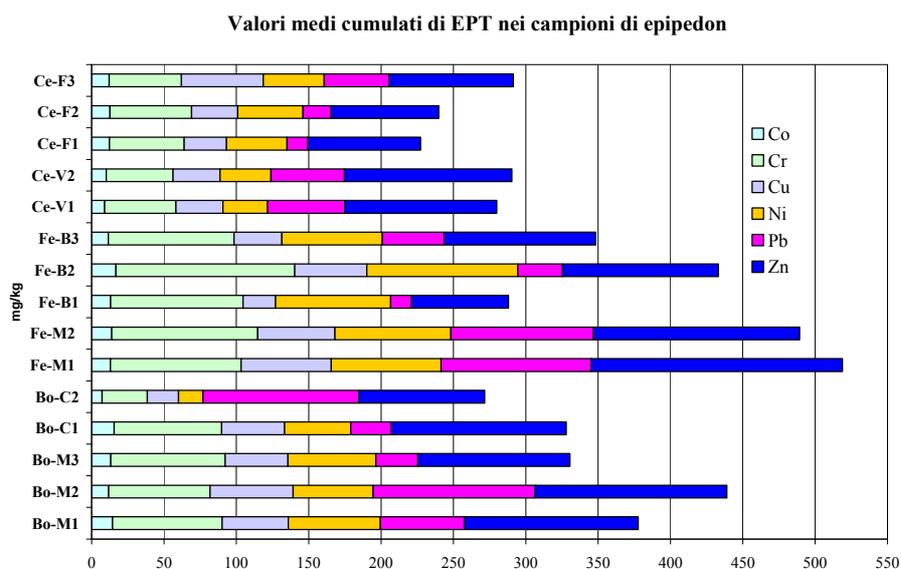
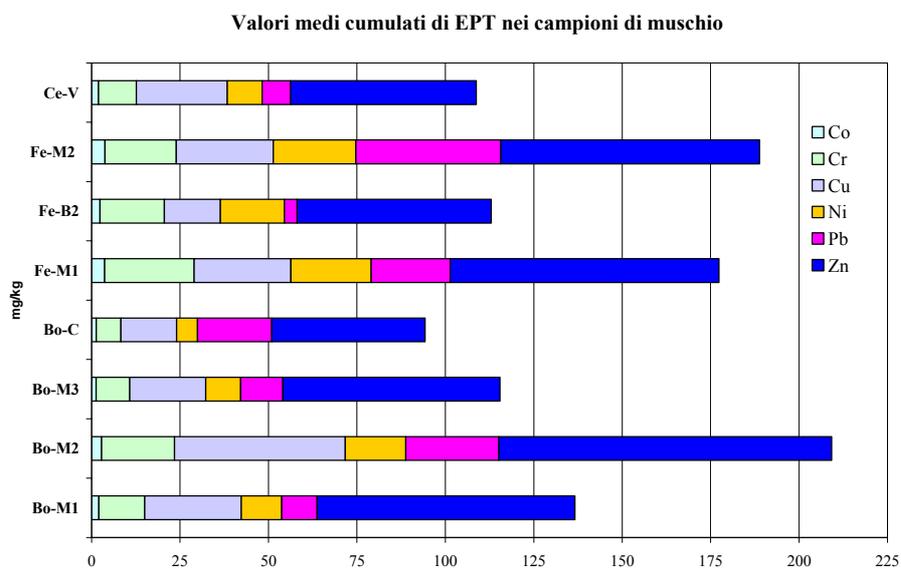


Fig. 3.23 Variazione stagionale di alcuni microelementi ritrovati nelle acque di lavaggio fogliare.

Se prendiamo in considerazione le somme medie cumulate degli EPT ritrovati nelle diverse matrici ambientali sito per sito, si ritrovano gli stessi picchi di valori nei medesimi areali. Si osserva, inoltre, la ricorrenza dei valori di concentrazione maggiori degli stessi elementi, con particolare riferimento a Cu, Zn e Pb nei medesimi siti nei diversi campioni analizzati (Figure 3.24, 3.25, 3.26).



*Fig.3.24 Valori medi cumulated di EPT nei campioni di suolo*



*Fig.3.25 Valori medi cumulated di EPT nei campioni di muschio*

Valori medi cumulati di EPT nei campioni erbacei

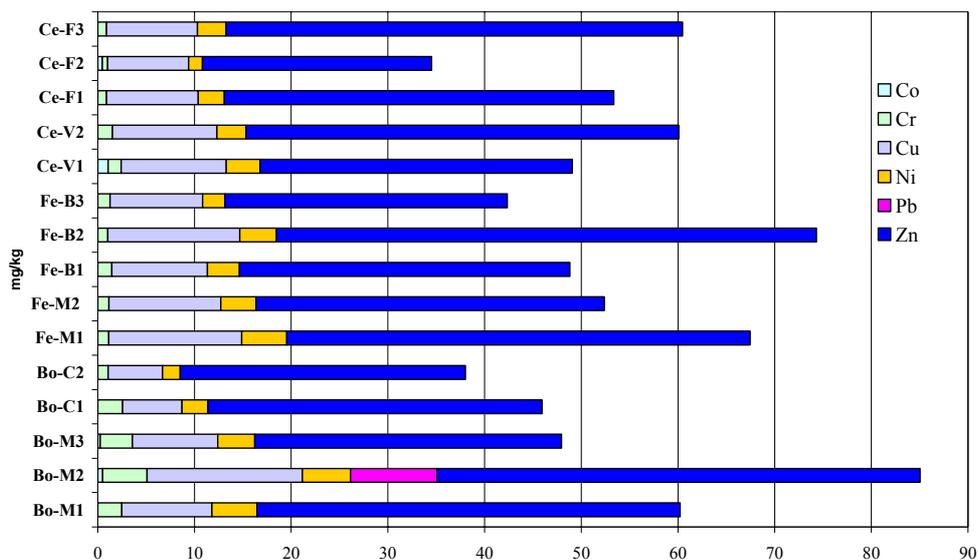


Fig.3.26 Valori medi cumulati di EPT nei campioni erbacei

Come si può osservare i siti che presentano concentrazioni maggiori di EPT sono sempre Bo-M e Fe-M. Il sito Fe-B2 presenta valori piuttosto elevati di Zn nei campioni erbacei rispetto a quelli ritrovati nel muschio, ma in linea con quanto ritrovato nel suolo, come dimostra il fattore di accumulo ( $C_f=0,518$ ) tra i più elevati fra quelli misurati. Ciò induce a pensare ad un maggior *uptake* pianta-suolo o rispetto agli altri analizzati.

### 3.7 VALUTAZIONE DEL GRADO DI SENSIBILITÀ DEI SITI MONITORATI

La valutazione complessiva del livello di degrado dei parchi urbani è stata ottenuta integrando le informazioni fornite dal monitoraggio suolo-pianta, calcolando un indice cumulativo di criticità (Ic) per alcuni elementi potenzialmente tossici (EPT).

Si ritiene importante sottolineare il concetto su cui si fonda questa interpretazione e cioè che l'esposizione al singolo tossico possa essere potenziata, anche in larga misura, dall'esposizione di più elementi contemporaneamente.

Per ciascun sito l' *indice cumulativo* (I<sub>c</sub>) tiene conto del superamento dei limiti legislativi (D. Lgs. 152/06) o proposti dalla bibliografia internazionale, delle tre matrici ambientali considerate (suolo, muschio, erba, foglie e lavaggio fogliare) per singolo elemento chimico (valore medio) e della frequenza (n) degli eventi nell'arco temporale previsto dal monitoraggio (n varia da 0 a 4 considerato i 4 periodi stagionali previsti dal monitoraggio). Per ciascun microelemento e per ciascun sito si ricava un *indice cumulativo di criticità* (IC) che tiene conto del "peso" da attribuire a ciascun evento nell'arco temporale previsto dal monitoraggio, applicando la formula elementare:

$$IC = 0,5.nA_{lf} + 1.nV_{mu} + 1.nV_{ce} + 1.nS_{ep}$$

dove (n) rappresenta la frequenza degli eventi in cui si sono manifestati superamenti dei limiti previsti dal D. Lgs. 152/06, relativamente ai microelementi presenti nelle acque di lavaggio fogliare, (A<sub>lf</sub>) e nei suoli (S<sub>ep</sub>) e dei valori critici secondo la "Soil pollution by heavy metals, 1959 Council of Europe" relativamente ai microelementi presenti nei cotici erbosi (V<sub>ce</sub>) e nei muschi (V<sub>mu</sub>) (Tab. 4.15). Come si può osservare si è attribuita meno importanza ai lavaggi fogliari, non tanto perché forniscano informazioni meno valide, ma perché la tecnica di campionamento adottata, su piante arboree naturali appartenenti a specie diverse, aumenta la variabilità del dato. Nel presente studio non si sono

ritrovate concentrazioni superiori ai limiti legislativi per le foglie e il cotico erboso pertanto vengono escluse dal calcolo di  $I_c$ .

Si giunge alla realizzazione della matrice di cui alla tabella 3.21 nella quale il valore ponderato dell' $I_c$  viene riportato all'interno della casella riferita ad un determinato microelemento ed al suo corrispondente sito.

Per ciascun sito è inoltre possibile ricavare l' *indice cumulativo per EPT* (elementi potenzialmente tossici) applicando la formula elementare:  $I_{ept} = \sum I_c$  .

		Bo-M1	Bo-M2	Bo-M3	Fe-B2	Fe-M1	Fe-M2	Ce-F3	Ce-V1
<b>Cr</b>	muschio	1	2	.	2	2	2	2	1
<b>Cu</b>	acque di lavaggio	3	4	2	2	3	1	2	4
	muschio	2	2	2.	2	2	2	2	2
<b>Fe</b>	acque di lavaggio	3	4	2	2	2	1	2	3
	muschio	2	2	2	2	2	2	2	2
<b>Mn</b>	acque di lavaggio	2	4	1				2	2
<b>Ni</b>	muschio		1			2			
<b>P</b>	acque di lavaggio	3	3	1					1
<b>Pb</b>	muschio	1	2	1		2	1		
	suolo		2			2	1		
<b>V</b>	muschio	2	2	2	2	2	2	2	2
<b>Zn</b>	acque di lavaggio	3	4	0	2	2	1	1	1
	muschio	1	2	1.		2	1		1
	suolo		1			2	1		
<b><math>I_{ept} = \sum I_c</math></b>		<b>23</b>	<b>35</b>	<b>14</b>	<b>14</b>	<b>25</b>	<b>15</b>	<b>15</b>	<b>20</b>

Tab. 3.21 – Matrice dei valori cumulativi in ogni sito per singolo microelemento ( $I_c$ ) o per EPT (Elementi potenzialmente tossici) desunti dal superamento dei limiti D.M. 471/99 e D. Lgs. 152/06 o dalla bibliografia internazionale, relativamente alle determinazioni eseguite su acque di lavaggio, vegetali e suoli nei diversi periodi stagionali.

Dalla tabella 3.21 si evince come gli indici cumulativi di EPT raggiungano i massimi valori nel sito Bo-M2 ( $I_{ept} = 35$ ) ed elevati nei siti Bo-M1 ( $I_{ept} = 23$ ) e Fe-M1 ( $I_{ept} = 25$ ). Rame e Ferro sono gli elementi maggiormente espressi nei muschi e nel lavaggio fogliare e quindi imputabili interamente alla deposizione atmosferica nei quattro periodi di tempo considerati. Zn e Pb sono gli unici elementi il cui accumulo nel suolo eccede i limiti legislativi.

### 3.8 CONCLUSIONI

Il monitoraggio ambientale integrato si è rivelato una scelta interessante, poiché l'analisi di più matrici ambientali ha fornito un quadro completo del livello di degrado dei parchi, mettendo in evidenza le diverse problematiche legate alle tre città.

Dall'analisi condotta possiamo affermare che un certo grado di contaminazione dei suoli esiste, in particolare per elementi come Zn, Pb e in minor misura Cu. Le concentrazioni di inquinanti non sono particolarmente elevate, ma in alcuni casi (Bo-M2, FE-M1) sono superati i limiti di legge previsti per l'uso residenziale e ricreativo. La fonte dell'inquinamento in atto è imputabile principalmente al traffico veicolare, sebbene non siano da escludere altre cause, avendo ritrovato valori di concentrazione e indici di correlazione significativi per elementi potenzialmente tossici da molti autori ritenuti indicatori di tale tipologia di inquinamento (Cu, Pb, Zn).

Le concentrazioni prossime ai limiti legislativi per Cr e Ni sono invece imputabili al substrato litologico, ipotesi corroborata dal fatto che questi elementi si presentano strettamente correlati fra loro, ma non con gli altri elementi analizzati, e si ritrovano maggiormente concentrati nel subsoil. Questo sottolinea l'importanza di non limitare il campionamento dei suoli urbani solamente ai primi centimetri, come suggerito da diversi autori, ma di verificarne la natura geopedologica con campionamenti a profondità variabili.

L'analisi integrata suolo-pianta e l'analisi dei lavaggi fogliari hanno inoltre permesso da un lato di avvalorare le informazioni ricavate con l'analisi dei suoli, dall'altra di identificare meglio gli ecosistemi più a rischio. La correlazione altamente significativa ( $p < 0,001$ ), tra le concentrazioni di metalli pesanti ritrovate nei tessuti di muschio e di erba, e quelle rilevate nelle acque di lavaggio fogliare evidenzia come questi indicatori diano risultati simili, indicando Cu, Pb e Zn, come gli elementi più frequentemente depositati dall'atmosfera nel sistema suolo-pianta. I parchi che maggiormente risentono della ricaduta di inquinanti al suolo sono quelli inseriti all'interno del tessuto urbano principale. Si osserva un

maggiore accumulo di inquinanti nel terreno, nei muschi e anche i lavaggi fogliari evidenziano picchi di concentrazione variabili stagionalmente ma sempre presenti nei medesimi siti (Bo-M2, FE-M1).

## **CAPITOLO 4**

### **CASO DI STUDIO 2:**

#### **MONITORAGGIO RELATIVO AL CONTENUTO IN METALLI PESANTI E MICROELEMENTI NEL SISTEMA SUOLO-PIANTA DELLE AREE CIRCOSTANTI L'IMPIANTO DI TERMOVALORIZZAZIONE E DI INCENERIMENTO DEI RIFIUTI SOLIDI URBANI DEL FRULLO (GRANAROLO DELL'EMILIA - BO)**

##### **4.1 INTRODUZIONE**

Le cause che portano ad un incremento della concentrazione di metalli pesanti nell'ambiente sono imputabili principalmente alla ricaduta di particelle aerodisperse emesse da varie sorgenti quali: inceneritori di rifiuti solidi urbani, impianti di riscaldamento domestico, traffico veicolare.

Circa l'84% delle ceneri prodotte dalla combustione sono infatti volatili e a volte di dimensioni microscopiche; il contenuto in metalli pesanti ed altri elementi in traccia varia sia per il tipo di materiale combusto che dalle condizioni di combustione (Tab. 1.8), inoltre la ricaduta delle particelle sul suolo e sulla vegetazione dipende dalle condizioni atmosferiche ed in particolare dall'orientamento dei venti dominanti. Gli agenti inquinanti emessi e presenti in atmosfera vengono trasportati dal vento e dalle correnti ascensionali; la loro ricaduta può essere diversa: le particelle più grandi ritornano rapidamente sulla superficie terrestre per effetto della forza di gravità (deposizione secca) mentre le particelle più piccole vengono trasportate anche a distanza notevole dalla fonte di emissione e ricadono al suolo per effetto dell'azione dilavante della pioggia e dell'acqua atmosferica (deposizioni umide). Entrambe le tipologie deposizionali contribuiscono all'accumulo di elementi potenzialmente tossici nel suolo e nelle piante.

In realtà nel sistema suolo-pianta i metalli pesanti possono entrare non solo per via aerea (aerosol, particolato, polveri sospese ), ma anche per via terrestre. Come ampiamente illustrato nel Capitolo 1 molti EPT hanno origine naturale, derivano dall'alterazione delle rocce e del substrato pedogenetico; possono essere immessi nell'ambiente attraverso pratiche agricole come l'uso di fertilizzanti e altri ammendanti sparsi al suolo o dall'interramento di rifiuti tossico nocivi.

Per questo motivo l'influenza delle emissioni di un impianto di termovalorizzazione dei rifiuti in ambito cittadino è stata testata con un protocollo sperimentale che prevede un monitoraggio integrato di diversi comparti ambientali, in particolare il suolo, la vegetazione arborea, la vegetazione erbacea e i muschi, noti bioindicatori ambientali. L'impiego integrato di questi indicatori fisici e biologici permette infatti di capire meglio se le concentrazioni ritrovate nel suolo siano imputabili a ricaduta atmosferica di inquinanti o siano dovuti alla natura geopedologica del terreno stesso. La scelta dei siti è ricaduta su aree non soggette a lavorazioni o modificazioni recenti; per lo più si è trattato di zone a verde a pertinenza di antiche ville, situate in zone rurali e/o piccoli centri artigianali.

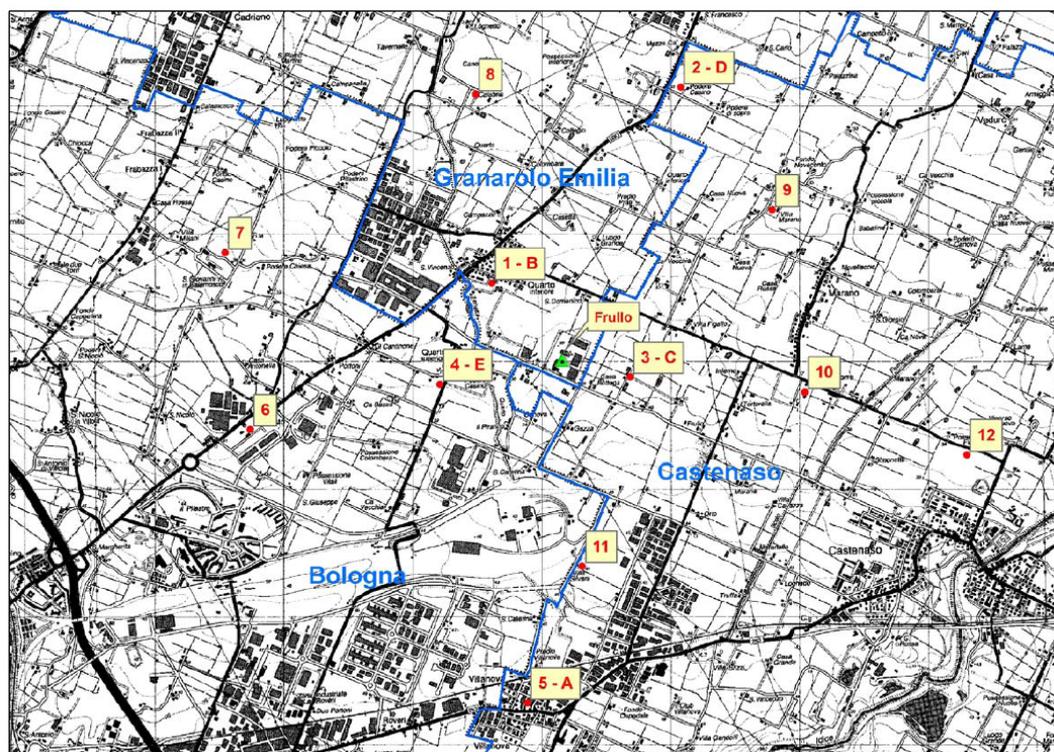
L'obiettivo del lavoro è stato quello di monitorare i metalli pesanti e microelementi nel sistema suolo-pianta in 12 siti distinti per crescente distanza e diversa direzione dall'inceneritore di rifiuti solidi urbani. Il monitoraggio è avvenuto in quattro diversi periodi dell'anno per cercare di discriminare l'influenza delle ricadute di particelle provenienti dell'inceneritore rispetto a quelle del riscaldamento domestico e/o traffico veicolare.

## **4.2 INQUADRAMENTO DELL'AREA DI INDAGINE**

L'impianto per lo smaltimento dei rifiuti solidi urbani della città di Bologna e dei Comuni limitrofi finalizzato alla produzione di energia termica, è localizzato in Via del Frullo in Comune di Granarolo (BO). Viene gestito da FEA (Frullo Energia e Ambiente), e si trova inserito in un sistema insediativo extra-urbano complesso che comprende vaste aree agricole, centri abitati, poli artigianali,

industriali e commerciali. Il territorio è inoltre attraversato da un'arteria di grande traffico veicolare, la Via S. Donato.

La figura 4.1 mostra la localizzazione dei 12 siti monitorati, dislocati nel raggio di 3 km dall'impianto di incenerimento dei rifiuti solidi urbani (RSU). I siti sono stati individuati presso giardini di ville storiche, antichi casali, chiese con circostante parco o area a verde, asili nido con giardino, zone verdi presenti in contesto di attività artigianali e agricole. La scelta è stata fatta sulla base della presenza di suoli non rimaneggiati nell'ultimo decennio e non soggetti ad attività agricole, fertilizzazioni e altre attività che possono inficiare le analisi sul contenuto in metalli pesanti. Nei diversi siti sono state inoltre individuate piante caducifoglie e aghifoglie, in buono stato fitosanitario, oltreché cotico erboso e muschi da campionare in diverse fasi fenologiche.



*Fig.4.1 Localizzazione dei siti di monitoraggio. Le stazioni indicate con le lettere A,B,C,D,E coincidono con le stazioni di monitoraggio dell'aria di Arpa ER.*

Cinque siti coincidono con le stazioni di monitoraggio delle centraline dell'aria di ARPA, in particolare i siti 1, 2, 3, 4 e 5 contraddistinti sulla mappa dalle lettere A,B,C,D,E.

Le aree di monitoraggio sono state scelte ad una distanza variabile dall'inceneritore, in un raggio di circa 3.5 Km. La figura 4.2 mostra la posizione dei 12 siti, rispetto all'inceneritore, attraverso centri concentrici.

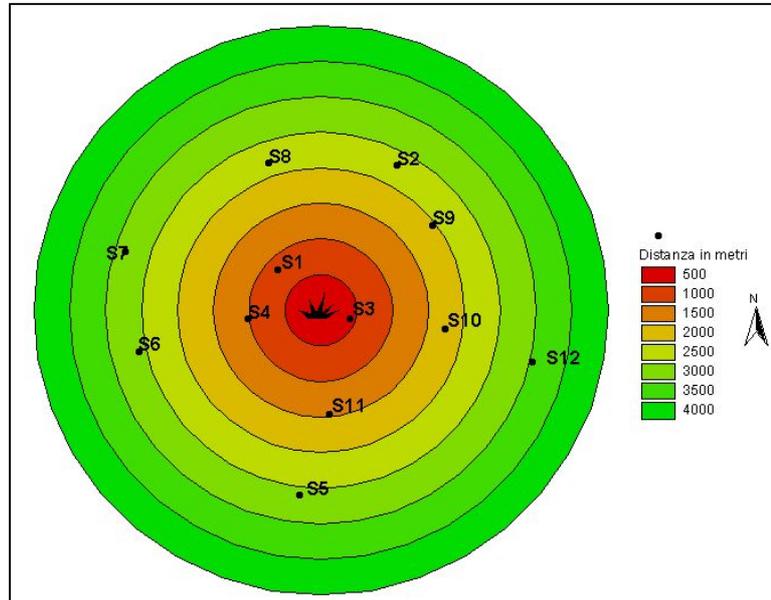


Fig.4.2 Distribuzione spaziale dei siti di campionamento.

Si è inoltre cercato di distribuire le stazioni in modo da ricoprire ogni posizione di vento possibile. Secondo i dati Arpa, confermati anche dalle misurazioni condotte dalla Facoltà di Agraria, durante il periodo di monitoraggio i venti hanno spirato principalmente nelle direzione sud-ovest e ovest in inverno, sud ovest in estate.

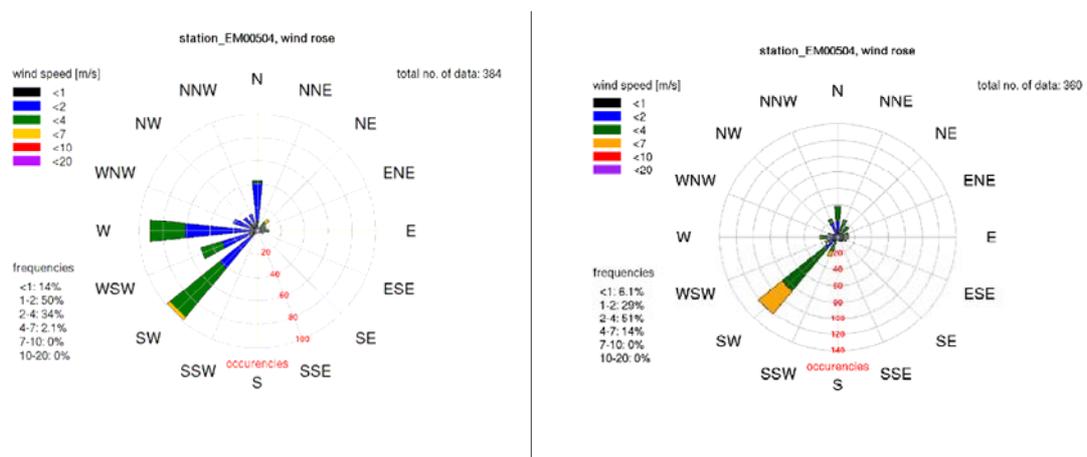
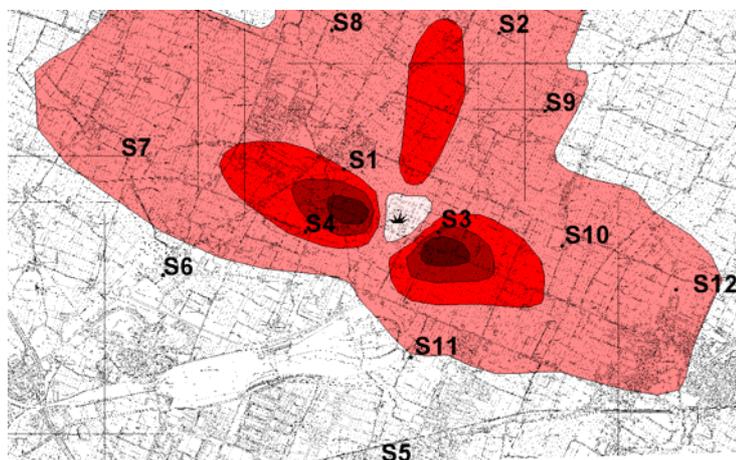
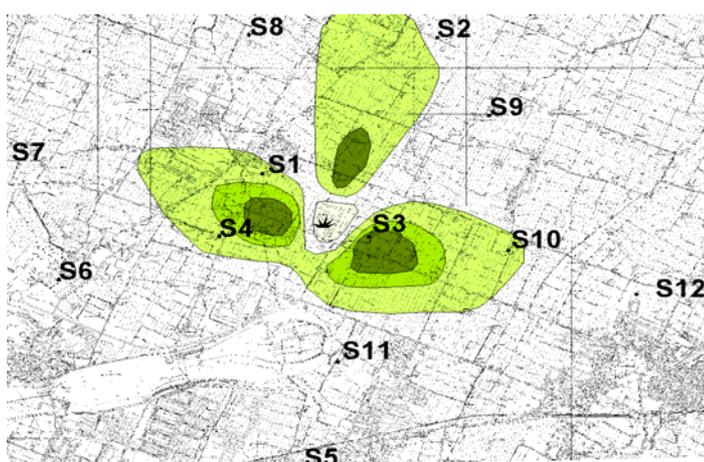


Fig.4.3 Venti prevalenti durante il monitoraggio invernale ed estivo- dati Arpa

Inoltre abbiamo cercato di inserire alcuni siti all'interno degli areali di dispersione degli inquinanti che Arpa aveva tracciato nella precedente campagna 1998-2000.



*Fig. 4.4 Areale di dispersione del Piombo*



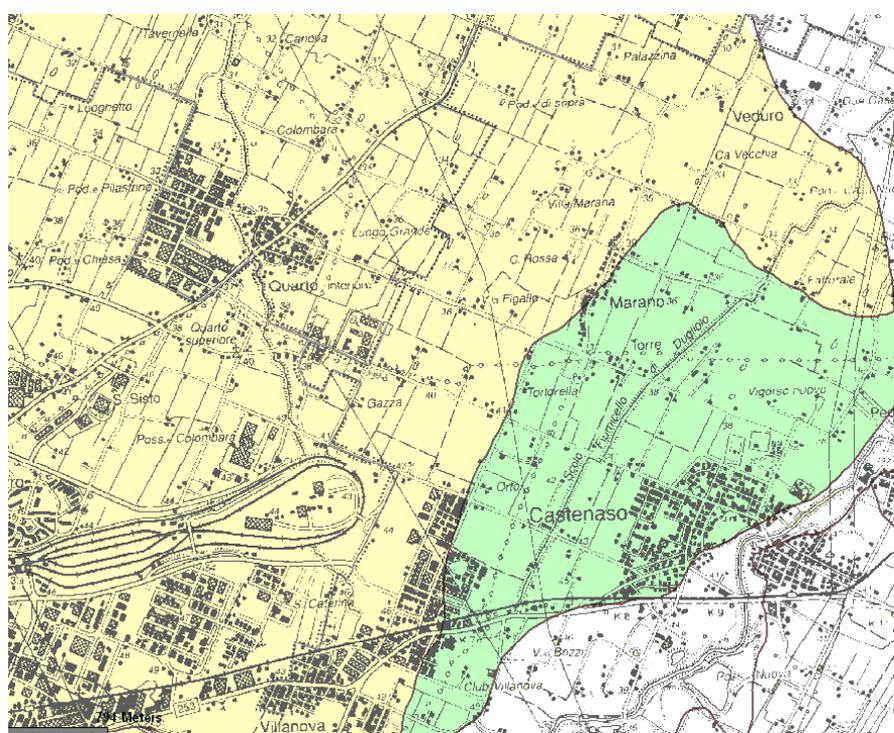
*Fig. 4.5 Areale di dispersione del Cadmio*

### **4.3 CARATTERISTICHE PEDOLOGICHE DELL'AREA DI STUDIO**

La carta dei suoli della Regione Emilia Romagna definisce nella zona oggetto di studio (Comuni di Bologna, Castenaso e Granarolo dell'Emilia) la prevalenza dei suoli appartenenti alla delineaazione TEGAGNA franca limosa (Fig.4.6).

I suoli "Tegagna franca limosa" sono molto profondi, da non calcarei a scarsamente calcarei; da neutri a debolmente alcalini ed a tessitura franca limosa nella parte superiore e da debolmente a moderatamente alcalini ed a tessitura

franca argillosa limosa o franca argillosa in quella inferiore. I suoli "Tegagna franca limosa" si ritrovano in superfici molto antiche della pianura pedemontana, in ambiente di interconoide o di conoide alluvionale, spesso solcate da deboli incisioni corrispondenti a corsi d'acqua appenninici di ridotta entità. Il substrato è costituito da alluvioni stratificate a prevalente composizione sabbiosa-limosa. Sono classificati secondo la Soil Taxonomy (2003) come *Udifluentic Haplustepts fine silty, mixed, superactive, mesic* e secondo la Classificazione WRB (1998) come *Bathicalci Eutric Cambisols*.



*Fig.4.6 Delineazioni pedologiche. In giallo la delineazione dominata dai suoli Tegagna, in verde la delineazione dominata dai suoli Cataldi (da RER-SGSS).*

Il profilo tipo è caratterizzato da un orizzonte coltivato Ap profondo 50 cm franco argilloso limoso, di colore da bruno oliva a bruno grigiastro scuro (2.5Y4/3); con struttura poliedrica subangolare grossolana, moderatamente sviluppata. Sono comunemente presenti noduli ferromanganesiferi e macropori molto fini (0.3%). Ap è seguito da uno o più orizzonti cambici (Bw) fino ad una profondità superiore al metro, sempre a tessitura franco argilloso limosa che diventa franco argillosa con l'aumentare della profondità. Il colore è tendenzialmente bruno oliva

(2.5Y4/4); struttura poliedrica subangolare media, moderatamente sviluppata. Sono comunemente presenti noduli di ferro-manganese e macropori molto fini (0.1 %). A profondità superiori ai 100 cm si ritrovano degli orizzonti di accumulo del carbonato di calcio (Bk) a tessitura media di colore bruno oliva chiaro (2.5Y5/4), con screziature principali di colore grigio (5Y5/1). La struttura è poliedrica subangolare media, debolmente sviluppata; comuni concrezioni di CaCO<sub>3</sub> e poche concentrazioni soffici di CaCO<sub>3</sub>; macropori molto fini (0.2%); effervescenza all'HCl violenta; moderatamente alcalino.

Spostandosi verso il Comune di Castenaso si ritrova la delineaazione a dominanza dei suoli “CATALDI franca argillosa limosa”. Sono suoli molto profondi e moderatamente alcalini; sono da scarsamente a moderatamente calcarei ed a tessitura franca argillosa limosa nella parte superiore; da moderatamente a molto calcarei ed a tessitura franca argillosa limosa o franca limosa in quella inferiore. Si ritrovano nella pianura pedemontana, in ambienti di conoidi alluvionali e di interconoidi alluvionali che costituiscono antiche superfici sovente caratterizzate dai resti dell'originario reticolo centuriale romano. Il substrato è costituito da alluvioni a tessitura media.

Sono classificati secondo la Soil Taxonomy (2003) come *Udic Calciustepts fine silty, mixed, superactive, mesic* e secondo la Classificazione WRB (1998) come *Haplic Calcisols*. Il profilo tipo è caratterizzato da un orizzonte coltivato (Ap) poco profondo (0-35 cm) franco limoso argilloso; il colore della matrice varia da bruno grigiastro scuro a bruno oliva (2.5Y 4/3); tipicamente calcareo con poche concrezioni di carbonato di calcio. Scendendo lungo il profilo si trova una sequenza di orizzonti di accumulo di carbonato di calcio, più o meno espressi (Bk, Bwk) a tessitura franco limoso argillosa; colore della matrice tra bruno grigiastro scuro e bruno oliva (2.5Y 4/3) e bruno oliva (2.5Y 4/4); poche screziature fini grigio oliva (5Y 5/2) e bruno giallastro (10YR 5/8); struttura poliedrica angolare grossolana e media moderatamente sviluppate; da molto calcareo a moderatamente calcareo con presenza di abbondanti concrezioni di carbonato di calcio.

#### 4.4 IL TERMOVALORIZZATORE DEL FRULLO

Il termovalorizzatore del Frullo è un impianto per lo smaltimento dei rifiuti solidi urbani della città di Bologna e dei Comuni limitrofi, finalizzato alla produzione di energia elettrica. Lo smaltimento dei rifiuti solidi urbani rappresenta oggi un problema di dimensioni assai rilevanti, soprattutto in Italia, dove circa il 75% dei rifiuti prodotti finisce ancora in discarica: ciò comporta inquinamenti diffusi del territorio e costi elevati di smaltimento e di risanamento.

Sviluppare modelli alternativi di gestione dei rifiuti è quindi una necessità imposta dall'insostenibilità della situazione attuale: in tale direzione va, senza dubbio, la termovalorizzazione, mediante la quale il rifiuto diventa risorsa energetica.



*Fig. 4.7 Il termovalorizzatore del Frullo*

Nato nel 1971 "il Frullo" è stato interamente ristrutturato e riqualficato. I lavori, durati oltre 2 anni, hanno comportato la sostituzione completa delle linee di incenerimento permettendo di ottenere un potenziamento delle capacità di recupero energetico ed una più efficiente depurazione dei fumi. Questi risultati sono stati ottenuti attraverso la realizzazione di due nuove linee di termocombustione da 300 tonnellate/giorno ciascuna.

Il nuovo impianto, attivo dal 2005, è perciò in grado di trattare, sulle due linee parallele, un totale di 600-700 t/giorno di rifiuti. La massima produzione d'energia elettrica è di 22 MWh/h ed il calore massimo disponibile per il teleriscaldamento è di 24 Gcal/h (27,9 MWh).

Le caratteristiche tecnologiche del nuovo impianto sono state selezionate prestando una particolare attenzione ai seguenti criteri:

- massima garanzia di protezione ambientale;
- affidabilità e sicurezza di funzionamento;
- innovazione tecnologica di processo e di prodotto;
- rendimento energetico.

Un miglioramento significativo è anche riscontrato per quanto riguarda la qualità dei fumi e delle acque di scarico.

Un sistema di monitoraggio in continuo, installato sul camino, analizza ogni minuto tutti i principali parametri, che sono memorizzati e storicizzati secondo le disposizioni legislative nazionali. I dati vengono trasmessi agli Organi di Controllo (Arpa e Provincia), inoltre sono pubblicati sul sito dell'inceneritore e sul sito di Arpa.

Tutte le apparecchiature di analisi sono certificate dal TÜV (Ente di Certificazione Tedesco), al fine di offrire le massime garanzie di qualità ed affidabilità. I parametri controllati in continuo sono: CO (monossido di carbonio), CO<sub>2</sub> (anidride carbonica), PTS (polveri), SO<sub>x</sub> (ossidi di zolfo), NO<sub>x</sub> (ossidi di azoto), NH<sub>3</sub> (ammoniaca), HF (acido fluoridrico), HCl (acido cloridrico), COT (carbonio organico totale), O<sub>2</sub> (ossigeno), temperatura, umidità e pressione fumi.

Periodicamente vengono eseguite ulteriori analisi con campionamento diretto in ciminiera, utilizzando strumentazioni e metodiche previste dalle norme di legge, tali determinazioni sono eseguite da Laboratori accreditati SINAL.

Si mette in evidenza che i valori limite prescritti per le emissioni in atmosfera dalle autorità locali sono molto più restrittivi di quelli stabiliti a livello nazionale.

## 4.5 MONITORAGGI AMBIENTALI

Il territorio circostante il sito impiantistico di via del Frullo è stato sottoposto a numerose campagne di monitoraggio che hanno abbracciato sia il funzionamento del vecchio che del nuovo termovalorizzatore.

La campagna di monitoraggio e di indagine epidemiologica condotta sul vecchio termovalorizzatore negli anni 1998 - 2000, dopo quasi trenta anni di funzionamento ininterrotto dell'impianto, portò a concludere che: rispetto allo stato di salute della popolazione *"non si evidenziavano eccessi di decessi in termine di mortalità generale e per mortalità per tumore né risultati di rilievo rispetto a patologie respiratorie"*.

L'indagine sviluppata sui terreni *"ha evidenziato in generale concentrazioni ampiamente inferiori ai valori fissati dal DM 471/99 per terreni a destinazione d'uso verde pubblico o privato e residenziale"*.

L'indagine sviluppata sulla qualità dell'aria, sulle deposizioni atmosferiche e sullo stato di contaminazione dei terreni ha portato a concludere che non erano in atto impatti significativi sul territorio e sulla qualità dell'aria in relazione all'esercizio dell'impianto. Se analizziamo in dettaglio i risultati ottenuti sui terreni delle aree monitorate osserviamo in realtà il superamento dei limiti di legge per il Pb e lo Zn in alcune stazioni di monitoraggio.

Concentrazione dei metalli pesanti nell'area "Frullo"	
<b>Pb</b>	12-128 mg kg <sup>-1</sup>
<b>Cd</b>	0,5-1,8 mg kg <sup>-1</sup>
<b>Ni</b>	29-64 mg kg <sup>-1</sup>
<b>Cr</b>	10-35 mg kg <sup>-1</sup>
<b>Hg</b>	0,04-0,31 mg kg <sup>-1</sup>
<b>Zn</b>	50-497 mg kg <sup>-1</sup>

*Tab. 4.1 Concentrazione di metalli pesanti nei terreni ritrovata durante la campagna di monitoraggio 1998-2000 – Dati Arpa.*

Alla fine del 2004 fra Amministrazione Provinciale, ARPA Bologna, i Comuni di Castenaso e Granarolo dell'Emilia, AUSL di Bologna, Università degli Studi di Bologna e FEA S.r.l. venne stipulato un protocollo di intesa per l'effettuazione del monitoraggio ambientale dell'area circostante l'impianto di termovalorizzazione dei rifiuti di via del Frullo, studio che è la naturale prosecuzione del precedente.

Il monitoraggio ha analizzato attraverso ARPA la matrice aria monitorando i cinque siti. Sui campioni di particolato solido sono stati condotti innovativi test bio-tossicologici per la valutazione e stima del rischio cancerogeno. Il dipartimento di Sanità pubblica dell'azienda Sanitaria Locale, proseguendo il lavoro già svolto nella precedente campagna, ha sviluppato un'indagine epidemiologica sulle cause di mortalità, estendendo la ricerca anche ai dati sulla riproduzione.

Infine il Centro Sperimentale per lo studio e l'analisi del suolo dell'Università di Bologna ha analizzato la presenza di metalli pesanti e di microelementi nel sistema acqua-suolo-pianta ed anche nelle acque superficiali e di prima falda. Ha completato lo studio il controllo e la verifica delle emissioni in atmosfera e degli scarichi idrici del termovalorizzatore. E' inoltre stato effettuato uno studio per la valutazione e stima del rischio cancerogeno.

Attualmente il termovalorizzatore del Frullo è inserito nel progetto *Monitor*, monitoraggio degli inceneritori del territorio dell'Emilia Romagna, promosso da Regione e Arpa, con l'obiettivo di organizzare un sistema di sorveglianza ambientale e di valutazione epidemiologica nelle aree circostanti gli impianti. Inoltre l'autorizzazione al funzionamento dell'impianto prevede il mantenimento nel tempo delle attività di monitoraggio ambientale.

## 4.6 MATERIALI E METODI

Per ogni sito individuato è stato effettuato un campionamento stagionale di suolo, cotico erboso, muschio, apparato fogliare di piante arboree sempreverdi e latifoglie in accordo con quanto riportato nel Capitolo 2 “Materiali e metodi”. I campioni sono stati trattati analiticamente come riportato nel Capitolo 2.

Una aliquota di suolo è stata trattata con l’agente chelante DTPA, in rapporto 1:2 per la determinazione dei metalli e microelementi assimilabili (Lindsay & Norwell, 2001).

Gli elementi presi in considerazione nel presente studio sono quelli indicati dalla normativa vigente, il D. L. 152/2006 recante “*Norme in materia di difesa del suolo e lotta alla desertificazione, di tutela delle acque dall’inquinamento e gestione delle risorse idriche*”, in cui vengono fornite le concentrazioni soglia di contaminazione nel suolo riferite a diverse destinazioni d’uso (uso verde pubblico, privato e residenziale e uso commerciale ed industriale) e le soglie massime per le acque reflue scaricate al suolo (tabelle 2.4 e 2.5) .

Alcuni metalli pesanti e microelementi, quali As, Hg, Sb, Se, Sn, Tl, presentano concentrazioni nel suolo, così come nei vegetali e nelle acque di lavaggio, inferiori al limite di rilevabilità strumentale (DL) nella determinazione in spettrometria in emissione al plasma ottica; le concentrazioni di As, Sb e Se nei campioni di suolo sono stati determinati in ICP-OES accoppiato alla tecnica degli idruri per abbassare i limiti di rilevabilità strumentale.

## 4.7 RISULTATI

### 4.7.1 Metalli pesanti pseudo-totali nei suoli analizzati.

Le analisi riguardanti il comparto suolo evidenziano come i limiti di legge siano sostanzialmente rispettati, fatta eccezione per alcuni elementi quali Zn e Pb . In tabella 2 vengono riportati, per ogni campione di suolo superficiale analizzato (0-3 cm), i valori medi e il *range* di variabilità (espresso come deviazione standard) di alcuni elementi potenzialmente tossici (EPT). Alcuni importanti elementi (Ag, Bi, Hg, Pd, Rh, Pt, Sb, Se, Tl) non vengono riportati in quanto in entrambe le campagne di monitoraggio sono risultati inferiori al limite di rilevabilità strumentale (DL); si rimanda alla tabella 2.2 per una loro valutazione.

La valutazione dei risultati del monitoraggio, relativi al contenuto in elementi pseudo-totali presenti nel suolo, viene discussa per singolo elemento facendo riferimento ai valori limite del D. Lgs 152/06 riportati in tabella 2.2 del Capitolo 2.

In tabella 4.2 sono riportati i risultati analitici ottenuti dal campionamento del suolo di seguito brevemente illustrati:

**Arsenico.** Le concentrazioni di As presenti nell'area indagata sono comprese tra valori di 2,9 e 9,8 mg kg<sup>-1</sup>, i valori più elevati si trovano nel sito S6; tali valori rimangono per tutte le stazioni sotto il limite di legge per i siti ad uso residenziale (Fig.4.8).

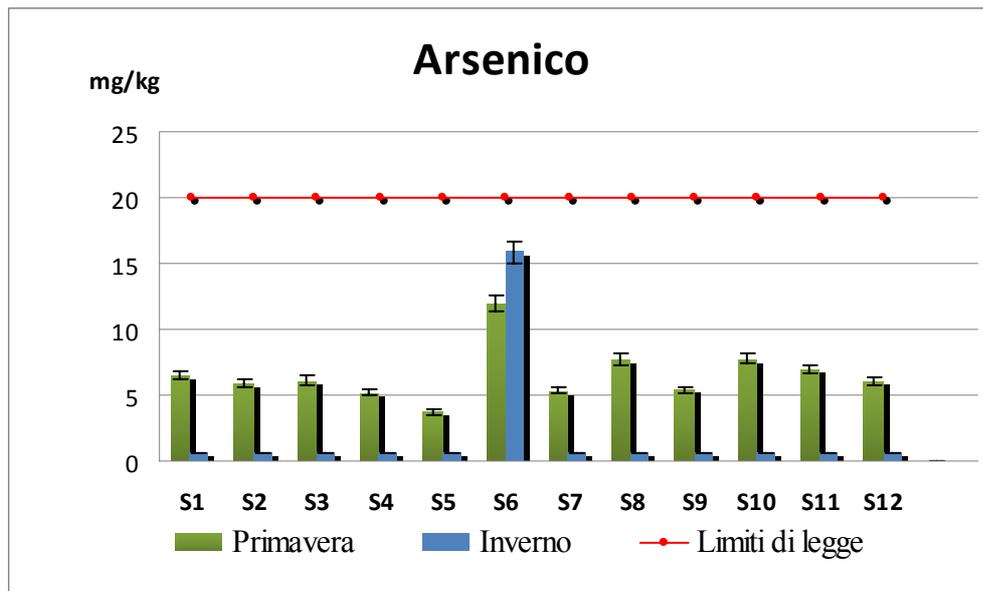


Fig.4.8 Concentrazioni di As rilevate nel topsoil nelle due stagioni di campionamento

**Bario.** Il Bario è presente nel suolo naturale in concentrazioni molto variabili, strettamente legate alla natura del substrato litologico da cui il suolo trae origine; a scala mondiale l'intervallo di valori di suoli non contaminati è da 19 a 3000 mg kg<sup>-1</sup> con un intervallo medio tra 330 e 520 mg kg<sup>-1</sup>. I dati attuali riferiti ai 12 siti monitorati sono in linea con tali valori, con un intervallo medio di concentrazione di 307 mg kg<sup>-1</sup>. Il sito S5 presenta un valore particolarmente elevato di bario pari a 655 mg kg<sup>-1</sup>.

**Cadmio.** La variabilità della concentrazione di Cd che si evidenzia dai risultati ottenuti tra la campagna di monitoraggio primaverile e quella invernale è da imputare a problemi analitico/strumentali, verificati durante la fase analitica relativa ai campioni della prima campagna. Un accurato lavoro analitico con lo standard internazionale BCR 141, che ha valore certificato di Cd di 0,25 mg kg<sup>-1</sup> aveva messo in evidenza una sovrastima del contenuto di Cd nella matrice suolo; il lavoro analitico unito a quello strumentale ha permesso una risposta adeguata relativa alle diverse linee di emissione di questo elemento dell'ICP-OES (L.Vittori Antisari). I risultati ottenuti nel secondo campionamento mettono quindi in evidenza valori molto inferiori, compresi in un intervallo tra 0,37 e 0,85 mg kg<sup>-1</sup>, rispetto a quelli analizzati nella campagna primaverile che si collocano in un

intervallo tra 0,92 e 1, 82 mg kg<sup>-1</sup>. Le concentrazioni di Cd nel suolo non superano i limiti legislativi fissati per la destinazione del suolo ad uso di verde pubblico e residenziale. Nei terreni naturali il contenuto di Cd è compreso nell'intervallo di 0,01-2 mg kg<sup>-1</sup>, con un valore mediano di 0,35 mg kg<sup>-1</sup> (Sequi, 1989).

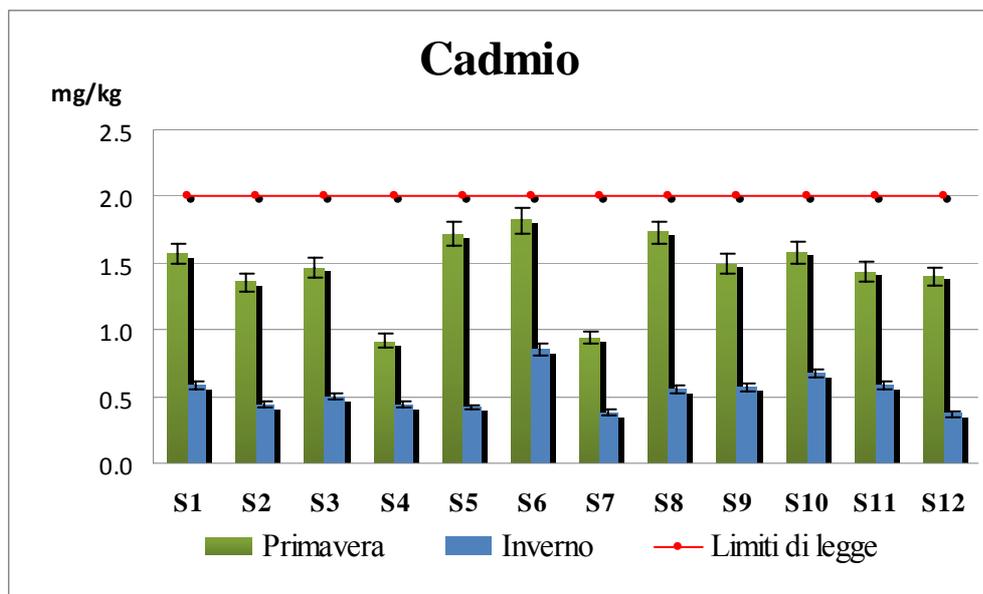


Fig.4.9 Concentrazioni di Cd rilevate nel topsoil nelle due stagioni di campionamento

	As	Ba	Cd	Co	Cr	Cu	Ni	Pb	Ti	V	Zn
<b>S1</b>	3,51	260,23	1,01	15,73	71,88	41,59	58,15	21,96	391,59	59,33	99,02
<b>Dev.Std.</b>	4,17	16,99	0,70	2,42	5,15	4,65	6,40	6,88	89,59	1,46	3,14
<b>S2</b>	3,23	269,42	0,93	13,38	72,50	58,86	53,52	22,25	401,76	63,54	113,22
<b>Dev.Std.</b>	3,78	29,84	0,65	2,32	11,29	15,81	7,52	3,21	20,70	5,40	3,25
<b>S3</b>	3,35	263,54	0,96	14,32	68,48	60,06	47,78	30,67	433,40	49,54	122,62
<b>Dev.Std.</b>	3,94	23,67	0,69	2,47	7,64	6,70	2,23	8,04	26,87	1,44	13,66
<b>S4</b>	2,89	200,53	0,67	16,06	52,05	33,60	37,58	44,43	337,58	47,75	99,78
<b>Dev.Std.</b>	3,29	17,46	0,34	11,43	9,38	10,08	10,49	8,01	30,35	6,40	9,02
<b>S5</b>	2,15	655,24	1,29	8,70	60,16	70,98	42,40	147,28	313,00	35,30	247,86
<b>Dev.Std.</b>	2,25	479,08	0,92	2,69	1,58	10,83	8,60	137,18	42,14	10,54	145,69
<b>S6</b>	13,93	381,14	1,10	12,85	66,36	137,90	46,72	84,67	428,96	79,52	145,30
<b>Dev.Std.</b>	2,70	13,55	0,69	1,08	10,80	22,66	3,45	16,16	50,12	14,82	7,72
<b>S7</b>	2,96	183,98	0,75	9,46	41,98	30,44	31,67	92,66	276,98	32,99	88,12
<b>Dev.Std.</b>	3,39	41,66	0,40	1,49	6,08	4,65	2,91	34,48	4,67	2,50	16,97
<b>S8</b>	4,14	317,88	1,15	16,76	75,08	63,70	56,18	42,53	429,24	65,00	124,22
<b>Dev.Std.</b>	5,07	38,58	0,83	1,20	5,03	2,06	3,54	12,24	18,05	1,70	4,95
<b>S9</b>	2,97	289,26	1,09	11,73	90,06	51,88	51,64	72,60	414,60	64,92	136,22
<b>Dev.Std.</b>	3,41	42,51	0,66	3,23	16,04	10,52	3,79	17,59	11,60	9,05	31,88
<b>S10</b>	4,15	343,00	1,08	11,64	67,32	171,32	49,02	74,02	354,96	50,12	215,36
<b>Dev.Std.</b>	5,07	25,17	0,64	1,22	7,92	18,78	3,99	5,35	17,71	4,53	33,38
<b>S11</b>	3,75	269,16	0,91	11,46	64,80	42,29	49,82	54,60	376,98	52,28	109,78
<b>Dev.Std.</b>	4,51	22,40	0,61	1,02	2,04	3,15	0,99	21,80	64,80	0,23	4,67
<b>S12</b>	3,33	251,66	1,40	12,69	67,64	40,32	51,62	13,90	340,06	55,64	95,18
<b>Dev.Std.</b>	3,92	38,78	0,73	2,66	10,30	4,54	8,51	3,45	79,45	5,88	6,65
<b>media</b>	4,20	307,09	1,03	12,90	66,53	66,91	48,01	58,46	374,93	54,66	133,06
<b>min</b>	2,15	183,98	0,67	8,70	41,98	30,44	31,67	13,90	276,98	32,99	88,12
<b>max</b>	13,93	655,24	1,40	16,76	90,06	171,32	58,15	147,28	433,40	79,52	247,86

Tabella 4.2. Concentrazioni medie di metalli pesanti nei campioni di suolo prelevati nei 12 siti di monitoraggio. Valori espressi in mg/kg.

**Cobalto.** La concentrazione di Co nel suolo dipende dalla composizione delle rocce su cui esso si è formato; la media delle concentrazioni di Co dei suoli mondiali è  $7,9 \text{ mg kg}^{-1}$  (Kabata-Pendia, 2001) ma i valori riscontrati oscillano tra 1 e  $40 \text{ mg kg}^{-1}$ . Bini *et al.* (1998) hanno riscontrato un intervallo di concentrazioni di Co compresa tra 4 e  $275 \text{ mg kg}^{-1}$ , considerando che i valori più elevati sono stati determinati in suoli contaminati e quindi non conteggiati nella determinazione della media che è di  $14 \text{ mg kg}^{-1}$ . I valori di Co riscontrati nei suoli dei 12 siti rientrano nella media nazionale e sono compresi in un intervallo tra 8,7 e  $16,8 \text{ mg kg}^{-1}$ , stesso intervallo di valori ritrovato nel campionamento dei parchi urbani. I valori più elevati si ritrovano nei siti 4 e 8.

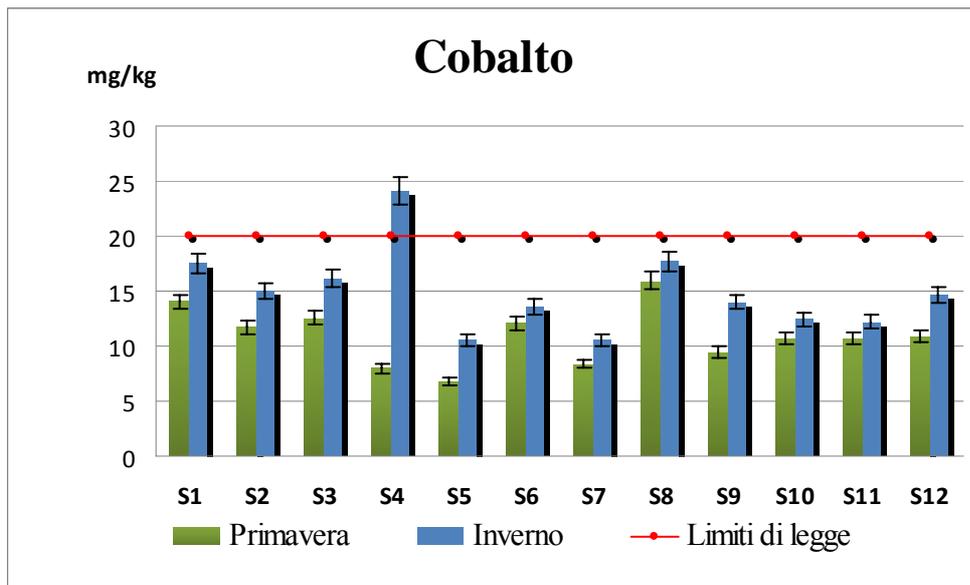


Fig.4.10 Concentrazioni di Co rilevate nel topsoil nelle due stagioni di campionamento

**Cromo.** Le concentrazioni di Cr che si possono riscontrare nel suolo sono comprese nell'intervallo di 5-1500 mg kg<sup>-1</sup>, con un valore mediano di 70 mg kg<sup>-1</sup> (Sequi, 1989); i valori che si riscontrano nei siti in esame si trovano nell'intervallo compreso tra 41 e 90 mg kg<sup>-1</sup>, inferiori pertanto al limite legislativo previsto dal D. Lgs. 152/06 di 150 mg kg<sup>-1</sup>.

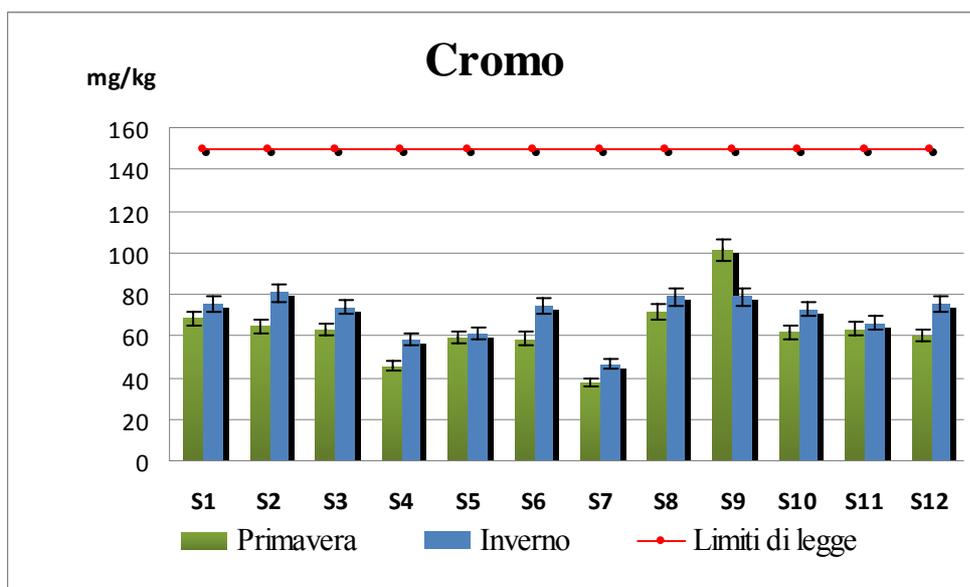


Fig.4.11 Concentrazioni di Cr rilevate nel topsoil nelle due stagioni di campionamento

**Nichel.** Le concentrazioni medie di Ni in alcuni suoli del mondo variano da 4 a 92 mg kg<sup>-1</sup>; in Italia il valore medio è di 14 mg kg<sup>-1</sup>, con un intervallo molto ampio (5-3240 mg kg<sup>-1</sup>) che comprende anche suoli contaminati ed evoluti su rocce ultramafiche (Bini *et al.*, 1998). Nei 12 siti i tenori di Ni variano tra i 31 e i 58 mg kg<sup>-1</sup> in linea con il valore medio di 50 mg kg<sup>-1</sup> tipico di suolo poco contaminati e comunque sempre inferiore a quanto previsto dal D. Lgs. 152/06.

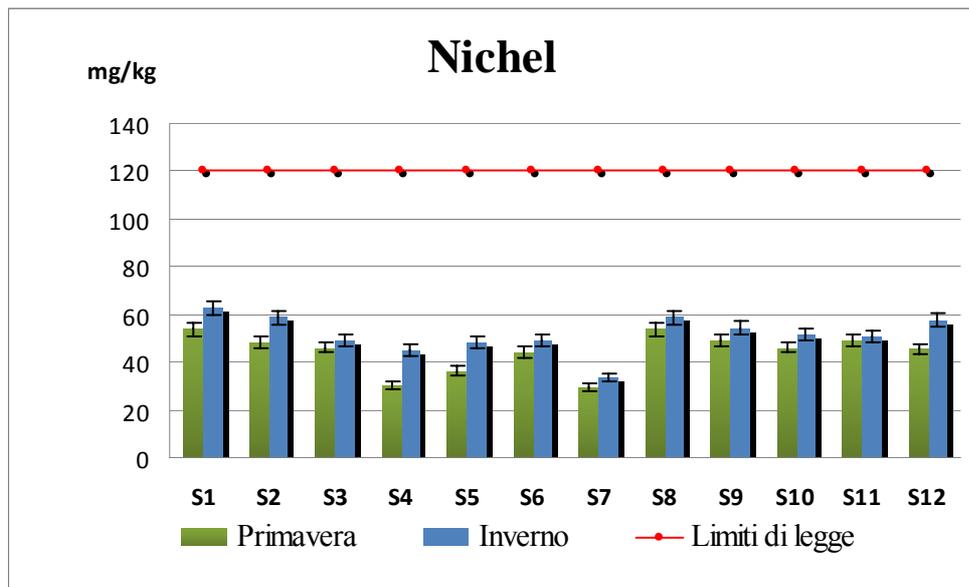


Fig.4.12 Concentrazioni di Ni rilevate nel topsoil nelle due stagioni di campionamento

**Piombo.** Il Pb nel suolo presenta valori di concentrazione che si pongono in un intervallo tra 2 e 300 mg kg<sup>-1</sup>, con un valore mediano di 35 mg kg<sup>-1</sup>. Le concentrazioni riscontrate nei siti dell'area interessata al monitoraggio si pongono nell'intervallo di valori di 14 – 74 mg kg<sup>-1</sup>, tutti al di sotto del valore limite di 100 mg kg<sup>-1</sup> previsto dal D. Lgs. 152/06. Valori superiori a tale limite riguardano il sito S5 (117 e 244 mg kg<sup>-1</sup>) e il sito S6 presenta valori vicini al limite di legge (85±16 mg kg<sup>-1</sup>).

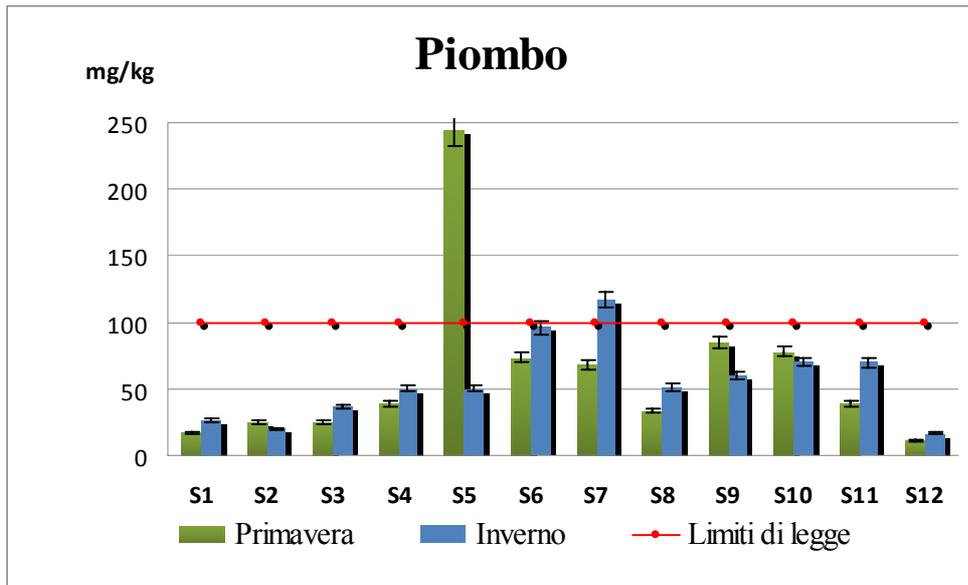


Fig.4.13 Concentrazioni di Pb rilevate nel topsoil nelle due stagioni di campionamento

**Rame.** La concentrazione di Cu nel suolo non inquinato si attesta in un intervallo di valori compresi tra 2 e 100 mg kg<sup>-1</sup>, concentrazioni di Cu nel suolo considerate tossiche possono essere collocate tra valori di 60 e 125 mg kg<sup>-1</sup>.

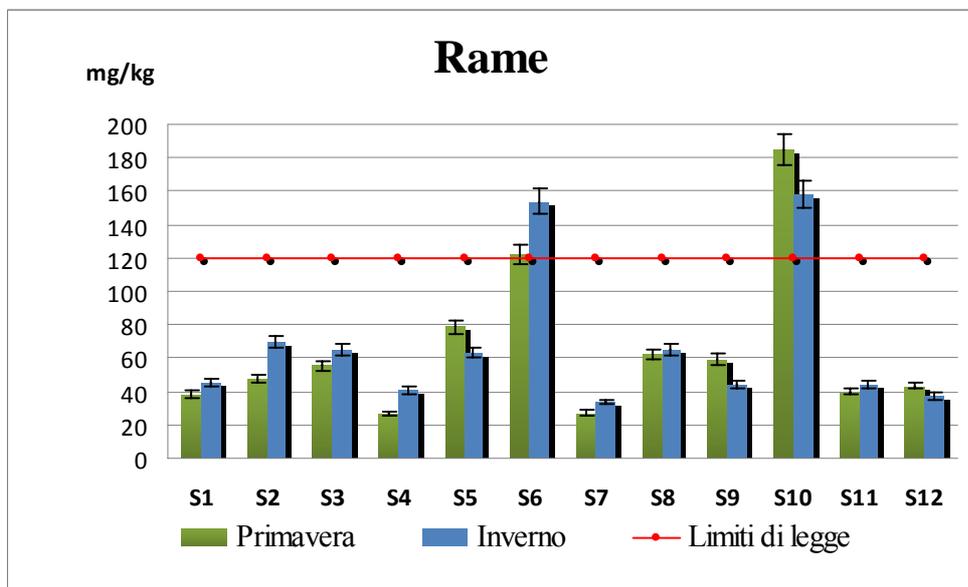


Fig.4.14 Concentrazioni di Cu rilevate nel topsoil nelle due stagioni di campionamento

Le concentrazioni di Cu determinate sui campioni di suolo nei 12 siti si attestano sul valore medio di  $67 \text{ mg kg}^{-1}$ . Mediamente il limite legislativo di  $120 \text{ mg kg}^{-1}$  non viene mai superato eccetto nei S6 e S10.

**Stagno.** I risultati analitici dello Sn nell'area di indagine, riportati in figura 4.10, mettono in evidenza come quasi tutti i siti superino il valore di  $1 \text{ mg kg}^{-1}$  considerato dal D. Lgs. 152/06 concentrazione limite per i suoli destinati ad uso di verde pubblico e residenziale. Alcuni autori indicano valori inferiori a  $4 \text{ mg kg}^{-1}$  le concentrazioni normali di Sn nel suolo; Sequi (1989) pone come concentrazioni minime e massime rispettivamente di 1 e  $200 \text{ mg kg}^{-1}$ , anche se il valore di mediana è  $4 \text{ mg kg}^{-1}$ .

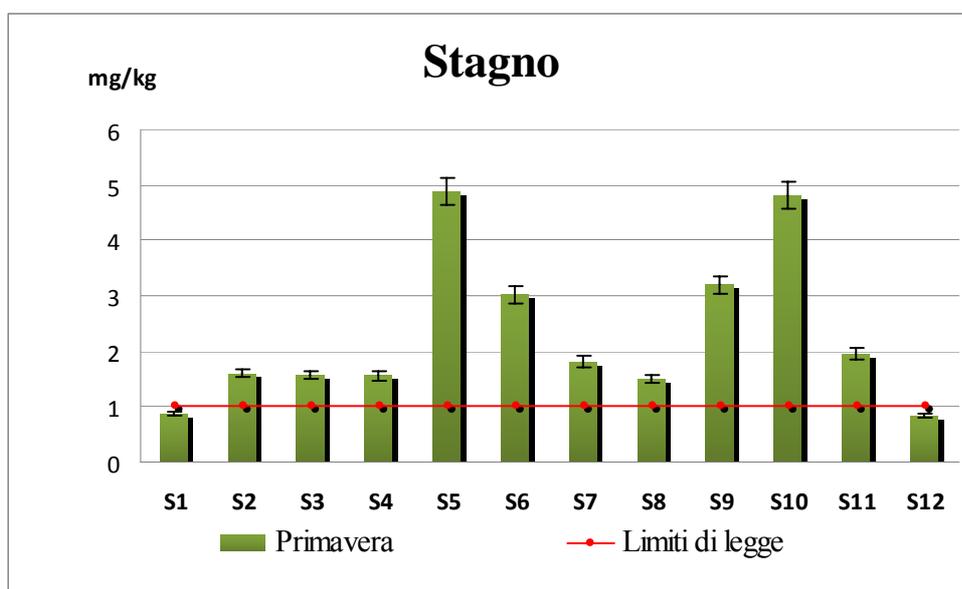


Fig. 4.15 Concentrazioni di Sn rilevate nel topsoil.

Medesimi risultati sono stati osservati anche nel campionamento dei parchi urbani.

**Vanadio.** I valori medi di vanadio riscontrati in diversi suoli di paesi del mondo si attestano tra  $3$  e  $230 \text{ mg kg}^{-1}$ . Bini *et al.* (1998) riscontra un intervallo di valori, in suoli italiani di diversa tipologia, compresi tra  $25$  e  $172 \text{ mg kg}^{-1}$ , con un valor medio di  $75 \text{ mg kg}^{-1}$ . L'intervallo di valori in cui si colloca il vanadio nei suoli dei siti monitorati è tra  $30$  e  $80 \text{ mg kg}^{-1}$  sempre sotto il limite di legge di  $90 \text{ mg kg}^{-1}$ .

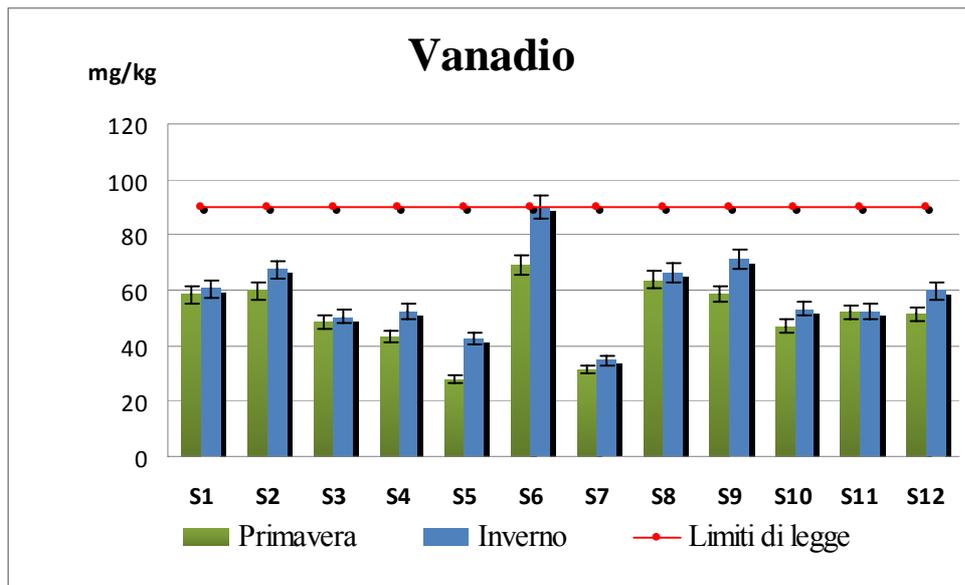


Fig.4.11 Concentrazioni di V rilevate nel topsoil nelle due stagioni di campionamento

**Zinco.** I valori di Zn che si sono riscontrati nei suoli dei 12 siti si attestano su un valore medio di circa 133 mg kg<sup>-1</sup> ; il limite di legge viene superato ampiamente nei campioni prelevati dai siti S5 e S10.

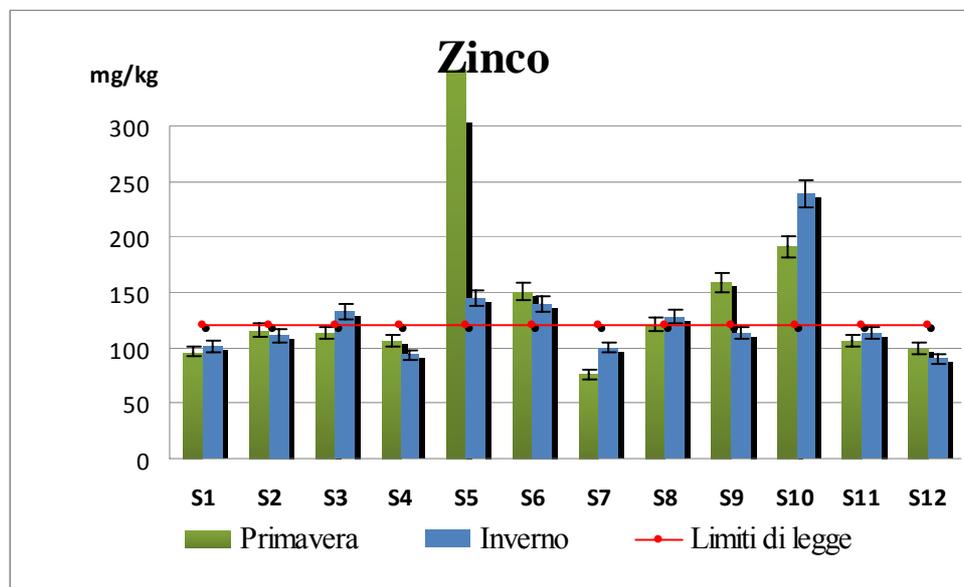


Fig.4.16 Concentrazioni di V rilevate nel topsoil nelle due stagioni di campionamento

#### 4.7.2 Diossine

Con il termine “diossina” si fa riferimento ad un gruppo di 210 composti chimici organici aromatici policlorurati divisi in due famiglie simili per struttura consistente di due anelli benzenici legati da due atomi di ossigeno legati con uno o più atomi di cloro.

Parametro (Analisi su sostanza secca Metodo GC-MS-MS)	Unità di misura	Sito 1 (B Arpa)	Sito 2 (D Arpa)	Sito 3 (C Arpa)	Sito 4 (E Arpa)	Sito 5 (A Arpa)
2.3.7.8-T4CDD	pg/g	< 0,4	< 0,4	< 0,4	< 0,4	< 0,4
1.2.3.7.8-P5CDD	pg/g	< 0,4	< 0,4	< 0,4	< 0,4	< 0,4
1.2.3.4.7.8-H6CDD	pg/g	< 0,4	< 0,4	6,3	3,2	3,0
1.2.3.4.7.8-H6CDD	pg/g	< 0,4	< 0,4	6,9	3,4	2,6
1.2.3.4.7.9-H6CDD	pg/g	< 0,4	< 0,4	6,6	4,8	2,5
1.2.3.4.6.7.8-H7CDD	pg/g	8,7	11,8	86,4	41,6	25,6
O8CDD	pg/g	37,5	63,1	366,2	164,9	136,8
2.3.7.8-T4CDF	pg/g	< 0,4	1,8	2,2	2,5	3,6
1.2.3.7.8-P5CDF	pg/g	0,5	1,2	1,8	2,0	2,8
2.3.4.7.8-P5CDF	pg/g	1,4	1,1	4,0	2,8	2,7
1.2.3.4.7.8-H6CDF	pg/g	< 0,4	3,3	8,4	5,0	5,5
1.2.3.4.7.8-H6CDF	pg/g	< 0,4	2,5	7,1	4,4	6,1
2.3.4.6.7.8-H6CDF	pg/g	1,9	3,1	15,7	7,0	6,4
1.2.3.7.8.9-H6CDF	pg/g	< 0,4	< 0,4	4,9	0,4	3,9
1.2.3.4.6.7.8-H7CDF	pg/g	10,4	13,5	69,7	43,5	38,7
1.2.3.4.7.8.9-H7CDF	pg/g	0,9	2,9	10,7	6,2	3,8
O8CDF	pg/g	11,5	19,0	61,4	64,8	29,5
Sommatoria valori analitici	pg/g	76,5	125,8	659,1	357,4	274,2
Equivalenti di tossicità (I-TE)	pg/g	2,04	2,81	10,60	6,34	6,31
Decreto legislativo 152 del 3/4/2006 Allegato 5						
Concentrazione soglia di contaminazione nel suolo per siti ad uso pubblico, privato e residenziale mg/kg = $1 \times 10^{-5}$ pg/g = 10						

Tabella 4.3 - Contenuti in diossina e furani nei suoli di 5 siti dell'area in indagine

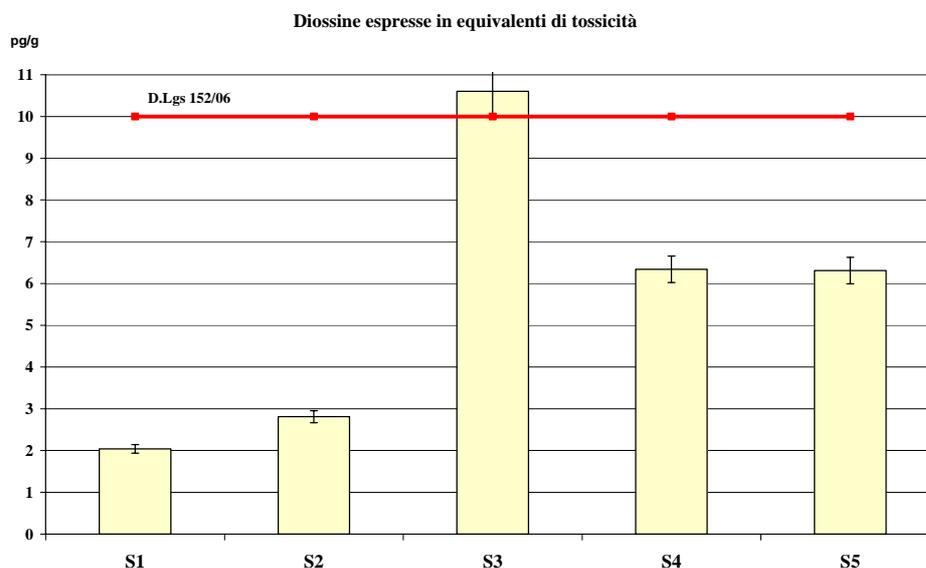
Dei 210 composti 75 congeneri hanno struttura chimica simile a quella della tetraclorodibenzo-p-diossina indicata con l'abbreviazione TCDD (formula bruta o molecolare  $C_{12}H_4Cl_4O_2$ ) e 135 hanno struttura simile al policlorodibenzo-furano, indicata con l'abbreviazione PCDF.

Diciassette di questi congeneri sono considerati tossicologicamente rilevanti e rappresentano sostanze inodori, termostabili, insolubili in acqua e fortemente liposolubili.

L'unità di misura, il picogrammo, equivale ad un miliardesimo di milligrammo.

I campioni di suolo sono stati prelevati nei medesimi siti di campionamento dell'aria (Siti S1, S2, S3, S4 e S5) e nello stesso intervallo temporale; i campioni opportunamente trattati sono stati inviati ad ARPA-Sezione Provinciale di Bologna per la determinazione del contenuto di diossine e furani.

I risultati ottenuti sono riportati in tabella 4.3 e rappresentati schematicamente in figura 4.17.



*Fig. 4.17 Rappresentazione delle diossine e furani, espressi in equivalenti di tossicità (I-TE), presenti nei suoli di 5 siti dell'area di indagine .*

Da tali dati si osserva che il sito S3 presenta un contenuto in diossine che supera di poco il limite di legge fissato in 10 pg/g; mentre negli altri casi i valori risultano inferiori a tale limite.

### 4.7.3 Metalli pesanti nei tessuti vegetali.

I risultati relativi ai macro e micro elementi e metalli pesanti totali presenti nei tessuti dei campioni vegetali sono riportati nelle tabelle 4.4, 4.5, 4.6 e 4.7; i grafici degli elementi ritenuti più significativi per questa indagine sui campioni erbacei, foglie e muschi sono riportati nel testo. La valutazione dei risultati relativi al contenuto in elementi totali presenti nei tessuti vegetali è discussa facendo riferimento ai dati mostrati in nel Capitolo 2 nelle tabelle 2.6, 2.7 e 2.8 che riportano intervalli di concentrazione comunemente riscontrati nelle piante e critici per la crescita delle stesse.

I risultati analitici ottenuti dal campionamento del suolo sono di seguito brevemente illustrati:

**Argento.** La concentrazione di argento ritrovata nei tessuti vegetali dei 12 siti monitorati è sempre inferiore al limite di rilevabilità strumentale di  $0,23 \text{ mg kg}^{-1}$  pienamente nel *range* di concentrazione riportato in letteratura per piante cresciute in terreni non contaminati ( $0,03\text{-}0,5 \text{ mg kg}^{-1}$ ).

**Arsenico.** La concentrazione di arsenico ritrovata nei tessuti vegetali dei 12 siti monitorati è sempre inferiore al limite di rilevabilità strumentale di  $0,64 \text{ mg kg}^{-1}$  valore che si colloca nell'intervallo riportato in letteratura per piante cresciute in suoli incontaminati ( $0,01$  a  $2 \text{ mg kg}^{-1}$ ).

**Bario.** L'intervallo di valori di Ba nei tessuti vegetali, riportato in letteratura, è compreso tra  $1$  e  $198 \text{ mg kg}^{-1}$  (s.s.). Per quanto riguarda i vegetali campionati nei dei 12 siti essi presentano concentrazioni piuttosto variabili. Le concentrazioni più elevate si registrano nelle piante arboree (media di  $53,36$  nelle conifere e  $93,5 \text{ mg kg}^{-1}$  nelle latifoglie). Il valore più elevato si registra nel sito 10 dove in assenza di alberi di latifoglie è stata campionata una siepe di edera ( $137,2 \pm \text{mg kg}^{-1}$ ).

### Cotico erboso

	Ba	Cd	Co	Cr	Cu	Li	Ni	Pb	Ti	V	Zn
S1	43,18	0,07	2,31	26,57	18,43	6,55	18,65	4,13	41,15	8,61	60,12
Dev.Std.	5,57	0,08	1,33	23,58	1,09	5,38	12,82	0,63	17,44	4,92	0,45
S2	34,41	0,02	1,49	13,00	20,14	9,01	10,01	4,76	38,15	6,82	56,76
Dev.Std.	9,43	0,00	0,57	5,87	2,36	3,87	4,49	2,43	9,41	2,62	3,68
S3	17,25	0,02	2,17	6,67	17,90	1,83	4,95	5,68	20,76	2,90	42,44
Dev.Std.	10,73	0,00	0,94	6,65	7,32	1,35	4,95	0,34	20,99	2,81	22,69
S4	36,58	0,09	1,18	8,57	14,36	2,07	7,72	5,64	25,38	4,22	70,08
Dev.Std.	10,55	0,10	1,00	2,77	0,64	0,86	1,01	1,43	10,17	1,75	12,84
S5	106,45	0,02	2,12	17,27	36,91	4,50	18,70	17,51	39,90	7,22	115,74
Dev.Std.	17,46	0,00	1,85	14,50	7,32	4,42	19,48	1,75	29,52	6,53	34,42
S6	54,80	0,02	2,31	16,02	32,78	10,93	12,22	15,87	57,70	13,14	57,74
Dev.Std.	14,65	0,00	0,97	5,98	6,39	0,89	4,64	3,62	9,53	4,96	1,22
S7	43,69	0,07	-	4,18	10,82	6,96	5,47	3,93	12,92	1,46	49,92
Dev.Std.	10,80	0,08	-	0,76	0,46	7,63	1,24	1,49	5,82	0,74	10,52
S8	27,92	0,02	1,38	6,90	12,50	2,80	6,33	3,17	24,75	4,15	35,59
Dev.Std.	8,23	0,00	0,75	2,60	3,26	1,79	2,81	0,69	9,13	1,94	5,95
S9	36,24	0,10	1,40	5,54	12,61	15,79	5,78	4,26	17,96	3,21	50,46
Dev.Std.	16,06	0,11	0,48	3,82	1,68	5,89	4,10	3,22	15,05	2,98	11,12
S10	40,48	0,02	3,60	14,28	67,74	6,80	11,54	10,92	27,41	6,72	76,38
Dev.Std.	35,47	0,00	1,88	17,93	36,46	2,59	12,54	8,09	34,50	8,88	47,66
S11	39,77	0,02	1,00	7,03	14,04	2,38	6,72	4,72	23,03	3,60	41,88
Dev.Std.	6,84	0,00	0,47	3,14	0,39	0,51	0,49	1,09	8,95	1,55	5,10
S12	34,18	0,02	1,37	8,75	11,13	3,52	6,99	3,69	27,52	4,75	49,06
Dev.Std.	6,37	0,00	0,33	1,66	3,48	0,76	0,09	2,14	3,97	0,35	32,50
<b>media</b>	<i>42,91</i>	<i>0,04</i>	<i>1,85</i>	<i>11,23</i>	<i>22,45</i>	<i>6,09</i>	<i>9,59</i>	<i>7,02</i>	<i>29,72</i>	<i>5,57</i>	<i>58,85</i>
<b>min</b>	<i>17,25</i>	<i>0,02</i>	<i>1,00</i>	<i>4,18</i>	<i>10,82</i>	<i>1,83</i>	<i>4,95</i>	<i>3,17</i>	<i>12,92</i>	<i>1,46</i>	<i>35,59</i>
<b>max</b>	<i>106,45</i>	<i>0,10</i>	<i>3,60</i>	<i>26,57</i>	<i>67,74</i>	<i>15,79</i>	<i>18,70</i>	<i>17,51</i>	<i>57,70</i>	<i>13,14</i>	<i>115,74</i>

*Tab. 4.4 Concentrazione di alcuni microelementi significativi nei campioni erbacei raccolti nelle diverse aree di monitoraggio. Valori espressi in mg kg<sup>-1</sup>.*

## Muschio

	Ba	Cd	Co	Cr	Cu	Mo	Ni	Pb	Ti	V	Zn
<b>S1</b>	65,54	0,075	4,60	25,5	27,62	<0,04	28,56	13,56	44,73	20,09	80,94
Dev.Std.	14,79	0,02	1,98	16,26	4,13	0,00	8,14	0,85	48,29	11,39	0,14
<b>S2</b>	27,67	0,01	1,69	8,75	14,72	0,49	7,62	7,50	23,72	6,45	46,34
Dev.Std.	0,61	0,21	0,03	2,32	0,57	0,28	1,25	5,83	16,19	2,04	6,42
<b>S4</b>	27,75	0,065	-	2,74	13,70	0,73	2,69	5,65	8,08	1,87	62,36
Dev.Std.	2,95	0,01	-	0,49	3,36	0,04	1,35	2,53	3,00	0,61	9,11
<b>S5</b>	133,07	0,13	2,69	22,31	41,3	1,05	17,44	58,79	50,37	8,54	128,2
Dev.Std.	124,71	0,97	2,82	23,14	24,65	0,13	18,38	59,83	45,41	7,59	32,8
<b>S6</b>	21,90	0,08	-	3,76	16,41	0,63	3,13	7,61	17,93	3,38	50,16
Dev.Std.	11,89	0,06	-	2,19	3,91	0,01	2,13	5,44	11,92	2,68	8,60
<b>S7</b>	18,08	0,12	-	3,43	15,51	0,62	2,65	8,15	14,25	2,91	34,29
Dev.Std.	6,84	0,13	-	0,49	1,28	0,08	0,03	1,77	4,36	0,73	19,85
<b>S8</b>	36,48	0,01	1,75	11,52	23,90	0,54	9,98	11,71	25,55	7,83	60,96
Dev.Std.	11,48	0,12	0,56	2,89	4,24	0,14	2,72	1,76	10,39	1,02	11,43
<b>S9</b>	28,18	0,01	1,25	5,10	32,50	0,37	4,58	9,36	11,78	4,88	37,80
Dev.Std.	10,16	0,11	6,90	0,53	25,95	0,06	0,01	6,78	0,12	1,58	8,09
<b>S10</b>	77,48	0,01	2,20	17,22	43,78	0,41	13,38	21,05	28,42	7,04	69,36
Dev.Std.	8,44	0,35	1,69	18,46	11,42	0,02	10,73	5,30	11,53	9,23	4,09
<b>S11</b>	53,80	0,08	0,46	4,50	22,29	0,89	4,36	26,51	12,76	6,73	38,05
Dev.Std.	20,47	0,18	0,14	1,11	2,94	0,18	0,63	2,87	1,54	1,79	0,27
<b>S12</b>	25,80	0,01	0,90	4,82	14,56	1,11	4,53	6,99	8,71	4,08	52,44
Dev.Std.	8,45	0,24	0,50	2,85	5,57	0,71	1,93	3,22	4,81	1,42	28,67
<b>media</b>	46,89		1,73	10,27	24,62	0,68	8,99	16,08	22,39	6,71	65,68
<b>min</b>	18,08	0,01	0,00	2,74	13,70	0,37	2,65	5,65	8,08	1,87	34,29
<b>max</b>	133,07	0,13	4,60	25,5	43,78	1,11	28,56	58,79	50,37	20,09	128,2

Tab. 4.5 Concentrazione di alcuni microelementi significativi nei campioni di muschio raccolti nelle diverse aree di monitoraggio. Valori espressi in  $\text{mg kg}^{-1}$ .

## Conifere

	Ba	Cr	Cu	Mn	Mo	Ni	Pb	Ti	V	Zn
<b>S1</b>	11,32	1,99	8,09	32,48	0,30	2,48	1,03	7,77	0,88	24,92
Dev.Std.	2,98	0,58	2,40	7,72	0,03	1,32	1,20	0,80	0,19	4,14
<b>S2</b>	1,53	2,18	1,15	1,42	0,12	1,05	0,64	3,33	0,25	5,70
Dev.Std.	12,30	6,13	13,26	30,94	0,64	4,41	5,53	21,83	2,14	37,89
<b>S3</b>	7,38	8,54	12,06	63,06	0,72	3,58	5,14	9,80	1,17	29,87
Dev.Std.	0,04	7,88	4,94	6,25		1,58	0,20	1,37	0,22	6,16
<b>S4</b>	13,60	7,17	18,75	402,00	1,31	7,64	7,27	20,67	2,32	43,84
Dev.Std.	0,58	3,37	1,68	46,05	0,10	2,34	0,76	1,38	0,03	4,86
<b>S5</b>	12,37	2,71	12,02	103,27	0,98	4,81	8,28	9,57	1,18	31,72
Dev.Std.	7,10	1,37	5,54	16,42	0,08	1,80	6,60	8,11	0,68	4,34
<b>S6</b>	9,19	3,10	10,43	106,10	0,48	3,17	4,73	8,47	1,09	31,07
Dev.Std.	0,41	0,98	0,41	22,60	0,15	0,88	1,12	1,40	0,03	2,11
<b>S7</b>	8,15	1,54	7,40	102,27	0,38	3,74	0,76	3,98	0,38	39,26
Dev.Std.	6,70	0,01	1,87	60,85	0,10	2,24	0,82	1,87	0,22	20,73
<b>S8</b>	6,98	1,98	8,30	194,52	0,77	4,30	1,51	5,77	0,72	35,37
Dev.Std.	0,15	1,03	3,92	24,15		3,10	1,89	5,23	0,57	2,20
<b>S9</b>	11,66	11,80	15,38	470,52	0,50	13,37	8,62	21,98	2,62	38,19
Dev.Std.	3,29	12,28	4,16	19,40	0,02	7,08	3,01	8,80	1,05	3,81
<b>S10</b>	77,62	1,07	14,42	75,04	0,24	1,05	0,84	1,37	0,22	57,38
Dev.Std.	36,18	0,26	3,17	0,11		0,36	0,93	1,90	0,24	29,16
<b>S11</b>	16,14	4,88	21,96	122,36	1,16	4,46	10,17	21,33	2,55	48,48
Dev.Std.	8,23	0,00	0,75	2,60	0,69	1,81	3,6	9,13	1,94	5,95
<b>S12</b>	25,59	1,18	5,86	36,50	0,16	1,17	1,89	3,29	0,38	39,00
Dev.Std.	29,66	0,14	2,02	22,82	0,17	0,97	1,19	0,85	0,01	0,81
<b>media</b>	17,69	4,34	12,33	144,92	0,64	4,51	4,65	11,32	1,30	38,08
<b>min</b>	6,98	1,07	5,86	30,94	0,16	1,05	0,76	1,37	0,22	24,92
<b>max</b>	77,62	11,80	21,96	470,52	1,31	13,37	10,17	21,98	2,62	57,38

Tab.4.6 Concentrazione di alcuni microelementi significativi nei campioni di conifere raccolti nelle diverse aree di monitoraggio. Valori espressi in mg kg<sup>-1</sup>.

## Latifoglie

	Ba	Cr	Cu	Mn	Mo	Ni	Pb	Ti	V	Zn
<b>S1</b>	16,51	1,79	9,93	100,53	0,84	3,48	0,18	2,27	0,45	37,05
Dev.Std.	5,69	0,56	1,84	44,87	0,06	1,08	0,00	1,28	0,03	23,43
<b>S2</b>	13,84	0,97	9,48	41,34	0,35	3,42	0,18	1,89	0,33	26,08
Dev.Std.	7,74	0,13	0,92	5,11	0,08	0,55	0,00	0,76	0,01	7,77
<b>S3</b>	11,16	1,19	14,29	45,06	0,04	2,62	0,18	1,71	0,05	35,18
Dev.Std.	6,26	0,06	7,96	17,16	0,00	0,18	0,00	0,40	0,00	6,82
<b>S4</b>	73,86	1,79	12,68	67,83	0,31	4,28	0,18	3,11	0,52	25,26
Dev.Std.	87,09	0,67	5,33	41,43	0,10	0,87	0,00	1,51	0,22	4,80
<b>S5</b>	27,88	2,04	11,90	38,50	0,34	2,89	3,25	3,40	0,60	27,28
Dev.Std.	19,75	0,51	3,07	11,06	0,05	0,67	0,03	1,13	0,01	1,67
<b>S6</b>	35,89	2,39	13,96	54,27	0,55	3,82	2,29	4,59	0,62	30,35
Dev.Std.	20,07	1,18	5,82	19,53	0,17	0,92	2,98	2,66	0,43	10,84
<b>S7</b>	18,65	1,71	11,11	49,32	1,04	3,61	2,46	3,47	0,56	28,91
Dev.Std.	11,82	0,21	2,69	9,79	0,78	0,10	3,23	0,60	0,16	1,27
<b>S8</b>	11,36	1,14	7,08	49,85	0,04	3,28	0,18	1,84	0,34	22,85
Dev.Std.	0,61	0,34	1,62	24,87	0,00	0,97	0,00	0,22	0,11	6,18
<b>S9</b>	24,28	3,36	12,81	55,12	0,71	4,29	7,17	7,58	3,31	26,57
Dev.Std.	15,68	1,92	1,90	10,30	0,42	0,41	9,89	5,82	3,79	7,78
<b>S10</b>	20,16	1,29	10,47	38,46	0,04	4,12	1,28	2,84	0,46	31,80
Dev.Std.	6,53	0,41	0,29	22,66	0,00	3,18	1,56	2,16	0,28	13,51
<b>S11</b>	14,42	2,32	11,06	160,64	0,48	2,69	0,18	4,82	0,63	40,51
Dev.Std.	1,78	1,45	1,90	60,30	0,01	1,46	0,00	3,39	0,24	2,90
<b>S12</b>	17,29	0,93	8,62	86,80	0,55	2,50	0,18	0,52	0,27	97,76
Dev.Std.	2,81	0,10	0,45	21,50	0,72	1,52	0,00	0,44	0,09	48,88
<b>media</b>	23,77	1,74	11,12	65,64	0,44	3,42	1,48	3,17	0,68	35,80
<b>min</b>	11,16	0,93	7,08	38,46	0,04	2,50	0,18	0,52	0,05	22,85
<b>max</b>	73,86	3,36	14,29	160,64	1,04	4,29	7,17	7,58	3,31	97,76

Tab.4.7 Concentrazione di alcuni microelementi significativi nei campioni di latifoglie raccolti nelle diverse aree di monitoraggio. Valori espressi in  $\text{mg kg}^{-1}$ .

**Berillio.** I valori di Be riscontrati nei tessuti vegetali campionati 12 siti è sempre inferiore al limite di rilevabilità strumentale di  $0,022 \text{ mg kg}^{-1}$ , valore che si colloca nell'intervallo riportato in letteratura per piante cresciute in suoli incontaminati ( $0,001$  e  $0,4 \text{ mg kg}^{-1}$ ).

**Bismuto.** La letteratura internazionale non è ricca di studi sul contenuto di bismuto nei tessuti dei vegetali. Le medie riportate variano da  $0,02 \text{ mg kg}^{-1}$  fino a  $0,06 \text{ mg kg}^{-1}$  nelle parti eduli di alcuni vegetali; nelle foglie di alcuni alberi il *range* ritrovato varia da 1 a  $15 \text{ mg kg}^{-1}$ . I valori riscontrati nei tessuti vegetali campionati è inferiore al limite di rilevabilità strumentale di  $0,123 \text{ mg kg}^{-1}$ .

**Cadmio.** Le concentrazioni medie di Cd, riscontrate nei tessuti vegetali delle piante si attestano, secondo la letteratura, nell'intervallo di  $0,2-0,8 \text{ mg kg}^{-1}$ . In tutti i vegetali analizzati non si raggiunge mai questo *range* rimanendo su valori molto più bassi di circa un ordine di grandezza.

**Cobalto.** Il contenuto di Co nei tessuti vegetali viene riportato in un intervallo di concentrazioni comprese tra  $0,10$  e  $0,57 \text{ mg kg}^{-1}$ .

La maggior parte dei campioni presenta valori inferiori al D.L ( $DL < 0,12$ ). Nei campioni erbacei e nei muschi è presente in misura superiore al limite di rilevabilità strumentale in un intervallo compreso tra  $1,0$  e  $4,6 \text{ mg kg}^{-1}$ .

**Cromo.** L'intervallo di concentrazioni che viene indicato in letteratura per il Cr nei tessuti vegetali è compreso tra  $0,02$  e  $1,5 \text{ mg kg}^{-1}$ . I risultati ottenuti dalle analisi dei tessuti vegetali nei 12 siti supera ampiamente tale *range*. Alcuni dati provenienti dalla Ue pongono il valore di  $15 \text{ mg kg}^{-1}$  come limite di citotossicità. Nei tessuti erbacei i valori misurati sono compresi in un *range* variabile da un minimo di  $4,18$  ad un massimo di  $26,57 \text{ mg kg}^{-1}$ . Il valore massimo lo si registra in S1 seguito da S5 e S6. Nelle foglie di piante arboree i valori più elevati si registrano nelle conifere campionate in primavera nei siti S3 e S9; il dato non è però confermato nella campagna invernale successiva dove rientra nel *range* di variabilità degli altri siti campionati, sempre inferiore ai  $5 \text{ mg kg}^{-1}$ .

Per quanto riguarda i muschi i dati di letteratura riportano valori piuttosto diversi compresi tra 4 e 6 mg kg<sup>-1</sup> in Provincia di Pistoia e nei Monti Sibillini e tra 10 e 20 mg kg<sup>-1</sup> nella Provincia di Pavia ed in alcune località dell'Appennino Reggiano. Il valore più elevato di concentrazione di Cr riscontrato nei muschi è di 32,3 mg kg<sup>-1</sup> (Cenci, 2002).

I valori delle concentrazioni riscontrati nei muschi dell'area indagata si collocano in un intervallo di valori compreso tra 2,2 e 17,2 mg kg<sup>-1</sup>. Si devono segnalare due valori anomali registrati : uno nel periodo primaverile nel sito 1 di 37,4 mg kg<sup>-1</sup> e l'altro nel periodo invernale nel sito 5 di 38,7 mg kg<sup>-1</sup>.

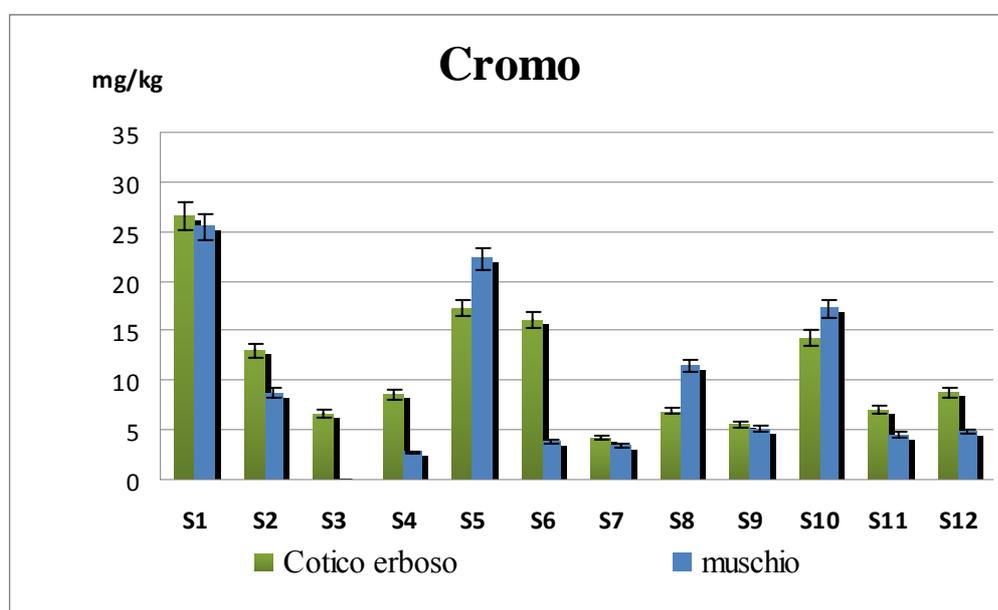


Fig.4.18 Concentrazioni medie di Cr rilevate nel cotico erboso e nei muschi

**Manganese.** Il contenuto medio di Mn nelle piante si aggira intorno a 500 mg kg<sup>-1</sup>, anche se in piante iperaccumulatrici si sono riscontrati valori di 1000 mg kg<sup>-1</sup>. I valori riscontrati nei campioni vegetali dei 12 siti sono generalmente inferiori ai 500 mg kg<sup>-1</sup>.

**Mercurio.** L'analisi relativa al contenuto di mercurio nelle piante sta ricevendo molta attenzione a causa della possibile ricaduta nella catena alimentare. Le concentrazioni di Hg nelle piante dei 12 siti è sempre inferiore al limite di rilevabilità strumentale (DL < 1,3 mg kg<sup>-1</sup>).

**Molibdeno.** I valori di Mo dei tessuti vegetali campionati sono spesso inferiori al DL , quando invece lo superano rientrano nel *range* riportato in letteratura per siti non contaminati (0,33 e 1,5 mg kg<sup>-1</sup>).

**Nichel.** Non ci sono molti studi sul contenuto di nichel nei vegetali; alcuni autori riportano un intervallo medio di concentrazione compreso tra 0,3 e 3,5 mg kg<sup>-1</sup> . Nei muschi la concentrazione misurata nei 12 siti è compresa tra 2,65 e 28,56 mg kg<sup>-1</sup> , i campioni che mostrano le concentrazioni più elevate sono S1, S5 e S10. Le piante arboree hanno un *range* di variazione compreso tra 1 e 5 mg kg<sup>-1</sup> , con una punta massima di 13,37 mg kg<sup>-1</sup> riscontrata nel sito 9. Nei campioni erbacei i valori più alti vengono registrati in S1 (27 mg kg<sup>-1</sup> ) in primavera e in S5 (32 mg kg<sup>-1</sup> ) in autunno ma non vengono confermati nelle campagne successive.

**Piombo.** La concentrazione di piombo nei tessuti vegetali cresciuti in aree non contaminate è molto costante ed è compresa nell'intervallo tra 0,1 e 10 mg kg<sup>-1</sup> . L'intervallo citato è sempre rispettato nei campioni fogliari di tutti i siti monitorati.

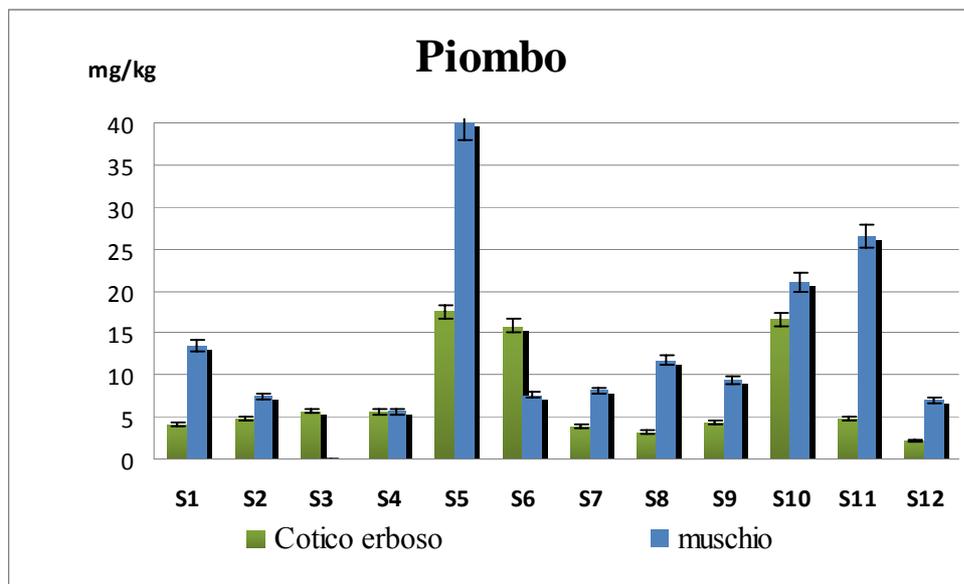


Fig.4.19 Concentrazioni medie di Pb rilevate nel cotico erboso e nei muschi

I muschi e il cotico erboso invece presentano maggior variabilità e concentrazioni spesso superiori a  $10 \text{ mg kg}^{-1}$ . Le dotazioni maggiori in Pb si ritrovano nei campioni di muschio in S5, S10 e S11; nei campioni erbacei in S5, S6 e S10.

**Rame.** I valori di rame nelle piante presentano un intervallo di concentrazione molto ampio tra  $20$  e  $100 \text{ mg kg}^{-1}$ , anche se alcuni autori limitano il *range* tra  $1$  e  $15 \text{ mg kg}^{-1}$ .

La maggior parte dei campioni erbacei e dei muschi presenta concentrazioni di Cu che rientrano in questo intervallo ristretto fatta eccezione per il sito S5, S6 e S10. I valori ritrovati nelle foglie sono generalmente inferiori ai  $20 \text{ mg kg}^{-1}$ .

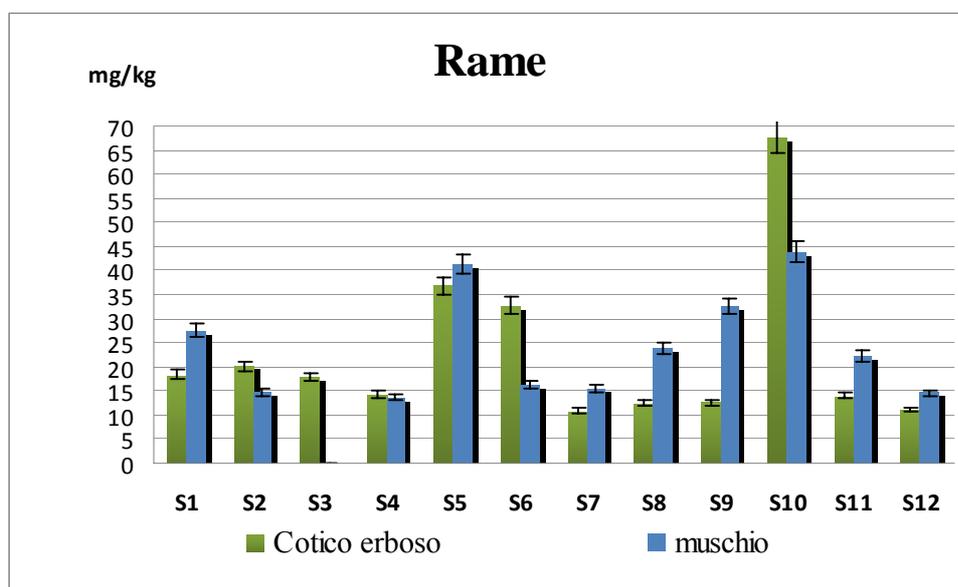


Fig.4.20 Concentrazioni medie di Cu rilevate nel cotico erboso e nei muschi

**Selenio.** I valori di selenio nelle specie vegetali campionate nei parchi sono inferiori al limite di rilevabilità strumentale ( $DL < 0,10 \text{ mg kg}^{-1}$ ).

**Stagno.** Tutti i valori riscontrati nei tessuti vegetali è inferiore al limite di rilevabilità strumentale ( $DL < 0,02 \text{ mg kg}^{-1}$ ). Le concentrazioni di Sn nei tessuti vegetali sono normalmente comprese tra  $0,1$  e  $3 \text{ mg kg}^{-1}$ .

**Tallio.** I valori di tallio nei tessuti vegetali campionati sono inferiori al limite di rilevabilità strumentale ( $DL < 2,41 \text{ mg kg}^{-1}$ ).

**Vanadio.** La concentrazione media di vanadio nelle piante superiori è  $1 \text{ mg kg}^{-1}$ , con un *range* di variabilità riportato in letteratura compreso tra  $0,27$  e  $4,2 \text{ mg kg}^{-1}$ . Nei campioni arborei il V è sempre compreso in questo intervallo. I muschi presentano valori di concentrazione superiori compresi tra  $7$  e  $20 \text{ mg kg}^{-1}$ . I campioni erbacei valori compresi tra  $1,5$  e  $13 \text{ mg kg}^{-1}$ , il massimo lo si ritrova nel sito S6 seguito da S5, S1 e S10.

**Zinco.** Il contenuto medio di zinco nei tessuti vegetali è compreso tra  $10$  e  $100 \text{ mg kg}^{-1}$ , ma sono riportati in letteratura valori fino a  $300 \text{ mg kg}^{-1}$  nei tessuti fogliari di mais e altre piante arboree (Melsted,1973). Nei campioni di piante arboree i valori sono sempre inferiori ai  $100 \text{ mg kg}^{-1}$ , così come nei campioni erbacei e nei muschi ad eccezione di S5.

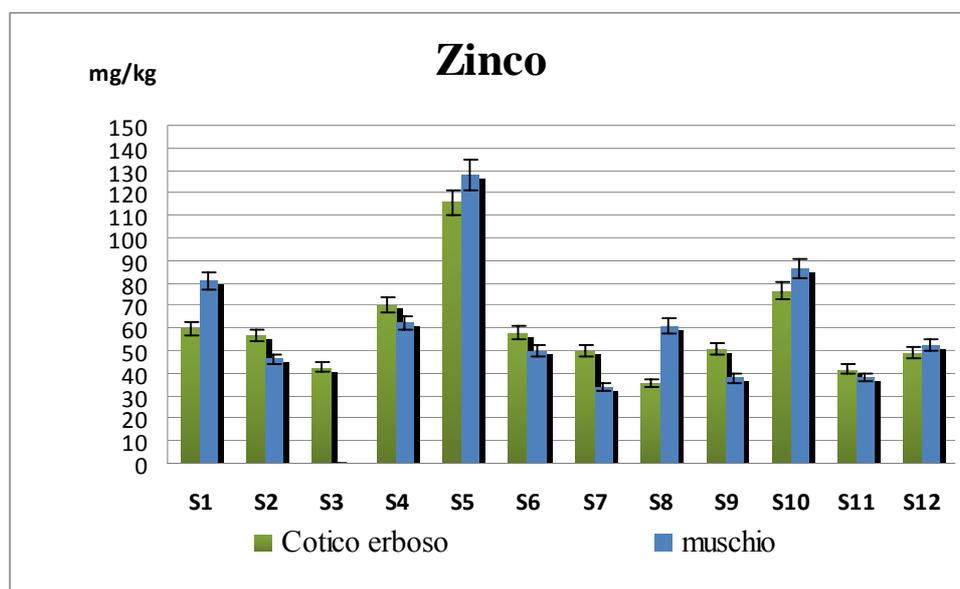


Fig.4.21 Concentrazioni medie di Cu rilevate nel cotico erboso e nei muschi

#### 4.7.4 Metalli pesanti nel lavaggio fogliare.

Ogni campione vegetale di piante arboree (conifere e latifoglie) è stato lavato con acqua acidulata in modo da poter discriminare l'aliquota di materiale depositato per *fall out* atmosferico. I valori dei diversi elementi riscontrati nelle acque di lavaggio sono stati confrontati con i limiti posti dal D.Lgs 152/06 in merito alle acque reflue urbane distribuibili sul suolo (Tab. 2.5). Come si può notare dai valori riportati in tabella 4.8, alcuni elementi superano le concentrazioni legislative.

Elem		S1	S2	S3	S4	S5	S6	S7	S8	S9	S10	S 11	S 12
<b>Cd</b>	P	0,0005	0,0038	0,0005	0,0005	0,0092	0,0005	0,0005	0,0046	0,0005	0,0005	0,0005	0,0005
	E	0,0005	0,0005	0,0005	0,0005	0,0005	0,0005	0,0005	0,0005	0,0005	0,0005	0,0005	0,0005
	A	0,0005	0,0005	0,0005	0,0005	0,0005	0,0005	0,0005	0,0005	0,0005	0,0005	0,0005	0,0005
	I	0,0005	0,0041	0,0106	0,0036	0,0038	0,0005	0,0019	0,0042	0,0019	0,0014	0,0032	0,0028
<b>Cr</b>	P	0,0045	0,0038	0,0068	0,0038	0,0217	0,0005	0,0041	0,0049	0,0018	0,0005	0,0031	0,0091
	E	0,0055	0,0058	0,0108	0,0080	0,0277	0,0128	0,0120	0,0072	0,0067	0,0020	0,0085	0,0019
	A	0,0121	0,0059	0,0070	0,0146	0,0226	0,0115	0,0058	0,0039	0,0088	0,0086	0,0008	0,0061
	I	0,0048	0,0215	0,0342	0,0283	0,0223	0,0035	0,0155	0,0269	0,0046	0,0105	0,0238	0,0097
<b>Cu</b>	P	0,0664	0,1516	0,2321	0,1299	0,4206	0,0813	0,1076	0,1003	0,0801	0,0783	0,0893	0,1371
	E	0,1368	0,1482	0,2407	0,3801	0,4541	0,2120	0,2873	0,2604	0,1821	0,0715	0,2176	0,1174
	A	0,1801	0,1057	0,1044	0,1980	0,2005	0,1860	0,0883	0,1105	0,1194	0,1377	0,1073	0,1196
	I	0,1686	0,3853	0,8500	0,5010	1,9440	1,1524	0,3491	0,5190	0,1673	0,8770	0,4681	0,2634
<b>Ni</b>	P	0,0140	0,0113	0,0342	0,0110	0,0530	0,0040	0,0214	0,0113	0,0094	0,0111	0,0065	0,0204
	E	0,0167	0,0142	0,0250	0,0147	0,0497	0,0289	0,0357	0,0177	0,0232	0,0101	0,0407	0,0117
	A	0,0387	0,0240	0,0121	0,0109	0,0281	0,0186	0,0159	0,0113	0,0293	0,0197	0,0129	0,0148
	I	0,0120	0,0388	0,0497	0,0498	0,0514	0,0076	0,0276	0,0493	0,0171	0,0159	0,0359	0,0233
<b>Pb</b>	P	0,0271	0,0655	0,0683	0,0392	0,1394	0,0207	0,0360	0,0330	0,0468	0,0293	0,0263	0,0673
	E	0,0234	0,0240	0,0228	0,0315	0,1530	0,0594	0,0457	0,0303	0,0038	0,0169	0,0353	0,0190
	A	0,0613	0,0230	0,0305	0,0358	0,0539	0,0530	0,0229	0,0233	0,0643	0,0440	0,0167	0,0413
	I	0,0474	0,1382	0,3570	0,1881	0,4576	0,0504	0,1100	0,1726	0,0787	0,0809	0,1329	0,0970
<b>Zn</b>	P	0,4916	2,0810	0,6720	0,5240	1,3350	0,2429	0,3874	6,2150	0,4316	0,6322	0,4323	0,6470
	E	0,6220	1,3550	0,3840	0,8120	2,3060	1,7050	0,9420	0,5570	1,7550	0,3610	0,6260	2,6750
	A	1,3410	0,6550	0,4529	0,7990	1,1000	1,0300	0,3285	0,3898	1,3120	2,4550	1,0630	0,9730
	I	0,3742	1,3430	1,6430	1,3510	3,0010	0,3462	0,9350	1,0910	0,5460	0,5220	0,9340	1,0680

Tab. 4.8 Concentrazioni di metalli pesanti nelle acque di lavaggio dei campioni di apparati fogliari di conifere prelevati in quattro periodi stagionali (P = primavera – E = estate – A= autunno – I=inverno) nei 12 siti di monitoraggio. Valori espressi in mg/l.

Il limite di legge viene sempre rispettato per Cr, e Ni; lo stesso vale per il Cd, tranne che per la campagna primaverile nei siti 2 e 8 e per il Pb, nei siti 3, 5 e 11 della campagna invernale. Per quanto riguarda il Cu, la sua concentrazione nelle acque supera spesso il valore di 0,1 mg/L, fatta eccezione per i campioni prelevati in primavera (siti 1, 6, 7, 8, 9, 10, 11), in estate nel sito 10 e in autunno nei siti 3, 7, 8 e 11. Il limite dello Zn viene spesso superato nei diversi periodi di monitoraggio con particolare interesse relativamente a più siti nel monitoraggio primaverile.

La raccolta e l'analisi delle acque di lavaggio dei vegetali può essere confrontata con la metodologia, ampiamente riportata in letteratura, dello "*stem-flow*". Morselli *et al.* (2004) riportano valori di concentrazione per alcuni elementi (Cu, Pb, Ni, Cr, Cd) più elevati rispetto a quelli riscontrati nel presente monitoraggio. Il diverso trattamento del campione in matrice acquosa potrebbe essere la causa.

## 4.8 DISCUSSIONE

Per quanto concerne il contenuto di metalli pesanti nei suoli dei 12 siti di monitoraggio, le concentrazioni di Cd, Co, Cr e Ni non superano in nessun caso i limiti legislativi (rispettivamente di 2, 150 e 120 mg kg<sup>-1</sup>) fissati dal D. Lgs. 152/2006 per la destinazione del suolo a verde pubblico e residenziale, mentre presentano valori tipici di suoli naturali non inquinati (Sequi, 1989; Kabata-Pendias, 2001). Anche le concentrazioni di Cu (66,86 mg kg<sup>-1</sup>) sono generalmente in linea con i valori riscontrati in aree non inquinate (Sequi, 1991; Bini *et al.*, 1998; Kabata-Pendias, 2001), fatta eccezione per i siti S6 e S10 che presentano valori medi di Cu superiori al limite legislativo di 120 mg kg<sup>-1</sup>. L'analisi della varianza (ANOVA p<0,001) mette in evidenza differenze significative (Tukey test p<0,05) fra i siti per gli elementi Cu, Cr e Ni. Precisamente il Cu è statisticamente differente con un intervallo di confidenza del 95% nei siti S10 e S6; il Ni nei siti S1 e S8 e il Cr nel sito S9. Le concentrazioni di Pb superano il limite legislativo solo nel sito S5 con un valore massimo invernale pari a 244 mg kg<sup>-1</sup>. Anche il valore dello Zn è in quest'area molto elevato (245,3 mg kg<sup>-1</sup>) e superiore al limite legislativo. Da sottolineare il fatto che questo sito si trova all'interno di una piccola area artigianale in prossimità di una strada ad elevato flusso veicolare. La significatività degli alti tenori di Zn e Pb nel sito S5 è supportata dalla analisi della varianza (p<0.05). Il tenore in Zn risulta piuttosto elevato anche in altre tre aree: sito S10, S6 e S9. L'area del sito S10 risulta adiacente ad impianti frutticoli e tale quindi da potere risentire di azioni di deriva dovute alle pratiche agricole, mentre per i siti 6 e 9 le concentrazioni di Cu e Zn richiedono altra spiegazione. Il sito 6 si trova nel parco di una villa molto vicino alla trafficata Via S.Donato; è piuttosto elevato anche il tenore in Pb nel suolo (95,14±16,16 mg kg<sup>-1</sup>) pertanto è possibile che anche in questo caso siano le emissioni provenienti dal traffico veicolare che aumentano l'inquinamento. Non va però trascurato il fatto che il sito S6 si trova a ovest dell'inceneritore quindi in una delle direzioni di vento prevalente.

Un altro elemento potenzialmente tossico, ritenuto importante ai fini del presente studio, è l'As. Generalmente i valori di As sono inferiori ai limiti legislativi e

comunque in accordo con le concentrazioni tipiche dei suoli naturali (As 4,2 mg kg<sup>-1</sup>). Si osserva comunque una lieve variazione nell'andamento delle concentrazioni di questo elemento che induce a pensare ad un apporto esterno al suolo. I valori più elevati di As si ritrovano nel sito S5 e nel sito S6; l'analisi della varianza mette in evidenza una differenza significativa con un intervallo di confidenza di 95%.

La tabella 4.9 mostra i coefficienti di correlazione fra 8 elementi potenzialmente tossici (As, Cd, Co, Cr, Cu, Ni, Pb, Zn) emessi in atmosfera.

Tali elementi mostrano diversi valori di correlazione lineare significativi. In particolare la significatività maggiore la si osserva fra Cr, Ni e fra Pb, Zn, come già si riscontrava nei campioni dei parchi urbani. Molto interessante da sottolineare, da un punto di vista dell'inquinamento la correlazione positiva (per  $p < 0.001$ ) fra As e Cd.

Matrice di Correlazione di Pearson ( <i>epipedon</i> )								
Variabili	As	Cd	Co	Cr	Cu	Ni	Pb	Zn
As	1							
Cd	<b>0.691</b>	1						
Co		-0.412	1					
Cr				1				
Cu	0.426				1			
Ni			0.591	<b>0.782</b>		1		
Pb			-0.425			-0.458	1	
Zn					0.551		<b>0.788</b>	1

Tab. 4.9 Valori significativi per  $p < 0.001$ ,  $p < 0.01$  e  $p < 0.05$ .

La tabella 4.10 mostra le concentrazioni di metalli pesanti estraibili in DTPA quantificanti la frazione "assimilabile" dagli organismi viventi. La concentrazione totale o pseudo totale degli elementi, anche se richiesta dalla legislazione, non fornisce indicazioni sullo stato chimico dell'elemento e quindi sulla sua "assimilabilità"; l'aliquota totale, infatti, risulta difficilmente correlabile alla pericolosità che può scaturire dall'entrata dell'elemento nella catena alimentare. Più idonea per la determinazione dei possibili rischi ambientali, risulta la determinazione dei contenuti dei diversi elementi nella cosiddetta forma estraibile/assimilabile, maggiormente correlata alla frazione disponibile nel suolo che i vegetali possono assorbire. Come si può notare la frazione

estraibile/assimilabile evidenza i siti S5, S6 e S10 per le elevate concentrazioni di Zn, Pb e Cu (Leita *et al.*, 1995, 1996).

Elem.	Sito 1	Sito 2	Sito 3	Sito 4	Sito 5	Sito 6	Sito 7	Sito 8	Sito 9	Sito 10	Sito 11	Sito 12
<b>Cd</b>	0,085	0,114	0,074	0,163	0,240	0,194	0,117	0,095	0,256	0,191	0,170	0,066
<b>Cr</b>	<0,004	0,004	<0,004	0,013	0,058	0,004	0,019	0,005	0,043	0,011	<0,004	<0,004
<b>Cu</b>	4,1	5,4	9,1	3,9	9,6	25,3	4,1	11,0	10,5	49,9	4,5	4,1
<b>Ni</b>	2,8	1,8	1,2	2,9	1,2	1,6	3,5	3,6	9,1	1,7	2,5	1,4
<b>Pb</b>	2,8	7,0	3,3	7,1	33,5	19,5	13,8	4,7	22,4	20,6	14,8	1,9
<b>Zn</b>	7,7	23,9	15,8	24,2	59,7	20,0	13,9	12,1	22,7	24,5	16,9	11,5

*Tab. 4.10 Frazioni assimilabili di metalli pesanti estratti in DTPA e determinate in spettrometria in emissione al plasma (ICP-OES). I valori sono espressi in mg/kg.*

Le concentrazioni di metalli pesanti ritrovate nei tessuti vegetali delle foglie di piante arboree analizzate sono in linea con i valori riportati in letteratura per piante cresciute in terreni non contaminati. In alcuni campioni di muschio il contenuto di metalli pesanti supera invece il valore ritrovato in altri studi compiuti in aree mediamente inquinate (Bargagli, 1998; Adamo *et al.*, 2003). Osserviamo che dal punto di vista quantitativo le concentrazioni dei microelementi nei tessuti dei vegetali sono maggiori nei muschi e nei campioni erbacei rispetto ai campioni fogliari di piante arboree (muschio  $\geq$  erba  $>$  foglie) per tutti gli elementi e in tutti i siti monitorati, così come già rilevato nei campioni dei parchi urbani.

L'analisi dei tessuti erbacei mette in evidenza correlazioni positive simili a quelle riscontrate nel suolo: correlazione significativa tra Cr, Ni, e tra Cu, Pb, Zn (Tab.4.11) . Le correlazioni ritrovate nei muschi sono invece significative solo per Cr e Ni (0,99).

Il Cd è superiore al limite di rilevabilità strumentale solamente nel periodo invernale; è un elemento facilmente disponibile per i vegetali sia dall'aria, depositato sulla parte epigea, che dal suolo, presente nella soluzione e assorbito dalle radici. La concentrazione più elevata nei muschi rispetto al cotico erboso, unita alla bassa concentrazione di Cd nell'estratto in DTPA, avvalorata la tesi che la

fonte principale siano le particelle presenti in atmosfera (Cenci, 2002). I valori medi di Cr riscontrati nei muschi e nel cotico erboso si attestano per entrambi attorno a 11,5 mg kg<sup>-1</sup>; in entrambe le campagne i singoli valori misurati ricadono all'interno dell'intervallo di concentrazione di rischio di fitotossicità 5-30 mg kg<sup>-1</sup> (Kabata-Pendias, 2001).

**Matrice di correlazione di Pearson (*campioni erbacei*)**

Variabili	Cd	Cr	Cu	Ni	Pb	Zn
Cd	<b>1</b>					
Cr		<b>1</b>				
Cu		0.46	<b>1</b>			
Ni		<b>0.93</b>	0.48	<b>1</b>		
Pb		0.43	<b>0.72</b>	0.52	<b>1</b>	
Zn		0.51	<b>0.63</b>	<b>0.68</b>	<b>0.70</b>	<b>1</b>

*Tab. 4.11 Valori significativi per p<0.001, p<0.01 e p<0.05.*

La maggior parte dei campioni dei tessuti vegetali di muschi e cotico erboso presentano concentrazioni di Cu che rientrano tra i valori di siti non inquinati, anche se, come già visto per il suolo, il Cu raggiunge concentrazioni tipiche di piante contaminate (20-200 mg kg<sup>-1</sup>) nei muschi dei siti S5, S9 e S10 mentre per il cotico erboso nei siti S5, S6 e S10 (Kabata-Pendias, 2001). I valori di Ni nei tessuti delle piante arboree e del cotico erboso sono compresi tra 1.2 e 6 mg kg<sup>-1</sup>; nei muschi la concentrazione è più elevata compresa tra 6 e 24 mg kg<sup>-1</sup>. Le concentrazioni di Ni nei tessuti vegetali sono in linea con quelle ritrovate nei parchi urbani; i valori più elevati sono stati misurati nei siti S1, S5 e S10.

Le concentrazioni di Pb si pongono nella media di valori nazionali per i muschi (Cenci, 2002), con la presenza di concentrazioni anomale nel sito S5. Analogo discorso vale per lo Zn, dove si ritrovano concentrazioni molto elevate nel sito 5 e mediamente elevate nel sito S10 e nel sito S6.

L'analisi della varianza applicata al comparto vegetale mette in luce che esistono differenze significative tra i valori di concentrazione ritrovati nei diversi siti (Tab.4.12).

Sito	ca mpi oni	Concentrazione di metalli pesanti nei tessuti vegetali - Medie stimate (mg kg <sup>-1</sup> )											
		Cd		Cr		Cu		Ni		Pb		Zn	
S1	E	0.08	a	26.5	a	18.43	ab	18.65	a	4.13	b	60.12	a
	F	0.03	a	1.89	a	9.01	b	2.98	a	0.63	b	30.99	a
	M	0.07	a	25.7	a	24.27	a	23.16	a	12.0	a	61.52	a
			n.s.		n.s.		T-D		n.s.		n.s.		T-D
S2	E	-	-	13.0	a	20.14	a	10.01	a	4.76	a	56.76	a
	F	-	-	3.55	a	11.37	b	3.92	a	2.88	a	31.99	b
	M	-	-	8.75	a	14.72	ab	7.62	a	7.50	a	46.34	ab
				n.s.		n.s.	T-D		n.s.		n.s.		T-D
S3	E	0.020	a	6.66	a	17.89	a	4.94	a	4.48	a	42.43	a
	F	0.043	a	4.86	a	13.17	a	3.10	a	2.67	a	32.52	a
				n.s.		n.s.		n.s.		n.s.		n.s.	
				n.s.		n.s.		n.s.		n.s.		n.s.	
S4	E	0.09	ab	8.57	a	14.36	a	7.72	a	5.64	a	70.08	a
	F	0.03	b	4.48	a	15.71	a	5.96	a	3.75	a	34.55	b
	M	0.21	a	2.74	a	13.70	a	2.69	a	5.65	a	62.36	ab
				n.s.		n.s.		n.s.		n.s.		n.s.	
S5	E	-	-	17.2	a	36.91	a	18.70	a	17.5	a	115.7	a
	F	-	-	2.34	a	11.99	b	4.13	a	5.0	b	28.64	b
	M	-	-	22.3	a	41.30	ab	17.44	a	13.3	ab	78.48	ab
				n.s.		n.s.		n.s.		n.s.		n.s.	
S6	E	-	-	16.0	a	32.78	a	12.22	a	15.8	a	57.74	a
	F	-	-	2.75	b	12.19	b	3.50	b	3.52	b	30.71	b
	M	-	-	3.76	b	16.41	b	3.13	b	7.61	ab	50.16	a
				T-D		T-D		T-D		T-D		T-D	
S7	E	0.07	b	4.18	a	10.82	a	5.47	a	3.93	ab	49.92	a
	F	0.05	b	1.62	b	9.26	a	3.68	a	1.63	b	34.09	a
	M	0.40	a	3.43	a	15.51	a	2.65	a	8.15	a	34.29	a
				T-D		T-D		n.s.		D		n.s.	
S8	E	-	-	6.90	a	12.50	b	6.33	a	3.17	b	35.59	ab
	F	-	-	1.56	b	7.69	b	3.79	a	0.88	b	29.11	b
	M	-	-	11.5	a	23.90	a	9.98	a	11.7	a	60.96	a
				T-D		T-D		n.s.		T-D		T-D	
S9	E	0.10	b	5.54	a	12.61	a	5.78	a	4.26	a	50.46	a
	F	0.05	b	7.58	a	14.10	a	8.83	a	7.90	a	32.38	a
	M	0.37	a	5.10	a	32.50	a	4.58	a	9.36	a	37.80	a
				T-D		n.s.		n.s.		n.s.		n.s.	
S10	E	-	-	14.2	a	67.74	a	11.54	a	11.8	ab	76.38	a
	F	-	-	1.18	a	12.44	b	2.59	a	1.08	b	44.59	a
	M	-	-	17.2	a	43.78	ab	13.38	a	21.1	a	86.72	a
				n.s.		D		n.s.		T-D		n.s.	
S11	E	0.02	b	7.03	a	14.04	a	6.718	a	4.72	b	41.88	a
	F	0.05	b	3.17	a	14.69	a	3.278	b	3.54	b	43.17	a
	M	0.38	a	4.50	a	22.29	a	4.362	ab	26.5	a	38.05	a
				T-D		n.s.		D		T-D		n.s.	
S12	E	0.02	a	8.75	a	11.13	a	6.99	a	2.54	ab	49.06	a
	F	0.28	a	1.06	b	7.24	a	1.83	b	1.05	b	68.38	a
	M	0.49	a	4.82	ab	14.56	a	4.53	ab	6.99	a	52.44	a
				n.s.		T-D		n.s.		T-D		n.s.	

T: Tukey test    D: Duncan test    livello di significatività p<0.05    n.s : non significativo  
Le lettere differenti (a-b) indicano le differenze significative.

*Tab.4.12 Analisi della Varianza sui tessuti vegetali (One-factor ANOVA p<0.001) per ogni sito di campionamento (tessuti erbacei (E), fogliari (F) e dei muschi (M)) e significatività delle differenze mediante analisi dei valori medi stimati delle concentrazione di metalli pesanti (Tukey test p≤0.05 e Duncan test p≤0.05)*

I risultati dell'ANOVA sono riportati nella tabella precedente, dalla quale si evince che le differenze tra i diversi vegetali sono significative :

- per il Cd in quasi tutti i siti in cui è possibile fare l'analisi
- per il Cr nei siti S6,S7,S8 e S12

- per il Cu nei siti S1,S2,S5,S6,S8,S10
- per il Ni nei siti S6 e S12
- per il Pb nei siti S5,S6,S7,S8,S10,S11,S12
- per lo Zn nei siti S1,S2,S4,S5,S6,S8.

Molto più esplicativi ed interessanti a fini del presente studio sono il confronto dei risultati ottenuti per il suolo e per i diversi comparti vegetali.

Le correlazioni tra le concentrazioni ritrovate nel suolo superficiale, nei campioni erbacei e nei muschi sono altamente significative come illustrati in tabella 4.13 e 4.14.

Matrice di correlazione (Pearson) **erba- suolo**:

Variabili	Cd	Co	Cr	Cu	Ni	Pb	Zn
Cd	<b>1</b>						
Co	<b>0.88</b>						
Cr	<b>0.94</b>	<b>0.90</b>	<b>1</b>				
Cu	<b>0.73</b>	0.58	<b>0.73</b>	<b>1</b>			
Ni	<b>0.93</b>	<b>0.92</b>	<b>0.99</b>	<b>0.69</b>	<b>1</b>		
Pb	<b>0.68</b>	0.51	0.63	<b>0.84</b>	0.57	<b>1</b>	
Zn	<b>0.77</b>	0.60	<b>0.78</b>	<b>0.91</b>	<b>0.72</b>	<b>0.90</b>	<b>1</b>

Tab. 4.13 Valori significativi per  $p < 0.001$ ,  $p < 0.01$  e  $p < 0.05$ .

Matrice di correlazione (Pearson) **suolo- muschio**:

Variabili	Cd	Co	Cr	Cu	Ni	Pb	Zn
Cd	<b>1</b>						
Co	<b>0.68</b>	<b>1</b>					
Cr	<b>0.81</b>	<b>0.84</b>	<b>1</b>				
Cu	<b>0.69</b>	0.50	<b>0.75</b>	<b>1</b>			
Ni	<b>0.80</b>	<b>0.86</b>	<b>0.99</b>	<b>0.70</b>	<b>1</b>		
Pb	0.45		0.54	<b>0.83</b>	0.50	<b>1</b>	
Zn	<b>0.78</b>	0.62	<b>0.79</b>	<b>0.90</b>	<b>0.73</b>	<b>0.77</b>	<b>1</b>

Tab. 4.14 Valori significativi per  $p < 0.001$ ,  $p < 0.01$  e  $p < 0.05$ .

Queste correlazioni tra suoli e piante suggeriscono che i metalli pesanti ritrovati abbiano una origine comune associata alla deposizioni atmosferiche (Rossini Oliva *et al.*, 2007). Il calcolo del *Cf*, fattore di concentrazione (Chamberlain, 1983) di metalli pesanti nel cotico erboso, definito dal rapporto tra le concentrazioni misurate nelle piante e quelle misurate nel suolo (Tab. 4.15) mette

in luce che le concentrazioni rilevate nei tessuti vegetali non dipendano dall'assorbimento dei metalli dal suolo.

	Co	Cr	Cu	Ni	Pb	Zn
S1	0,147	0,370	0,443	0,321	0,188	0,607
S2	0,111	0,179	0,342	0,187	0,214	0,501
S3	0,152	0,097	0,298	0,104	0,185	0,346
S4	0,073	0,165	0,427	0,206	0,127	0,702
S5	0,244	0,287	0,520	0,441	0,119	0,467
S6	0,180	0,241	0,238	0,262	0,187	0,397
S7	0,000	0,100	0,355	0,173	0,042	0,567
S8	0,082	0,092	0,196	0,113	0,075	0,286
S9	0,119	0,061	0,243	0,112	0,059	0,370
S10	0,310	0,212	0,395	0,235	0,225	0,355
S11	0,088	0,108	0,332	0,135	0,086	0,381
S12	0,108	0,129	0,276	0,135	0,157	0,515

*Tab.4.15 Fattore di concentrazione (Cf) nei campioni erbacei.*

I valori calcolati sono infatti sempre <1 e seguono l'andamento tipico riportato in letteratura da diversi autori: Zn>Cu>Ni>Cr>Pb>Co.

Per alcuni siti è stato possibile calcolare anche il fattore di accumulo nel tempo delle concentrazioni di metalli pesanti rilevate nei muschi (Lf); i dati sono riportati in tabella 4.16. Seppure l'intervallo di tempo è molto limitato e quindi non estremamente significativo, è possibile osservare quali siano i maggiori apporti atmosferici di metalli pesanti nei diversi siti di monitoraggio. I valori di Lf più elevati si ritrovano per il Cd, questo dovrebbe indicare una origine prevalentemente antropica di questo elemento.

	Cd	Cr	Cu	Ni	Pb	Zn
S1	13					
S2						
S3		3,083	0,733	2,370	0,130	1,037
S4	12					
S5	25	5,393	1,458	5,818	4,941	0,462
S6	14					
S7	22					0,706
S8		0,474	0,286	0,481		0,302
S9		0,170	2,643	0,022		0,375
S10		0,545	0,222	0,182	0,400	0,673
S11	15	0,606	1,000	0,297	0,611	
S12		1,429		0,844		0,625

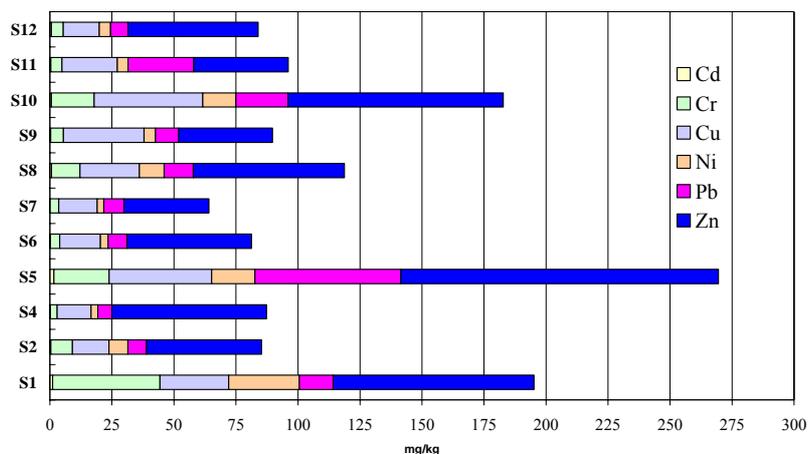
*Tab.4.16 Fattore di arricchimento (Lf) nei muschi.*

Per quanto riguarda il Cu i valori più elevati si ritrovano nel sito S9 e in S5. In S5 è più elevato anche Lf per Cr, Cd, Ni e Pb. Mentre lo Zn risulta più alto in S3 e S7.

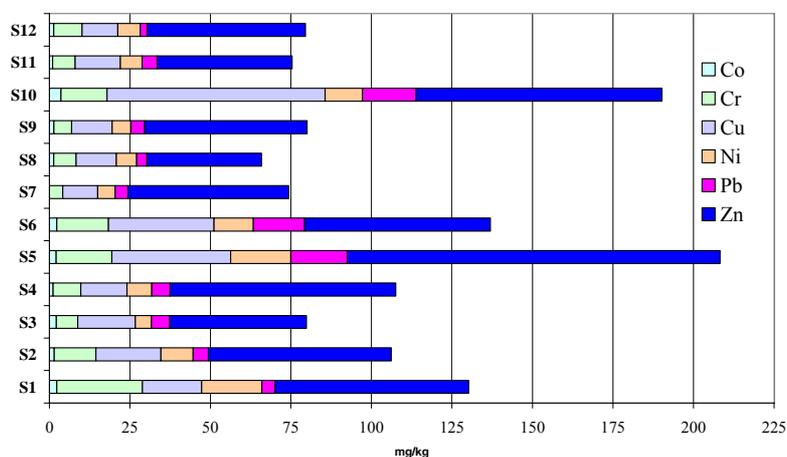
Se prendiamo in considerazione le somme medie cumulate degli EPT ritrovati nelle diverse matrici ambientali sito per sito, si ritrovano gli stessi picchi di valori nei medesimi siti. Si osserva, inoltre, la ricorrenza dei valori di concentrazione maggiori degli stessi elementi, con particolare riferimento a Cu, Zn e Pb nei medesimi siti nei diversi campioni analizzati (Figure 4.22, 4.23 e 4.24).

Come si può osservare i siti che presentano concentrazioni maggiori di EPT sono S5, S10 e S6. Il sito S1 presenta valori piuttosto elevati nei muschi rispetto a quelli ritrovati nel suolo e nelle erbe. Sicuramente questo implica che in tale area le deposizioni atmosferiche predominino rispetto al contenuto naturale di microelementi nel terreno; S1 è tra i siti più vicini all'inceneritore stesso, ma anche localizzato ad una cinquantina di metri dalla via S.Donato.

Valori medi cumulati di EPT nei campioni di muschio



Valori medi cumulati di EPT nei campioni erbacei



Valori medi cumulati di EPT nei campioni di epipedon

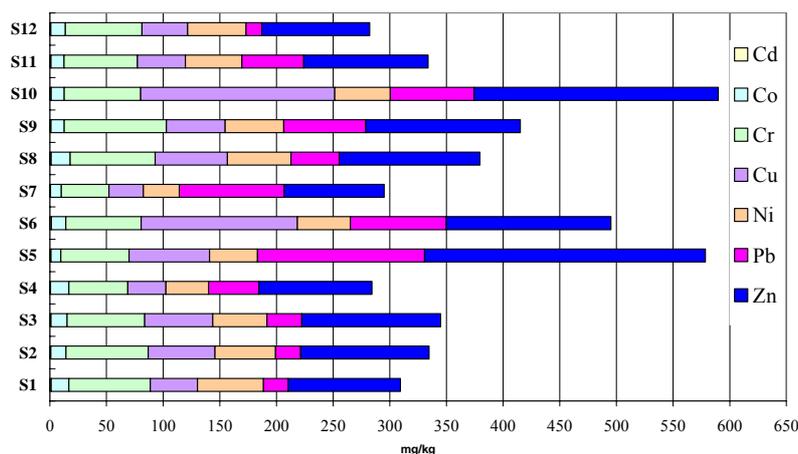


Fig. 4.22, 4.23 e 4.24 Valori medi cumulati di alcuni EPT per ogni sito nelle diverse matrici ambientali (muschio-erba-suolo).

Ulteriori informazioni provengono dall'analisi del particolato depositato dall'atmosfera sui vegetali durante le diverse campagne di monitoraggio (Fig. 4.25).

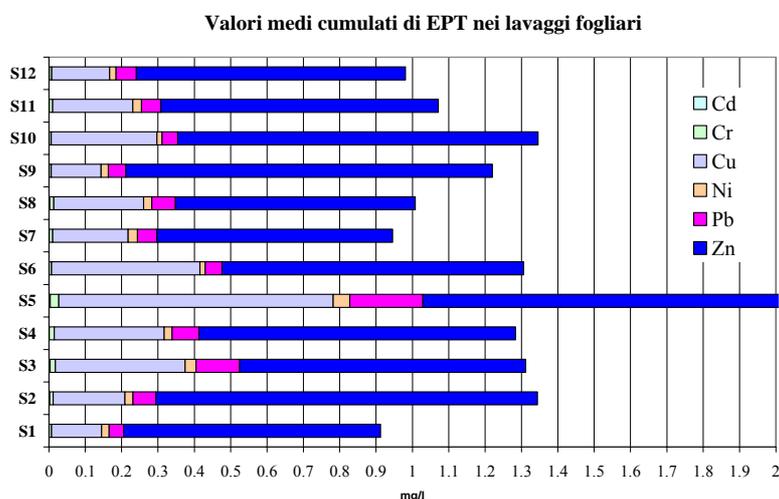


Fig. 4.25 Valori medi cumulati vidi alcuni EPT ritrovati nelle acque di lavaggio fogliare

Le concentrazioni di Cd aumentano in tutti i siti durante il periodo invernale avvalorando ulteriormente la tesi che le principali fonti di Cd siano presenti in atmosfera. Questo andamento legato al prelievo stagionale si può osservare anche per il Cr in quanto le concentrazioni più elevate si riscontrano nel periodo invernale. Valori elevati in tutte le stagioni vengono confermate per il sito S5 non solo per il Cr, ma per tutti i metalli pesanti indagati, anche se le punte più elevate sono presenti nel periodo invernale. Oltre allo spazio verde attorno alla zona artigianale, in cui la pressione di EPT è elevata in tutte le stagioni, anche i siti S6 e S10 mostrano concentrazioni significative nei periodi estivo, autunnale ed invernale; in quest'ultimo periodo il *background* dei metalli pesanti emessi da fonti diffuse e puntiformi presenti sul territorio viene incrementato dalle emissioni dovute al riscaldamento domestico. L'ANOVA non mette in evidenza differenze significative fra i diversi siti se non per il sito S5 applicando il test di Duncan per  $p < 0.05$ . I risultati ottenuti con i lavaggi fogliari sono in linea con quanto riscontrato da Arpa per quanto riguarda le emissioni atmosferiche. In particolare la percentuale dominante di metalli pesanti nel particolato atmosferico è rappresentata dallo Zn seguito da Mn, Cu Pb.

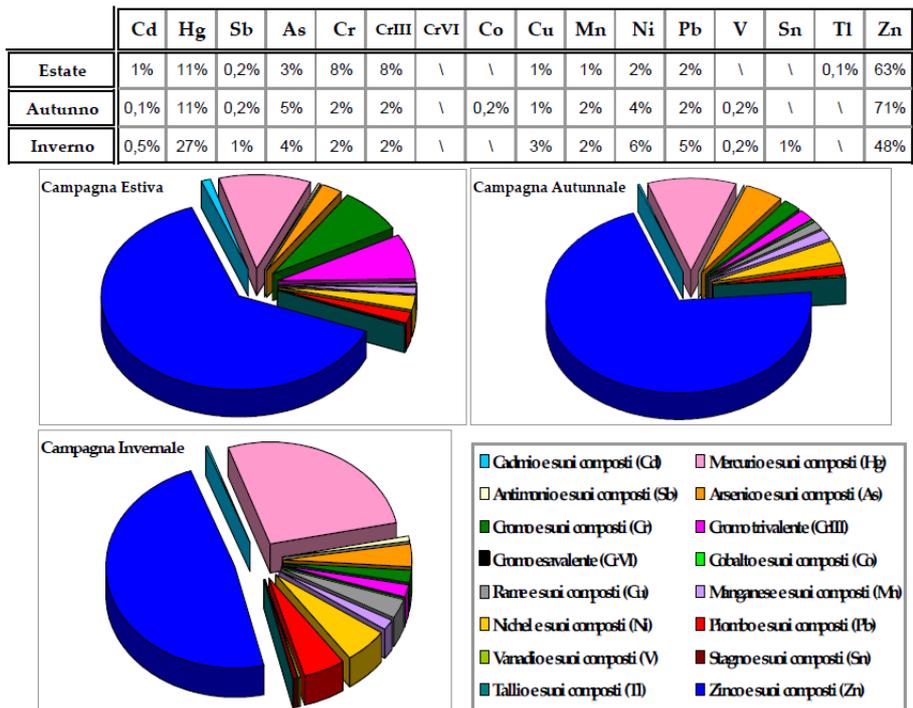


Fig. 45: Composizione percentuale dei metalli rilevati alle emissioni

Figura 4.26 Concentrazione percentuale dei metalli rilevati alle emissioni del Frullo- dati Arpa

Il confronto tra le concentrazioni di metalli pesanti e microelementi riscontrate nelle acque di *stem-flow* di laboratorio e i limiti legislativi previsti dalla tabella 4 del D.lgs. 152/2006 inerente alla qualità delle acque reflue che recapitano su suolo (Tab.2.5), mette in evidenza il superamento di tali limiti per quasi tutti i siti e in quasi tutti i periodi stagionali per Cu e Zn, oltre che per Al, Fe, Mn e Pb.

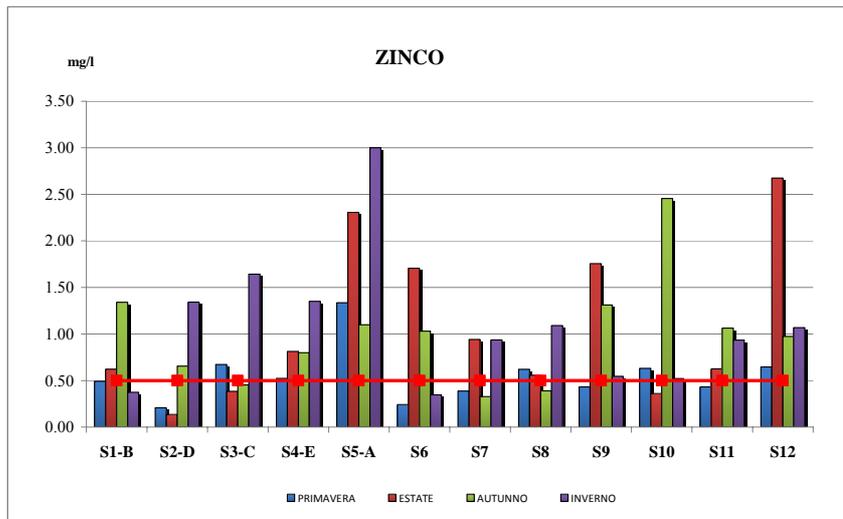


Fig. 4.27 Concentrazioni di Zn rilevate nelle diverse campagne di monitoraggio e limite legislativo

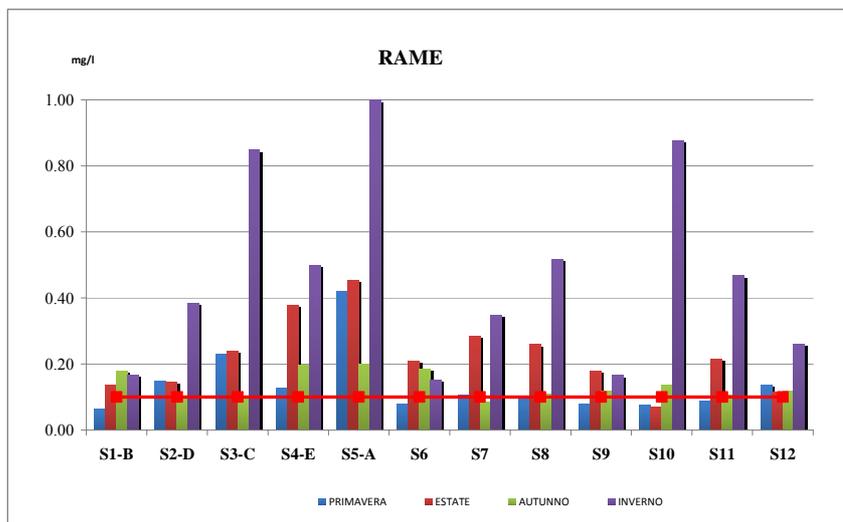


Fig.4.28 Concentrazioni di Cu rilevate nelle diverse campagne di monitoraggio e limite legislativo

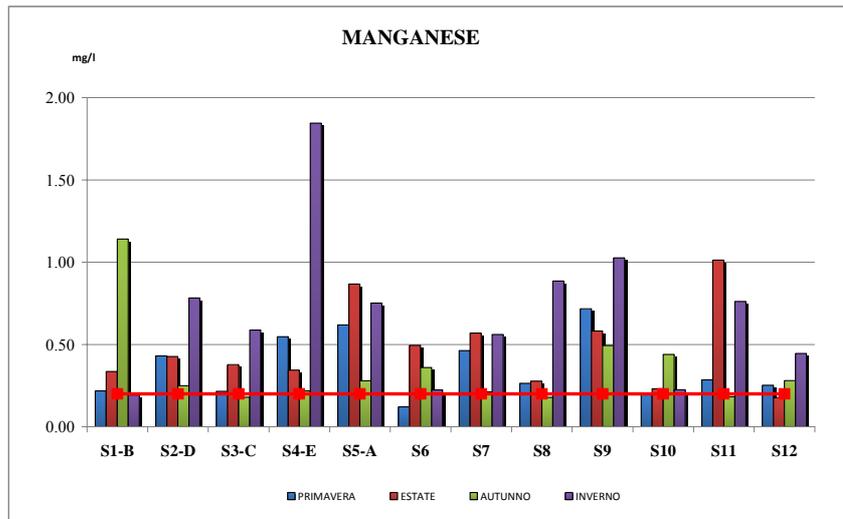


Fig. 4.29 Concentrazioni di Mn rilevate nelle diverse campagne di monitoraggio e limite legislativo

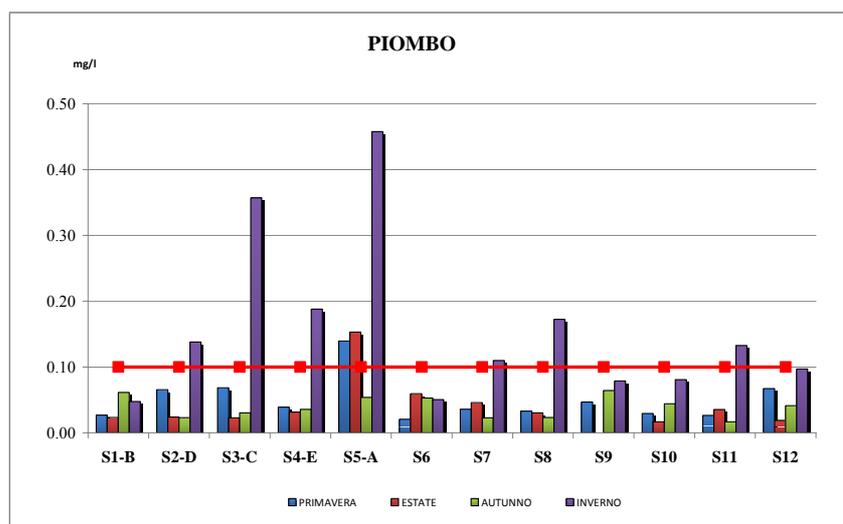


Fig. 4.23 Concentrazioni di Pb rilevate nelle diverse campagne di monitoraggio e limite legislativo

## 4.9 VALUTAZIONE DEL GRADO DI SENSIBILITÀ DEI SITI MONITORATI

I dati riportati nei paragrafi precedenti evidenziano il superamento delle soglie legislative o raccomandate dalla comunità scientifica per alcuni metalli pesanti e microelementi in alcuni siti nelle diverse matrici ambientali. Seppur si conoscono le caratteristiche di tossicità dei singoli metalli pesanti, sono ancora ignoti gli effetti della presenza simultanea di elementi potenzialmente tossici (EPT); la comunità scientifica internazionale ritiene che negli ecosistemi naturali, ma anche a livello di fisiologia umana, esistano delle forme di avvelenamento cronico causate dal progressivo accumulo di piccole dosi di diversi agenti tossici, ciascuna delle quali, da sola, non è in grado di provocare forme di avvelenamento acuto. Per questo motivo si è pensato di valutare il grado di sensibilità dei siti monitorati, rispetto al fenomeno dell'inquinamento da metalli pesanti, attraverso una matrice dei valori cumulativi di EPT.

Le matrici sono state create prendendo in considerazione i superamenti dei limiti legislativi (D. Lgs. 152/06) o proposti dalla bibliografia internazionale, ricavando per ciascun microelemento e per ciascun sito un *indice cumulativo di criticità* (IC) che tiene conto del “peso” da attribuire a ciascun evento nell'arco temporale previsto dal monitoraggio, applicando la formula elementare:

$$IC = 0,5.nA_{lf} + 1.nV_{mu} + 1.nV_{ce} + 1.nS_{ep}$$

dove (n) rappresenta la frequenza degli eventi in cui si sono manifestati superamenti dei limiti previsti dal D. Lgs. 152/06, relativamente ai microelementi presenti nelle acque di lavaggio fogliare, ( $A_{lf}$ ) e nei suoli ( $S_{ep}$ ) e dei valori critici secondo la “*Soil pollution by heavy metals, 1959- Council of Europe*” relativamente ai microelementi presenti nei cotici erbosi ( $V_{ce}$ ) e nei muschi ( $V_{mu}$ ) (Tab. 4.15). Come si può osservare si è attribuita meno importanza ai lavaggi fogliari, non tanto perché forniscano informazioni meno valide, ma perché la tecnica di campionamento adottata, su piante arboree naturali appartenenti a specie diverse, aumenta la variabilità del dato.

Dalla matrice di tabella 4.17 è possibile calcolare un *indice cumulativo di criticità di elementi potenzialmente tossici* ( $IC_{EPT} = \Sigma IC$ ) tenendo conto che il rischio sanitario è dovuto non solo agli elevati valori di un singolo elemento, ma anche alla contemporanea esposizione a più elementi.

Si evince come gli indici cumulativi di EPT raggiungano valori massimi nel sito S5 ( $IC_{ept} = 21,5$ ) ed elevati nei siti S10 ( $IC_{ept} = 14,5$ ) e S6 ( $IC_{ept} = 12,5$ ). Cu e Zn sono gli elementi maggiormente espressi che raggiungono valori di IC anche superiori a 3; altro elemento frequentemente rappresentato è il Cr. I siti S5 e S10 sono anche quelli che mostrano il numero più elevato di microelementi presenti in quantità rilevanti; oltre ai quattro già citati si vanno ad aggiungere Ni e Pb.

I siti S5, S6 e S10 sono pertanto quelli che presentano un grado di criticità decisamente più elevato rispetto agli altri, identificando una zona più vulnerabile del territorio posta a sud-est e a sud-ovest dell'inceneritore (Fig. 4.31), come già era emerso dalla discussione dei risultati delle diverse matrici ambientali.

Micro elementi	Indice cumulativo di criticità (IC)												
	S1	S2	S3	S4	S5	S6	S7	S8	S9	S10	S11	S12	
<b>Co</b>	1												
<b>Cr</b>					2	1	0,5			2			
<b>Cu</b>	2	1	1	1,5	4	4	0,5	0,5	1	4	0,5	1	
<b>Mn</b>	2	2	1	2	3	0,5	2	2	2	1,5	1,5	1,5	
<b>Ni</b>	2					2						1	
<b>Pb</b>					4	2	2				1		
<b>Sn</b>	2		2	2	2	2	3	2	2	2	2		
<b>V</b>							1						
<b>Zn</b>	1	1,5	0,5	1,5	4,5	2	1,5	1	2	3	1	1,5	
<b>Indice EPT</b>	<b>7</b>	<b>6,5</b>	<b>4,5</b>	<b>8</b>	<b>21,5</b>	<b>12,5</b>	<b>8</b>	<b>6</b>	<b>7</b>	<b>14,5</b>	<b>5</b>	<b>4</b>	

Tab. 4.17 Matrice dei valori cumulativi di criticità in ogni sito per singolo microelemento (IC) o per EPT ( $IC_{EPT}$ ) relativamente alle determinazioni eseguite su acque di lavaggio, vegetali e suoli nei diversi periodi stagionali.

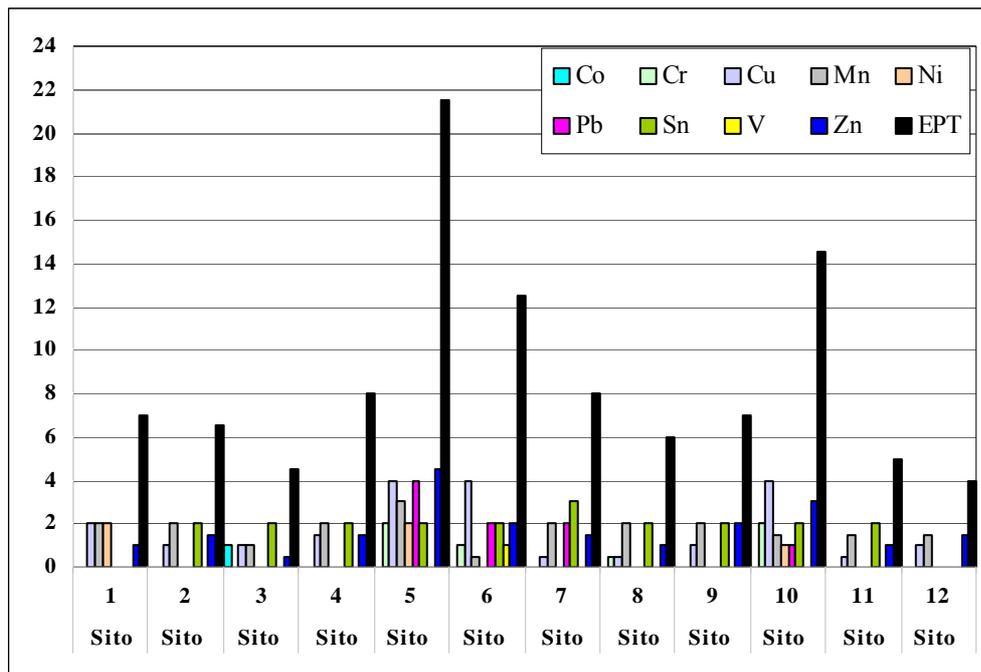


Fig. 4.31 – Distribuzione dei microelementi nei 12 siti in funzione degli indici cumulativi riferiti ad ogni singolo elemento ( $I_c$ ) e agli EPT ( $I_{ept}$ )

I valori di criticità più bassi si ritrovano in S12 e in S3, rispettivamente il sito più lontano e quello più vicino al termovalorizzatore. Si ritiene che essendo la maggior parte degli inquinanti monitorati associata alle particelle più fini aerodisperse queste tendano a non depositarsi nelle immediate vicinanze dell'inceneritore al contrario delle molecole più grosse come le diossine. Il sito S3 e il sito S4 hanno infatti mostrato un tenore in diossina nel suolo nell'intorno dei limiti consentiti dalla legge. Tutto ciò induce a programmare nel prossimo futuro un attento controllo mediante la predisposizione di una rete di monitoraggio permanente secondo le procedure sin qui seguite in modo tale da trasformare un monitoraggio a breve termine in uno studio a lungo termine per valutare realisticamente i livelli di sensibilità ambientale dovuta alla ritenzione e accumulo di metalli nel sistema suolo-pianta.

#### 4.10 CONCLUSIONI

Il monitoraggio ambientale effettuato mediante analisi integrata suolo-pianta su un'area a raggio circoscritto interessata da un inceneritore di rifiuti solidi urbani (termovalorizzatore), ha messo in evidenza la possibilità di discriminare il grado di contaminazione dovuto alla ricaduta di inquinanti aerodispersi attraverso la selezione di significativi elementi potenzialmente tossici (EPT).

La campionatura di cotico erboso, muschio, ed epipedon in ognuno dei 12 siti individuati, ripetuta in periodi stagionali diversi, ha evidenziato una stretta correlazione tra il contenuto di EPT nelle tre matrici; si osserva, inoltre, la ricorrenza dei valori di concentrazione maggiori degli stessi elementi, con particolare riferimento a Cu, Zn e Pb nei medesimi siti nei diversi campioni analizzati. Una ulteriore conferma viene dal confronto con i valori ottenuti dall'analisi delle acque di lavaggio degli apparati fogliari di conifere e latifoglie prelevati nei medesimi siti.

Il concomitante superamento dei livelli di criticità riscontrati in alcuni siti nelle componenti acqua di lavaggio – cotico erboso – muschio, pone in evidenza il maggior apporto in quei luoghi di elementi potenzialmente tossici prodotti dalle attività insediative e produttive; la concentrazione di tali elementi nei suoli degli stessi siti evidenzia il perdurare dell'effetto contaminante e la capacità accumulatrice dei terreni.

In particolare, nell'area in esame, si segnala un ripetuto superamento dei limiti di legge per quanto concerne Cu, Ni, Pb e Zn nel sito S5, posto all'interno di un'area artigianale-industriale situata a 2,7 Km Sud dal termovalorizzatore; nel sito S6, posto in prossimità di una strada statale ad elevato flusso veicolare e a circa 2,6 Km Ovest di distanza dal termovalorizzatore; nel sito S10, posto in area rurale ad una distanza di circa 1,6 Km Est del termovalorizzatore.

Seppure le concentrazioni maggiori si ritrovano in tre aree poste lungo l'asse dei venti prevalenti Nord/Ovest-Sud/Est, non siamo in grado di imputare questo aumento di inquinanti alle sole emissioni dell'inceneritore. Ciò non toglie la necessità di mantenere monitorate nel tempo queste aree, come già previsto dal progetto *Moniter* (monitoraggio degli inceneritori del territorio dell'Emilia

Romagna), di cui il Centro Sperimentale per lo Studio e l'Analisi del Suolo fa parte. Ciò che si auspica è un ampliamento della ricerca ai terreni agricoli e alle rispettive coltivazioni, per valutare effettivamente quali siano i rischi di entrata di questi inquinanti all'interno della catena alimentare.



## CAPITOLO 5

### CONSIDERAZIONI FINALI

Gli obiettivi prestabiliti dalla ricerca sono stati ampiamente assolti.

In primo luogo è stato possibile rispondere agli enti pubblici che hanno commissionato e finanziato le attività di monitoraggio in merito alla contaminazione dei terreni da metalli pesanti, secondo quanto richiesto dalla normativa vigente (D.Lgs. 152/06). Per quanto riguarda il “Progetto per il monitoraggio e valutazione delle concentrazioni in metalli pesanti e micro elementi sul sistema suolo - pianta in aree urbane adibite a verde pubblico dell’Emilia – Romagna”, illustrato nel Capitolo 3, il monitoraggio ambientale integrato si è rivelato una scelta interessante, poiché l’analisi di più matrici ambientali ha fornito un quadro completo del livello di degrado dei parchi, mettendo in evidenza le diverse problematiche legate alle tre città.

E’ stata infatti valutata l’insorgenza di una diminuzione della qualità dell’ecosistema parco urbano causata dalla ricaduta di metalli pesanti aerotrasportati, diversa a seconda della realtà territoriale indagata ma in generale associata con la vicinanza a strade molto trafficate. Le concentrazioni di inquinanti non sono particolarmente elevate, ma in alcuni casi (Bo-M2, FE-M1) sono superati i limiti di legge previsti per il suolo ad uso residenziale e ricreativo, con particolare riferimento a Piombo e Zinco. L’analisi integrata suolo-pianta e l’analisi dei lavaggi fogliari hanno inoltre permesso da un lato di avvalorare le informazioni ricavate con l’analisi dei suoli, dall’altra di identificare meglio gli ecosistemi più a rischio. La correlazione altamente significativa, tra le concentrazioni di metalli pesanti ritrovate nei tessuti di muschio e di erba, e quelle rilevate nelle acque di lavaggio fogliare evidenzia come questi indicatori diano risultati simili, indicando Cu, Pb e Zn, come gli elementi più frequentemente depositati dall’atmosfera nel sistema suolo-pianta. I parchi che maggiormente risentono della ricaduta di inquinanti al suolo sono quelli inseriti all’interno del tessuto urbano principale. Si osserva un maggiore accumulo di inquinanti nel

terreno, nei muschi e anche i lavaggi fogliari evidenziano picchi di concentrazione variabili stagionalmente ma sempre presenti nei medesimi areali (Bo-M2, FE-M1).

Nell'ambito del "Monitoraggio relativo al contenuto in metalli pesanti e microelementi nel sistema suolo-pianta delle aree circostanti l'impianto di termovalorizzazione e di incenerimento del Frullo (Granarolo dell'Emilia - BO)" si è cercato di valutare se, in un intorno di circa 3 km di distanza dal termovalorizzatore, fosse in atto un aumento dell'inquinamento da metalli pesanti imputabile alle emissioni prodotte dall'inceneritore stesso. La campionatura di suolo, cotico erboso, muschio, foglie di piante arboree ed il particolato su di esse depositatosi in ognuno dei 12 siti individuati, ripetuta in periodi stagionali diversi, ha evidenziato una stretta correlazione tra il contenuto di elementi potenzialmente tossici (EPT) nelle diverse matrici. E' stata riscontrata la ricorrenza dei valori di concentrazione maggiori degli stessi elementi, con particolare riferimento a Cu, Zn e Pb nei medesimi siti nei diversi campioni analizzati. Il concomitante superamento dei livelli di criticità riscontrati in alcuni siti nelle componenti acqua di lavaggio – cotico erboso – muschio, pone in evidenza il maggior apporto in quei luoghi di elementi potenzialmente tossici prodotti dalle attività insediative e produttive; la concentrazione di tali elementi nei suoli degli stessi siti evidenzia il perdurare dell'effetto contaminante e la capacità accumulatrice dei terreni.

In particolare, nell'area in esame, si segnala un ripetuto superamento dei limiti di legge per quanto concerne Cu, Ni, Pb e Zn nel sito S5, posto all'interno di un'area artigianale-industriale; nel sito S6, posto in prossimità di una strada statale ad elevato flusso veicolare; nel sito S10, posto in area rurale.

Seppure le concentrazioni maggiori si ritrovano in tre aree poste lungo l'asse dei venti prevalenti Nord/Ovest-Sud/Est, non siamo in grado di imputare questo aumento di inquinanti alle sole emissioni dell'inceneritore.

In secondo luogo è stato possibile valutare il grado di efficienza del metodo di monitoraggio adottato che affianca al campionamento e all'analisi pedologica l'utilizzo di bioindicatori indigeni, quali il muschio, il cotico erboso, le foglie di piante arboree e il materiale pulverulento depositatosi su di esse, nella

valutazione qualitativa e, quando possibile quantitativa, dell'entità degli apporti di metalli pesanti al suolo imputabili al *fall-out* atmosferico. Il campionamento integrato suolo-pianta ha permesso inoltre di calcolare un indice cumulativo di criticità (Ic) per alcuni EPT nelle diverse aree di indagine. Questo permette di valutare non solo gli effetti della presenza di un singolo inquinante, ma gli effetti della presenza simultanea di diversi EPT nell'ecosistema. Si ritiene infatti che l'esposizione al singolo tossico possa essere potenziata, anche in larga misura, dall'esposizione di più elementi contemporaneamente.

Il limite principale individuato nella presente ricerca è rappresentato dal tempo di monitoraggio, a nostro avviso troppo breve. È nota infatti una variabilità stagionale, legata soprattutto alle variazioni climatiche di umidità e temperatura, che influenza la disponibilità dei metalli nel suolo; ma anche la concentrazione di metalli pesanti nei tessuti delle foglie e delle erbe varia in funzione dello stato vegetativo della pianta stessa. Seppure questi fenomeni siano stati considerati nello studio, e si sia cercato di limitare queste variazioni ripetendo stagionalmente i campionamenti, si ritiene che un monitoraggio prolungato nel tempo possa fornire risultati migliori, soprattutto dal punto di vista di una analisi quantitativa.



## BIBLIOGRAFIA

ACETO M., ABOLLINO O., CONCA R., MALANDRINO M., MENTASTI E. AND SARZANINI C., 2003. The use of mosses as environmental metal pollution indicators. *Chemosphere*, 50: 333-342.

ADAMO, P., GIORDANO, S., VINGIANI, S., CASTALDO COBIANCHI, R., VIOLANTE, P., 2003. Trace elements accumulation by moss and lichen exposed in bags in the city of Naples (Italy). *Environ. Poll.*, 122:91-98.

ADRIANO D.C ,1992. *Biogeochemistry of Trace Metals* - Lewis Publisher

ALLOWAY B.J ,1990/1995. *Heavy metals in soil* – Blackie and Halsted Press

AGAZZI A. & PIROLA C., 2000."Fundamentals, methods and future trends of environmental microwave sample preparation". *Micro chemical Jou.* 67: 337-341.

AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION (APHA), 1998. *Standard methods for the examination of water and wastewater*. Washington, DC.

AMOROSI A. CENTINEO M.C., DINELLI E. LUCCHINI F. E TETEO F. 2002: Geochemical and mineralogical variations as indicators of provenance changes in Late Quaternary deposits of SE Po Plain. *Sedimentary Geology*, 151, 273-292.

AMOROSI A. & SAMMARTINO I. 2005., Geologically-oriented geochemical maps: a new frontier for geochemical mapping? *GeoActa* 4, 1-12.

AMOROSI A. & SAMMARTINO I., 2007. Influence of sediment provenance on background values of potentially toxic metals from near-surface sediments of Po coastal plain (Italy). *International Journal of Earth Sciences*

ANGELONE M.; BINI C.; CORADOSSI N.; VASELLI O., 1993, Pedochemical evolution and trace elements availability to plants in ophiolitic soils. *Rivista SCIENCE OF THE TOTAL ENVIRONMENT, SCI. TOT. ENVIR.*, volume 129, pp. 291-309. (ISSN 0048-9697)

BAKER A.J.M., 1981. Accumulators and excluders: strategies in the response of plants to heavy metals, *J. Plant Nutr.* 3 643–654.

BARGAGLI, R., 1998. *Trace Elements in Terrestrial Plants. An Ecophysiological Approach to Biomonitoring and Biorecovery*. Ed. Springer, Berlin.

BARGAGLI R., 1998 - Mosses as passive and active biomonitors of trace elements. In: Trace elements in terrestrial plants: an ecophysiological approach to biomonitoring and biorecovery 207-236.

BARGAGLI, R., MONACI, F., BORGHINI, F., BRAVI, F., AGNORELLI, C., 2002. Mosses and lichens as biomonitors of trace metals. A comparison study on Hypnum cupressiforme and Parmelia caperata in a former mining district in Italy. Environmental Pollution 116, 279e287.

BECCALONI E., R.M. CENCI, D. DABERGAMI, L. MUSMECI, E. STACUL E G. ZIEMACKI, 2004. Contaminanti di inorganici di recente introduzione in suoli urbani: i parchi della città di Roma. Bollettino della Società Italiana della Scienza del Suolo, 53: 483-488.

BIANCHINI G., LAVIANO R., LOVO S., VACCARO C., 2002 Chemical–mineralogical characterization of clay sediments around Ferrara (Italy): a tool for an environmental analysis Applied Clay Science 21 165– 176 Elsevier.

BIASOLI M. GREMAN H., KRALJ T., MADRID, F., DIAZ-BARRIENTOS E., AJMONE MARSAN F., 2006. Potentially Toxic Elements contamination in urban soils: a comparison of three European cities – J. Environ. Qual. 36: 70-79

BINI C., DALL’AGLIO M., FERRETTI O, AND GRAGNANI R., 1998 Background levels of microelements in soil of Italy. Environ. Geochem. Health, 10, 35.

BINI C.; ZILOCCHI L., 2001. Fate of trace elements in the pedosphere: Venetian territory, Italy, convegno water-rock interaction 10, volume 2, pp. 1047-1050

BONANNI P, BUFFONI, DAFFINÀ, SILLI, CIRILLO, 2006. Sensibilità del territorio italiano alle deposizioni atmosferiche di cadmio e piombo. APAT.

BUSZEWSKI B., A. JASTRZĘBSKA, T. KOWALKOWSKI, A. GÓRNA-BINKUL, 2000. Monitoring of Selected Heavy Metals Uptake by Plants and Soils in the Area of Toruń, Poland Polish Journal of Environmental Studies Vol. 9, No. 6 (2000), 511-515

CARLOSENA A., J.M. ANDRADE, D. PRADA, 1998 Searching for heavy metals grouping roadside soils as a function of motorized traffic influence . Talanta 47: 753–767 Elsevier.

CARPI A., WEINSTEIN L.H. & DITZ D.W., 1994. “Bioaccumulation of mercury by sphagnum moss near a municipal solid waste incinerator”. Air and Waste 44:669-672.

Carta Geologica di Pianura della Regione Emilia-Romagna in scala 1:250.000, 1999. Regione Emilia-Romagna. Bologna.

CENCI, R. M., 1999. Agenzia Nazionale per la Protezione dell'Ambiente. Biomonitoraggio della qualità dell'aria sul territorio nazionale. Serie Atti 2/1999. 241-263 Cenci, R. M., Leva, F. (2001). Contratto Parona (PV) n. 17034-2000-11 T1 ISP IT. Studio di monitoraggio ambientale dell'area del comune di parona (PV). Primo Rapporto, 74 pp.

CENCI et al., 2001. Valutazione della ricaduta di elementi in traccia nella Provincia di Gorizia mediante l'utilizzo di suoli e muschi. Inquinamento Tecnologie Ambiente Uomo, N. 33 Dicembre 2001, pp. 44-51.

CENCI R.M., DABERGAMI D., GHERARDI M., PARACCHINI , VIANELLO G., 2003. Rateo di deposizione e origine delle ricadute di elementi in tracce nell'Appennino tosco - emiliano valutate su muschi e orizzonti pedologici di superficie. Bollettino Società Italiana della Scienza del Suolo (SISS), vol. 52, pp. 233 - 244 [ISSN 0390-4865] .

CENCI R.M., LODIGIANI G., BENEDETTI A., BEONE G.M., BOURAOUI F., BRANGI A., BRENNI S., CARLON C., CASALE M., FILIPPI N., GAULIO W., MUSMECI L., POMPILI L., PRIVITERA M., PUGLISI M., SENA F., UMLAUF G., 2006. Il suolo della Provincia di Pavia. Valutazione della concentrazione di composti organici e inorganici persistenti attraverso lo sviluppo di una rete di monitoraggio del suolo. EUR 22132 IT, ISBN 10-92-894-8619-8.

CENCI, R. M., F. LEVA, M. BIANCHI, 2006 “Provincia di Varese e CCR di Ispra:flussi di ricaduta di metalli pesanti valutati mediante muschi e suoli” – Commissione Europea.

CHAMBERLAIN A.C., 1983. Fallout of lead and uptake by crops, Atmos. Environ.17 (1983) 693–706.

CHOJNACKA K., A. CHOJNACKI, H. GORECKA, H. GORECKI, 2005. Bioavailability of heavy metals from polluted soils to plants. Science of the Total Environment 337- 175– 182

COLBOURN P., THORNTON I., 1978. Lead Pollution In Agricultural Soils - European Journal Of Soil Science 29 (4), 513–526.

DE MIGUEL E., M. JIM'ENEZ DE GRADO, J.F. LLAMAS, A. MART'IN-DORADO,L.F. MAZADIEGO, 1998. The overlooked contribution of compost application to the trace element load in the urban soil of Madrid\_Spain. - The Science of the Total Environment 215\_1998. pp 113 – 122 Elsevier.

DE VIVO B., 1995. Elementi e metodi di geochimica ambientale. Liguori Editore

DE VRIES WC, J., MURANYI A, ALLOWAY B, GROENENBERG BJ, 2005. Assessment of relationships between total and reactive concentrations of cadmium, copper, lead and zinc in Hungarian and Slovakian soils. *Ekologia (Bratisl)*, 24, 152-169.

DINELLI E, LOMBINI A., 1996. Metal distributions in plants growing on copper mine spoils in Northern Apennines, Italy: the evaluation of seasonal variations. *Appl Geochem* 1996;11:375– 85.

DINELLI E., LUCCHINI F., 1998. Element dispersion patterns in the Reno river valley (Northern Italy) by means of stream sediment geochemistry. *Mineral. Petrogr. Acta* XLI, pp. 145–162.

DUZGOREN-AYDIN N.S, WONG C.S.C., AYDIN A., SONG Z., YOU M., LI X.D., 2006. Heavy metal contamination and distribution in the urban environment of guanzhou, SE China – *Environmental Geochemistry and Health* 28:375-391

EMEP, 2009 Heavy Metals: Transboundary Pollution of the Environment - Status Report 2/2009

ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY, 2007- Electronic Code of Federal Regulations, Title 40 - Chapter I - Part 136 Appendix C to Part 136 -- Inductively Coupled Plasma -- Atomic Emission Spectrometric Method for Trace Element Analysis of Water and Wastes Method 2007.

EUROPEAN ENVIRONMENTAL AGENCY, 1995. Soil pollution by heavy metals. Europe's environment, the Dobbris assessment. Luxembourg: Office des Publications, p. 676.

FACCHINELLI A., SACCHI E., MALLIN L., 2001. Multivariate statistical and Gis-based approach to identify heavy metal sources in soils – *Environmental Pollution* 114:313-324

FAIRBROTHER A., R.WENSTEL, K. SAPPINGTON, W. WOOD , 2007. Framework for Metals Risk Assessment .*Ecotoxicology and Environmental Safety* 68 (2007) 145–227

FATOKI,O.S., 2003. Lead, cadmium and zinc accumulation on soil and vegetation along some selected major roads of Eastern Cape. *Int. J. Environ. Stud.* 60, 2:199-204.

FERNÁNDEZ A.J., M. TERNERO, F.J. BARRAGÁN, J.C. JIMÉNEZ, 2000. An approach to characterization of sources of urban airborne particles through heavy metal speciation, *Chemosphere* 2123–136.

FERNÁNDEZ ESPINOSA A.J., M. TERNERO RODRÍGUEZ, 2004. Study of traffic pollution by metals in Seville (Spain) by physical and chemical speciation methods, *Anal. Bioanal. Chem.* 379 684–699.

FIGUEIRA, R., SÉRGIO, C., SOUSA, A.J., 2002. Distribution of trace metals in moss biomonitors and assessment of contamination sources in Portugal. *Environ. Poll.* 118:153-163.

FOLKESON I., 1979 Interspecie calibration of heavy metal concentrations in nine mosses and lichens: applicability to deposition measurements. *Water Air Soil Pollution* 11, 245.

FUCHS W.A. AND ROSE A.W., 1974 The geochemical behaviour of platinum and palladium in weathering cycle in the Stillwater complex, Montana. *Econ Geol.* 69, 332.

GALLINI L., 2000. Comportamento chimico e mobilità d'alcuni metalli pesanti in un'area circostante una fonderia. Tesi di Dottorato. Università di Torino.

GHERARDI M., LORITO S. F. PONTALTI, G. VIANELLO, L. VITTORI ANTISARI, 2009 Bioindicators use for evaluation of heavy metal concentrations in urban parks. *Acta Horticulture*, (in press)

GIORDANO, S., ADAMO, P., SORBO, S., VINGIANI, S., 2005. Atmospheric trace metal pollution in the Naples urban area based on results from moss and lichen bags. *Environ. Pollution* 136:431-442.

GOLDSCHMIDT, V.M., 1923. *Geochemische Verteilungsgesetze der Elemente*, 8 voll., 1923-38

GREENWOOD N. N. E A. EARNSHAW, 1985; *Chemistry of the Elements*; Pergamon Press.

GUPTA SK., M.K. VOLLMER, R. KREBS, 1996. The importance of mobile, mobilisable and pseudo total heavy metal fractions in soil for three-level risk assessment and risk management *The Science of the Total Environment* 178 11-20.

HAMILTON EI., 1995. State of the art of trace element determinations in plant matrices: determination of the chemical elements in plant matrices, an overview. *Sci Total Environ* ;176:3 – 14.

HARMSSEN J., 2007. *Measuring Bioavailability: From a Scientific Approach to Standard Methods*. Published in *J. Environ. Qual.* 36:1420–1428.

HEITLAND P., 2001. Water analysis using the SPECTRO CIROS CCD ICP-OES Spectrometer, SPECTRO ICP - Report, 17: 1-6.

HOUBA V. J. G., E. J. M. TEMMINGHOFF, G. A. GAIKHORST, AND W. VAN VARK, 2000. Soil Analysis Procedures Using 0.01 M Calcium Chloride as Extraction Reagent. *Commun. Soil Sci. Plantanal.*, 31(9&10), 1299-1396

HOUBA V.J.G., TH.M. LEXMOND, I. NOVOZAMSKY, J.J. VAN DER LEE, 1996. State of the art and future developments in soil analysis for bioavailability assessment *ELSEVIER The Science of the Total Environment* 178 (1996) 21-28

HUND-RINKE K., W. KORDEL, 2003. Underlying issues in bioaccessibility and bioavailability: experimental methods. *Ecotoxicology and Environmental Safety* 56 (2003) 52–62.

IMPERATO, M., ADAMO, P., NAIMO, D., ARIENZO, M., STANZIONE, D., VIOLANTE, P., 2003. Spatial distribution of heavy metals in urban soils of Naples city (Italy). *Environmental Pollution* 124,247e256.

ISTITUTO SUPERIORE DI SANITÀ, 2003. [Online] Determinazione di elementi inorganici di interesse tossicologico in matrici ambientali, biologiche e alimentari. *Rapporti ISTISAN* 03/45.

ISO19528, 2005. Soil quality - Guidance on the determination of background values. *ISO/TC 190/SC 7- 19258*.

ISO17402, 2008. Soil quality - Requirements and guidance for the selection and application of method for the assesment of bioavailability of contaminants in soils and soils materials.

ISTVAN PAIS J.BENTON JONES, JR., 2000. *The handbook of trace elements*. St. Lucie Press

JACOBS L.W., SYERS J.K. & KEENEY D.R., 1970. *Proc. Soil Sc. Soc. Am*, 34:750.

JANSSEN, C.R., DE SCHAMPHELAERE, K., HEIJERICK, D., MUYSSSEN, B., LOCK, K., BOSSUYT, B., VANGHELUWE, M., VAN SPRANG, P., 2000. Uncertainties of the environmental risk assessment of metals. *Hum. Ecol. Risk Assess.* 6, 1003–1018.

JENKIS D.A., 1987. Trace elements in saxicolous lichens, in *Pollutant Transport and Fate in ecosystems*, Coughtrey P.J., Martin M.H. and Unsworth M.H. Eds Blackwell Sci., Oxford, , 249

KABATA PENDIAS A., 2000. *Trace elements in soils and plants*. Third edition. CRC Press, Boca Raton, FL

KABATA PENDIAS A. AND PENDIAS H., 1984. Trace elements in soils and plants. CRC Press, Boca Raton, FL

KABATA-PENDIAS A. PENDISA K., 2001. Trace elements in soils and plants. 3<sup>rd</sup> edition. CRC Press, Ann. Arbor, 365.

KOBER B., WESSELS, BOLLHÖFER, MANGINI, 1999. Pb isotopes in sediments of Lake Constance, Central Europe constrain the heavy metal pathways and the pollution history of the catchment, the lake and the regional atmosphere -*Geochimica et Cosmochimica Acta* Volume 63, Issue 9, 1293-1303

LEITA L., MUHLBACHOVA G., MONDINI C., MARCHIOL L., DE NOBILI M., 1996. Bioavailability and effects of heavy metals in soil microbial biomass survival during lab. Incubation. *Biology and Fertility of Soils* 19:103-108.

LEITA L., DE NOBILI M., MUHLBACHOVA G., MONDINI C., MARCHIOL L., ZERBI G., 1996. Soil microbial biomass as a marker of heavy metal contamination and bioavailability. In *Moder Agriculture and the environment* /Rossen et al., ED). Kluwer Acad. Press.

LEVI-MINZI, R. RIFFALDI, 1978 - Ricerche preliminari sul contenuto in metalli pesanti dei fanghi di depurazione. *Agric. Ital.*, 107, 169-178.

LI, X.D., POON, C., LIU, P.S., 2001. Heavy metal contamination of urban soils and street dusts in Hong Kong. *Applied Geochemistry* 16, 1361–1368.

LINDSAY W.L., NORWELL W.A., 1969. Development of a DTPA micronutrients soil test. *Agronomy abstract* 69:87.

LINDSAY, W.L.; NORVELL, W.A. , 1978. Development of a DTPA Soil Test for Zinc, Iron, Manganese and Copper. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 1978, 42, 421–428.

LIPHADZI M.S., M.B. KIRKHAM, 2006. Availability and plant uptake of heavy metals in EDTA-assisted phytoremediation of soil and composted biosolids. *South African Journal of Botany* 72 391–397.

LIUNG K. Et.al., 2007. Bioaccessibility of metal in urban playground soils. *Env. Sci. and Health*, 42 1241-1250

LONATI G., M. GIUGLIANO, S. CERNUSCHI, 2006. The role of traffic emissions from weekends' and weekdays' fine PM data in Milan, *Atmos. Environ.* 40 5998–6011.

MADRID L., ENCARNACION DIAZ-BARRIENTOS, F.MADRID, 2002. Distribution of heavy metal contents of urban soils in parks of Seville - Chemosphere 49 pp 1301-1308 Elsevier.

MANTA D., M. ANGELONE, A. BELLANCA, R. NERI, M. SPROVIERI, 2002. Heavy metals in urban soils: a case study from the city of Palermo (Sicily), Italy, Sci. Total Environ. 300 229–243.

MIPAF , Ministero delle Politiche Agricole e Forestali , 2001. Ministero delle Politiche Agricole e Forestali. "Metodi di analisi chimica dei suoli". Collana di metodi analitici per l'agricoltura". Edizioni Franco Angeli, Milano.

MIRSAL I.A., 2008. Soil Pollution –Origin, Monitoring and Remediation. Second edition. Springer

MONTEMURRO N., PALMA A., PIPINO V., TRAMUTOLI M. LACERTOSA G. , 2001 Contenuto e distribuzione di metalli pesanti nei suoli agrari nell'area industriale di Melfi. Bollettino SiSS Volume 50, 2001 pgg 93-101.

MORAL, RAUL, ROBERT J. GILKES, AND JOAQUIN MORENO-CASELLES, 2002. Acomparison of extractants for heavy metals in contaminated soils from Spain. communications in Soil Science and Plant Analysis. vol. 33, nos. 15–18, pp. 2781–2791.

MORSELLI L, CECCHINI M., GRANDI E., IANNUCCILLI A., BARILLI L., OLIVIERI P., 1998. Heavy metals determination in dry deposition comparison between an urban and a natural site. Ann. Chim., 89:739-746.

MORSELLI L., BRUSORI B., M. CECCHINI, P.OLIVIERI, FRANCAVIGLIA R., GATALETA L., AROMOLO R., BENEDETTI A., 2001. La strategia dei carichi critici nello studio della vulnerabilità del territorio. Bollettino SiSS Volume 50, pg.359-368.

MORSELLI L, L., OLIVIERI P., BRUSORI B., PASSARINI F. , 2003. Soluble and insoluble fractions of heavy metals in wet and dry atmospheric depositions in Bologna, Italy. Environmental Pollution 124 457–469

MORSELLI L., BRUSORI B., PASSARINI F., BERNARDI E., FRANCAVIGLIA R., GATALETA L., MARCHIONNI M., AROMOLO R., BENEDETTI A., OLIVIERI P., 2004. Heavy metals monitoring at a Mediterranean natural eco system of Central Italy. Trends in different environmental matrixes. Environment International, 30, 173-181 Elsevier.

MURRAY , K. LINDER, P.W., 1984. Fulvic acids: structure and metal binding-Journal of soil science, 34 217-222

MURRAY F., J.D. WHITELEY, 2003. Anthropogenic platinum group element (Pt, Pd and Rh) concentrations in road dusts and roadside soils from Perth, Western Australia *The Science of the Total Environment* 317 (2003) 121–135.

NOVOZAMSKY, I., T.M. LEXMOND, AND V.J.G. HOUBA. 1993. A single extraction procedure of soil for evaluation of uptake of some heavy metals by plants. *Int. J. Environ. Anal. Chem.* 51:47-58.

NRIAGU J.O., J.M. PACYNA, 1988. Quantitative assessment of worldwide contamination of air, water and soils by trace metals, *Nature* 333 134–139.

PACYNA, J.M., 1987. Atmospheric emission of arsenic, cadmium, lead and mercury from high temperature processes in power generation and industry. *Scope* Vol. 31 Wiley New York.

PAQUIN P. R., et.al., 2002. The biotic ligand model: a historical overview. *Comparative Biochemistry and Physiology Part C* 133 (2002) 3–35 Elsevier Science Inc.

PEIJNENBURG, W., POSTHUMA, L., EIJSACKERS, H., ALLEN, H., 1997. A conceptual framework for implementation of bioavailability of metals for environmental management purposes. *Ecotoxicol. Environ. Saf.* 37, 163–172.

PEIJNENBURG, W.J.G.M., BAERSELMAN, R., DE GROOT, A.C., JAGER, T., POSTHUMA, L., VAN VEEN, R.P.M., 1999. Relating environmental availability to bioavailability: soil-type dependent metal accumulation in the oligochaete *Eisenia Andrei*. *Ecotoxicol. Environ. Saf.* 44, 294–310.

PEIJNENBURG, W.J.G.M., T. Jager, 2003. Monitoring approaches to assess bioaccessibility and bioavailability of metals: Matrix issues. *Ecotoxicology and Environmental Safety* 56 - 63–77

PETRUZZELLI G., 2008. Meccanismi di biodisponibilità nel suolo. Istituto Superiore di Sanità.

QUEVAUVILLER Ph, 1998. Operationally-defined extraction procedures for soil and sediment analysis. Part 3: New CRMs for trace-element extractable contents. *Trends in analytical chemistry*, vol. 21, no. 11, 2002

RER –SGSS -Servizio Geologico Sismico e dei Suoli - <http://gias.regione.emilia-romagna.it> and <http://www.regione.emilia-romagna.it/wcm/geologia/canali/geologia/>

RER, 2004 Regione Emilia-Romagna “Rapporto sullo stato dell’ambiente”.

REUTER & ROBINSON, 1997. *Plant analysis-an interpretation manual*.

RIFFARDI R. AND LEVI-MINZI R. 1989 - Il controllo degli inquinanti in agricoltura. Gli inquinanti organici. *Chimica del suolo*, Patron Editore.

- RIFFARDI R. et.al.,2005 Controllo dell'inquinamento da agenti inorganici in Fondamenti di Chimica del Suolo, Sequi P. Patron Editore
- ROSS SHEILA M., 1994. Toxic metals in soil-plant systems. J. Wiley&Sons
- ROSSINI OLIVA S., M.D. MINGORANCE, 2004. Study of the impact of industrial emission on the vegetation grown around Huelva (South of Spain) city, J. Atmos. Chem. 49 291–302.
- ROSSINI OLIVA S., M.D. MINGORANCE, 2006. Assessment of airborne heavy metal pollution by aboveground plant parts, Chemosphere 65177–182
- ROSSINI OLIVA S. AND A.J. FERNÁNDEZ ESPINOSA , 2007. Monitoring of heavy metals in topsoils, atmospheric particles and plant leaves to identify possible contamination sources - Microchemical Journal, Volume 86, Issue 1, June 2007, Pages 131-139.
- SALOMONS, W., AND U. FORSTNER. 1984. Metals in the hydrocycle.. Sci. Total Environ. 181:187–200. Springer-Verlag, Berlin.
- SAMMARTINO I., 2004. Heavy-metal anomalies and bioavailability from soils of southeastern Po Plain. GeoActa 3, 35-42.
- SCHAFFER J., H. PUCHELT PLATINUM, 1998. Group-Metals (PGM) emitted from automobile catalytic converters and their distribution in roadside soils , Journal of Geochemical Exploration 64 307–314 Elsevier
- SCHÄFER J. *ET AL.*, 1998 “Uptake of traffic-related heavy metals and platinum group elements (PGE) by plants”. The Sc. Total Environment 215 (1998): 59-67.
- SHACKLETTE H.T, AND BOERNGEN J.G., 1984 Element concentrations in soils and other superficial materials of the conterminous United States, U.S. eol. Surv. Prof Pap. 1270, 105.
- SHEPPARD, M.I., AND M. STENPHENSON. 1995. Critical evaluation of selective extraction methods for soils and sediments. P. 69-100. *In* R. Prost (ed.) 3<sup>rd</sup> Int. Conf. on the Biogeochemistry of trace elements: Contaminated soils, Paris, France 15-19 may 1995. INRA editions, Versailles, France.
- SHEPPARD, S.C. 1992. Summary of phytotoxic levels of soil arsenic. Water Air Soil Pollut., 64, 539-550.
- SEQUI P.,1989 Chimica del Suolo, Patron Editore

SEQUI P., VIANELLO G., CIAVATTA C., 1991. An Italian approach to the determinations of areas vulnerable to pollution. International Soil Reference and Information Centre – ISRIC, Wageningen.

SMITH I.C. AND CARSON B.L. , 1977. Trace metals in the environment, Vol 2 Ann Arbor Scientific Publications, Ann Arbor MI, 469

SMITH S.R, 2009. A critical review of the bioavailability and impacts of heavy metals in municipal solid waste composts compared to sewage sludge. *Environment International* 35 142–156

TAM, N.F.Y., LIU, W.K., WANG, M.H., WONG, Y.S. ,1987. Heavy metal pollution in road site urban parks and gardens in Hong Kong. *Sci. Tot. Environ.* 59:325-328.

TANI F.H. & BARRINGTON S., 2005. “Zinc and copper uptake by plants under two transpiration rates. Part I. Wheat (*Triticum aestivum* L.). *Environmental Pollution* 138,3:538-547.

THOMAS W., 1979. Monitoring organic and inorganic trace substances by epiphytic mosses-aregional pattern of air pollution, In *Trace Subs. Environ. Health* Vol 13 Hemphill, D.D. Ed. University of Missouri Columbia Mo, 1979, 93.

THORNTON I., 1983. *Applied Environmental Geochemistry*. Academic Press.

VAN DE KAMP P.C., LEAKE B.E. ,1995: Petrology and geochemistry of siliciclastic rocks of mixed feldspathic and ophiolitic provenance in the Northern Apennines, Italy. *Chemical Geology*, 122, pp. 1-20.

VAN GESTEL C. A.M., 2008. Physico-chemical and biological parameters determine metal bioavailability in soils. *Science of the total Environment* 406, 385–395

VIOQUE-FERNANDEZ, A., ALVES DE ALMEIDA, E., LOPEZ-BAREA, J. 2009. Assessment of Donana National Park contamination in *Procambarus clarkii*: Integration of conventional biomarkers and proteomic approaches. *Sci. tot. environ.* 407:1784-1797.

VITTORI ANTISARI, L, GHERARDI, M., LORITO, S. PONTALTI, F., VIANELLO, G. 2009. Heavy metals in the soil-plant system: monitoring urban and extra-urban parks in the Emilia Romagna Region (Italy). *Agrochimica*, Vol. LIII, 3:1-12.

WEI S. & ZHOU Q., 2005. “Identification of weed plants excluding the uptake of heavy metals”. *Environment International* 31,6:829-834.

YLMAZ S. & ZENGIN M., 2004. "Monitoring environmental pollution in Erzurum by chemical analysis of Scots pine (*Pinus sylvestris* L.) needles". *Environment International* 29:1041-1067.

ZAMBONI N., LORITO S., GHERARDI M., F. VERONESI, G. VIANELLO, L. VITTORI ANTISARI, 2006 Distribuzione di metalli pesanti e microelementi nel sistema suolo-pianta in un ambiente interessato da termovalorizzatore. *Boll.Siss* 2006-187-196

ZAMPELLA M., 2005. Distribuzione e biodisponibilità di metalli in traccia in suoli e sedimenti della valle del torrente solofrana (Italia meridionale) Tesi di Dottorato in Valutazione e mitigazione del rischio ambientale. Università degli Studi di Napoli Federico II.

ZEREINI, F., WISEMAN, C., PUTTMANN. ,2007 Changes in Palladium, Platinum, and Rhodium Concentrations, and Their Spatial Distribution in Soils Along a Major Highway in Germany from 1994 to 2004. *Environ. Sci. Technol.*, 41, 451-456

ZIMMERMANN, F., LUX, H., MAENHAUT, W., MATSCHULLAT, J., PLESSOW, K., REUTER, F., WIENHAUS, O. 2003. A review of air pollution and atmospheric deposition dynamics in southern Saxony, Germany, Central Europe. *Atm. Environ.* 37:671-691.

#### **Siti web consultati (attivi al 2010)**

<http://dataservice.eea.europa.eu/atlas/viewdata/viewpub.asp?id=2594>

<http://www.inchem.org/>

<http://www.usgs.gov/>

<http://eur-lex.europa.eu/LexUriServ/LexUriServ.do?uri=COM:2002:0179>

<http://www.regione.emilia-romagna.it/wcm/geologia/index.htm>

<http://www.isprambiente.it/site/it-IT/>

<http://www.feafrollo.it/>

<http://www.arpa.emr.it/>

<http://www.emep.int/>