

# PROVINCIA DI VARESE E C.C.R. DI ISPRA: FLUSSI DI RICADUTA DI METALLI PESANTI VALUTATI MEDIANTE MUSCHI E SUOLI

R.M. Cenci\*, F. Leva\*, M. Bianchi\*\*

*\*Commissione Europea, Centro Comune di Ricerca, Istituto dell'Ambiente e della Sostenibilità,  
I-21020 Ispra (VA)*

*\*\*ECOCONSULT, Via G. Marconi 15, I-21026 Gavirate (VA)*



## MISSION

*The mission of the Institute for Environment and Sustainability is to provide scientific and technical support to EU policies for the protection of the environment contributing to a sustainable development in Europe. IES works in close partnership with the other Directorates General of the European Commission and the European Environment Agency. The main end user of our research is DG Environment; substantial support is also provided to other DGs (e.g.: DG Development, DG Energy and Transport, DG Agriculture, DG Enterprise, DG Information Society)*

## LEGAL NOTICE

Neither the European Commission nor any person acting on behalf of the Commission is responsible for the use which might be made of the following information

A great deal of additional information on the European Union is available on the Internet. It can be accessed through the Europa server (<http://europa.eu.int>)

Luxembourg: Office for Official Publication of the European Communities  
© European Communities, 2006  
Reproduction is authorised provided the source is acknowledged  
Printed in Italy

Corrispondenza a:

Prof. R. M. Cenci  
Commissione Europea, Centro Comune di Ricerca di Ispra  
Istituto dell'Ambiente e della Sostenibilità, Unità Suolo e Rifiuti  
Via E. Fermi 1 - T.P. 460 - I-21020 Ispra (VA)  
Tel: 0332-789771 Fax: 0332-785601  
E-mail: [roberto.cenci@jrc.it](mailto:roberto.cenci@jrc.it)

# INDICE

<b>CAPITOLO 1- INTRODUZIONE</b> .....	7
1.1 - MONITORAGGIO AMBIENTALE .....	7
1.1.1 - I SUOLI .....	8
1.2 - IL BIOMONITORAGGIO .....	8
1.2.1 – BIOINDICAZIONE.....	9
1.2.2 – BIOACCUMULO .....	9
1.2.3 - LE BRIOFITE .....	10
MORFOLOGIA .....	10
ECOLOGIA.....	11
MUSCHI, CENNI STORICI .....	11
CARATTERISTICHE INTRINSECHE DEI MUSCHI.....	12
LOCALIZZAZIONE DEI METALLI NELLE BRIOFITE .....	14
TOSSICITÀ E TOLLERANZA .....	14
HYPNUM CUPRESSIFORME .....	14
1.3 - SCOPO DELLA RICERCA.....	15
1.4 - DESCRIZIONE DELLE AREE INDAGATE .....	16
1.4.1 - PROVINCIA DI VARESE.....	16
MORFOLOGIA .....	16
ATTIVITÀ ECONOMICHE.....	17
1.4.2 - SITO DI ISPRA .....	18
1.4.3 - RILEVAMENTI METEOCLIMATICI .....	18
PIOGGIA (DIC. 97- LUG. 98).....	19
VENTO .....	19
<b>CAPITOLO 2 - MATERIALI E METODI</b> .....	20
2.1 - LOCALIZZAZIONE DELLE STAZIONI, CAMPIONAMENTO E TRATTAMENTO.....	20
2.2 -FATTORE DI EFFICIENZA (F. E.).....	24
2.3 - VALUTAZIONE INTRA-AREA DELLA CONCENTRAZIONE DEGLI ELEMENTI DA INDAGARE E CV%. .....	25
2.4 - RATEO DI DEPOSIZIONE .....	26
2.5 - PERDITA IN ACQUA DEI MUSCHI .....	27
2.6 - RIPRODUCIBILITÀ ANALITICA.....	28
2.7 – INTERCALIBRAZIONE .....	30

<b>CAPITOLO 3 - RISULTATI E DISCUSSIONE</b> .....	33
3.1 – NO <sub>2</sub> .....	33
3.2 - SUOLI RACCOLTI NEL SITO DI ISPRA (C.C.R.).....	34
3.3 – MUSCHI SITO DI ISPRA.....	35
3.3.1 – CADMIO.....	36
3.3.2 - CROMO E NICHEL.....	38
3.3.3 - RAME, MERCURIO E ZINCO.....	41
3.3.4 – PIOMBO.....	45
3.3.5 – FERRO.....	47
3.3.6 – VANADIO.....	47
3.4 – MUSCHI PROVINCIA DI VARESE.....	49
3.4.1 - CADMIO E ZINCO.....	51
3.4.2 – NICHEL.....	52
3.4.3 - RAME, CROMO E PIOMBO.....	53
3.4.4 – MERCURIO.....	56
3.5 - RATEO DI DEPOSIZIONE.....	59
<b>CAPITOLO 4 – CONCLUSIONI</b> .....	61
<b>BIBLIOGRAFIA</b> .....	63
<b>APPENDICE</b> .....	69

# RIASSUNTO

*L'impiego massiccio di combustibili fossili per la produzione di energia, i contaminanti emessi dalle industrie, dalle pratiche agricole, dai centri urbani, dagli impianti di riscaldamento, dai termodistruttori, dai veicoli a motore ecc. vanno a sommarsi a quanto "naturalmente" viene introdotto nell'ambiente e sono causa di sempre più pesanti ripercussioni sui comparti dell'ecosistema quali Aria, Acqua, Suolo e Biota.*

*Agli inquinanti gassosi  $SO_2$ ,  $CO$ ,  $CO_2$ ,  $O_3$  e  $NO_x$ , vanno aggiunte altre sostanze di origine antropogenica in forma solida, liquida e gassosa, tra queste occorre considerare i metalli pesanti ad alto rischio per la salute dell'uomo.*

*Una stima precisa del grado di inquinamento antropico e/o naturale risulta estremamente difficile, in quanto variabile per origine, spazio e tempo.*

*In questa ricerca la ricostruzione della distribuzione nel tempo e nello spazio delle ricadute al suolo di elementi in traccia quali: Cd, Cr, Cu, Fe, Hg, Ni, Pb, V e Zn è stata valutata utilizzando muschio indigeno e trapiantato appartenente alla specie *Hypnum cupressiforme* (Hedw.). Sono stati altresì indagati i suoli superficiali e la concentrazione di  $NO_2$  per il solo Sito di Ispra.*

*Le aree oggetto di studio sono state il sito di Ispra (1,66 km<sup>2</sup>) e la Provincia di Varese (1199 km<sup>2</sup>).*

*Nell'area della Provincia di Varese e del Sito di Ispra la raccolta dei 3 cm apicali di muschio indigeno ha permesso di ricostruire le deposizioni avvenute in un periodo di 4 anni, mentre, sempre nel Sito di Ispra, le ricadute al suolo nell'arco di un anno sono state valutate mediante la tecnica del trapianto dei muschi.*

*I valori di concentrazione degli elementi indagati nei suoli del Sito di Ispra non destano alcuna preoccupazione essendo tali valori inferiori ai limiti tabellari regionali e nazionali. Per quanto riguarda la concentrazione di  $NO_2$  essa è risultata inferiore ai valori tabellari che dovrebbero entrare in vigore nel 2010 in Europa.*

*Per i muschi, nell'area della Provincia di Varese, le concentrazioni di Cr, Cu e Pb sono risultate di poco superiori al valore medio italiano, mentre si riscontrano valori elevati per gli elementi Zn, Ni e Cd; tali concentrazioni sono da imputare alle molteplici attività svolte sul territorio e anche derivanti, in parte, da aree esterne. L'elemento Hg evidenzia una distribuzione omogenea su tutta l'area, fatta eccezione per la stazione situata nel comune di Venegono che registra un valore pari a 0,27 mg kg<sup>-1</sup>.*

*Complessivamente i risultati ottenuti si pongono tra i valori medio-alti di aree italiane e nord europee a causa dell'elevato tasso di industrializzazione presente nelle aree indagate.*

*Le concentrazioni medie, riscontrate nei muschi trapiantati raccolti nel Sito di Ispra, come era logico attendersi, sono risultate inferiori ai valori ottenuti con i muschi indigeni; questi ultimi mostrano elevate concentrazioni di Pb in quelle aree ad intenso traffico veicolare: il valore massimo riscontrato è risultato pari a 68 mg kg<sup>-1</sup>.*

*Cr e Ni, elementi litofili con il Fe ed altri ancora, evidenziano una costanza nell'andamento della concentrazione; una eccezione viene dal campionamento di luglio dove si notano elevate concentrazioni (rispettivamente 6,8 e 18,5 mg kg<sup>-1</sup>) dovute presumibilmente all' "effetto suolo" provocato dalle abbondanti piogge avvenute nei periodi precedenti il campionamento.*

*Dai valori di concentrazione (mg kg<sup>-1</sup>) riscontrati nei muschi, per gli elementi indagati, si è potuto stimare il rateo di deposizione (g elemento ha<sup>-2</sup> anno<sup>-1</sup>). Per alcuni elementi i valori evidenziano un elevato grado di antropizzazione.*

*L'accuratezza e la precisione del dato analitico sono state validate mediante uno studio di intercalibrazione condotto in collaborazione con il Centro di Ricerca di Saclay (Parigi).*

*Tutte le procedure di raccolta, posizionamento e trattamento dei muschi e dei suoli sono state eseguite seguendo le norme A.N.P.A. (Agenzia Nazionale per la Protezione dell' Ambiente) al fine di poter raffrontare, con altre esperienze, i risultati ottenuti.*

*Si può concludere affermando che l'utilizzo dei muschi ha permesso di identificare e quantificare le deposizioni al suolo, nel tempo e nello spazio, con un dispendio economico ridotto.*

# **ABSTRACT**

# Capitolo 1

## INTRODUZIONE

### 1.1 - MONITORAGGIO AMBIENTALE

Il monitoraggio dell'inquinamento atmosferico viene comunemente effettuato impiegando apparecchiature a volte complesse e sofisticate, le centraline elettroniche di rilevamento.

L'utilizzo di questi strumenti presenta un considerevole vantaggio in quanto fornisce, in tempo reale e con risultati alquanto precisi, l'andamento della concentrazione degli inquinanti.

I limiti presentati da questo sistema di monitoraggio sono essenzialmente due e non trascurabili: innanzitutto si tratta di un rilevamento di tipo puntiforme (informazioni limitate a ridotte superfici); inoltre il costo e la gestione di queste centraline è molto alto e quindi non consente il controllo di vaste aree. Si potrebbe aggiungere l'ingombro e l'inquinamento visivo che esse offrono.

Si rende necessario considerare la dispersione, il trasporto e le ricadute degli elementi su vaste aree, utilizzando nuovi strumenti adatti per il controllo dell'inquinamento atmosferico al fine di valutare le immissioni di inquinanti nell'ambiente.

L'analisi dei suoli è tuttora prioritaria ma non è un metodo sufficiente per determinare con sicurezza il grado di contaminazione di una vasta area (Cenci e Dapiaggi, 1998); questa analisi dovrebbe comunque venire effettuata per valutare l'eventuale "effetto suolo"; tale effetto permettere una migliore interpretazione dei valori ottenuti utilizzando i bioindicatori vegetali discriminando

l'origine delle ricadute tra antropica e crostale-terrigena.

Informazioni dettagliate, complete e ricostruzioni sul grado di inquinamento atmosferico presente e passato si possono ottenere mediante tecniche di monitoraggio della qualità dell'aria che utilizzano indicatori biologici.

Per questi scopi vengono impiegate popolazioni vegetali in quanto molto adatte a valutare gli inquinanti aeriformi. Le piante, se raffrontate con organismi animali, evidenziano un rendimento di gran lunga superiore, essendo il rapporto superficie/volume di un organismo vegetale molto elevato (Scaramagli *et al.*, 1993). Tra tutti i vegetali i muschi sono sicuramente i più adatti e i più utilizzati.

### **1.1.1 - I suoli**

Il suolo è un comparto in continua evoluzione, poichè viene profondamente influenzato dalle condizioni del clima, dal tipo di rilievo, dalla vegetazione e dalle attività dell'uomo. Per "suolo" si intende quella coltre superficiale che, dopo un lungo periodo di anni, si è trasformata in strati differenziati detti orizzonti (Stralher, 1984).

Un suolo è costituito da particelle minerali e organiche; il materiale minerale deriva dall'alterazione delle rocce da parte degli agenti atmosferici, producendo frammenti di diverse dimensioni. La sostanza organica, invece, è costituita da organismi animali e vegetali e dai loro prodotti di trasformazione.

Il profilo tipico dei suoli delle nostre latitudini, nella concezione più generale, è rappresentato da quattro orizzonti. Gli orizzonti più superficiali, A e B, rappresentano il suolo in senso stretto; sono quelli più ricchi di sostanza organica nei quali si svolge la maggior parte dei processi biologici; l'orizzonte C è situato in profondità e corrisponde alla roccia madre alterata; l'orizzonte D è il substrato roccioso. Negli orizzonti A e B si possono differenziare dei suborizzonti determinati da agenti o fattori pedogenetici (il clima, il tipo di roccia madre, il tipo di rilievo, la durata della pedogenesi e le attività biologiche.) che intervengono nello sviluppo di un suolo.

Il limite fondamentale dell'indagine attraverso i suoli è che i risultati sono condizionati dalla composizione geologica delle rocce e potrebbero essere erroneamente interpretati. Così, alte concentrazioni di un elemento potrebbero essere attribuite a contaminazione di origine antropica, mentre potrebbero dipendere dalla natura geochemica del territorio.

La sola analisi dei suoli non è quindi un metodo sufficiente per determinare con sicurezza il grado di contaminazione di un'area, andrebbe abbinato con l'utilizzo di un bioindicatore, quale ad esempio i muschi, per ottenere un quadro conoscitivo più completo.

## **1.2 - IL BIOMONITORAGGIO**

Informazioni più dettagliate e complete sugli effetti dell'inquinamento atmosferico si possono ottenere attraverso le analisi chimico-fisiche dirette dell'aria affiancate da tests biologici.

In anni recenti i ricercatori, in particolare quelli nordeuropei, hanno considerato dei metodi che rendessero possibile valutare la deposizione dei metalli pesanti e registrarne il loro accumulo nei sistemi biologici, per ottenere una corretta informazione su larga scala e a costi contenuti.

Si è così introdotto il concetto di "biomonitoraggio", cioè il monitoraggio dell'inquinamento effettuato mediante organismi viventi. Il controllo si basa sul principio che una sostanza tossica è nociva agli organismi viventi, i quali sono in grado di indicarne la presenza e, in prima approssimazione, la quantità nell'ambiente.

In generale, ogni organismo vivente possiede una risposta ai diversi fattori ecologici, sia naturali



che antropici, e poichè l'inquinamento atmosferico determina delle variazioni nell'ambiente interessato, queste si riflettono sugli organismi viventi (Manning e Feder, 1980).

Gli organismi biologici pertanto possono essere impiegati nel monitoraggio dell'inquinamento atmosferico sia come bioindicatori che come bioaccumulatori.

### **1.2.1 – Bioindicazione**

Questa tecnica utilizza la sensibilità dei vegetali ai contaminanti atmosferici e permette di ottenere informazioni sulla situazione ambientale di vaste aree; inoltre consente ai cittadini di rendersi conto in prima persona degli effetti subiti dagli indicatori in certe situazioni di inquinamento in quanto si basa su una analisi visiva (metodo indiretto). Nelle specie più sensibili agli inquinanti i sintomi principali presi in considerazione sono:

- Modificazioni morfologiche;
- Variazioni della vitalità (modificazioni fisiologiche);
- Danni genetici.

Un buon bioindicatore dovrebbe inoltre possedere le seguenti caratteristiche:

- Sensibilità nota a determinate sostanze inquinanti;
- Ampia distribuzione nell'area indagata;
- Scarsa mobilità;
- Lungo ciclo vitale;
- Uniformità genetica nella zona sottoposta ad indagine.

È interessante ricordare che una delle prime osservazioni sulla qualità dell'aria è stata compiuta nel 1866 grazie a studi su popolazioni di licheni. La loro scomparsa in alcune aree è indice di una contaminazione dell'atmosfera da parte di un certo numero di inquinanti, in particolare anidride solforosa (SO<sub>2</sub>). Per questo fenomeno è stato coniato il termine di “deserto lichenico”, termine prevalentemente utilizzato per le città, che a causa delle elevate immissioni nell'ambiente di anidride solforosa, dovute alla combustione di combustibili fossili utilizzati per il traffico veicolare e al riscaldamento domestico, hanno provocato la scomparsa dei licheni. Tale fenomeno è in via di risoluzione a seguito della preventiva desolforazione dei combustibili fossili.

Altri indicatori comunemente utilizzati dai ricercatori sono le foglie di tabacco, foglie di leccio, foglie di lattuga, il trifoglio, i tulipani, i gladioli e altri vegetali.

### **1.2.2 - Bioaccumulo**

Nel caso del bioaccumulo viene sfruttato il principio opposto a quello della bioindicazione, vengono cioè ricercate quelle specie maggiormente resistenti all'inquinamento atmosferico, in grado di accumulare per lungo tempo notevoli quantità di contaminanti, quali i metalli pesanti, i composti organici, radionuclidi e altri composti. Questa tecnica prevede la valutazione chimica della concentrazione dei composti/elementi ricercati (metodo diretto).

Un organismo quindi è adatto ad essere utilizzato come bioaccumulatore se presenta determinate caratteristiche, in particolare:

- Alta tolleranza per gli inquinanti indagati; punto essenziale per evidenziare le punte massime di inquinamento: in quanto un organismo non in grado di sopravvivere ad alte concentrazioni di un inquinante, non è adatto al ruolo di bioaccumulatore;
- Capacità di accumulare le sostanze esaminate possibilmente in correlazione lineare tra la concentrazione dei contaminanti nell'ambiente e quella nell'organismo;
- Ampia distribuzione nell'area indagata;
- Limitata o scarsa capacità di assorbire sostanze dal substrato.

Tra gli organismi utilizzati come bioaccumulatori si possono ricordare i licheni, aghi di pino, foglie di quercia, tiglio, leccio, tarassaco, lolio, altri vegetali ed in particolare le briofite, di cui fanno parte i muschi.

### **1.2.3 - Le briofite**

Le briofite sono organismi eucarioti, autotrofi, a vita prevalentemente terrestre, tassonomicamente suddivise in Musci ed Hepaticae.

Tutte presentano la caratteristica di formare un embrione (tanto primitivo che da alcuni non è riconosciuto come tale) e di possedere alternanza di generazioni antitetiche ed eteromorfe, con prevalenza del gametofito (generazione aploide) sullo sporofito (generazione diploide), mai autonomo poichè dipende dal gametofito per il nutrimento.

Le briofite sono le più semplici piante fotosintetizzanti capaci di vivere stabilmente sulla terraferma.

La loro emersione dall'acqua, nonostante il pericolo dell'eccessiva perdita di quest'ultima attraverso la superficie della pianta, ad opera del processo di traspirazione, offre due vantaggi:

- avere un rapido ricambio di CO<sub>2</sub> dall'ambiente;
- assorbire la luce non più filtrata dall'acqua ed impoverita dei raggi che sono preferenzialmente assorbiti dai pigmenti fotosintetici.

La conquista dell'ambiente terrestre ha implicato alcune modifiche nel loro processo di riproduzione. Per quanto riguarda la riproduzione sessuale, le briofite sono ancora simili alle alghe, in quanto producono gameti maschili mobili per la presenza di flagelli; perchè possa avvenire la fecondazione è necessaria la presenza di acqua o rugiada, affinchè i gameti maschili possano raggiungere quelli femminili. Lo spostamento dei gameti, dipendente dall'acqua, può avvenire sulla terraferma solo a distanze limitate.

Per quanto riguarda la riproduzione per sporogonia, invece, le briofite presentano caratteri da piante terrestri; in quanto producono meiospore che vengono trasportate dal vento, prive di flagelli e delimitate da pareti rigide che le proteggono dalla perdita d'acqua.

### **Morfologia**

Quando la meiospora germina, dà origine a un sottile filamento detto protonema, su cui spuntano delle gemme che danno origine al gametofito; esso, giunto a maturità sessuale, differenzia i gameti.

Generalmente nei muschi il gametofito è costituito da una porzione allungata, detta fusticino, da cui si dipartono delle appendici laterali appiattite, le foglioline, e da una parte basale costituita da cellule ialine, prive di cloroplasti, i rizoidi, con funzione di ancoraggio al substrato.

Il fusticino può raggiungere lunghezze di alcuni decimetri, può essere semplice o ramificato. Di frequente numerosi gametofiti sono riuniti in un gran numero a formare un “cuscinetto” che ricopre estese superfici di terreno nei boschi.

Lo sporofito è completamente differente. Innanzitutto vive sempre attaccato al gametofito, dal quale riceve le sostanze nutritive. In generale, esso è costituito da un piede, che affonda nella parte superiore del fusticino; e si prolunga nella seta, che è una porzione filamentosa priva di appendici laterali e che termina alla sommità con una capsula, nella quale sono contenute le meiospore. A maturità raggiunta, la capsula si apre liberando le spore, che vengono disperse dal vento.

## **Ecologia**

Le briofite sono organismi fotosintetizzanti che vivono in ambiente subaereo e, solo in pochi casi, in acqua dolce. Sono ampiamente distribuite in una grande varietà di habitat, in parte sul terreno, sui sassi e sulle rocce, sulle foglie, sui tronchi e sui rami degli alberi.

I muschi non posseggono nè tessuti di conduzione legnosi nè tessuti di sostegno lignificati, di conseguenza l'assorbimento dell'acqua avviene attraverso tutta la loro superficie.

Le briofite in disidratazione non muoiono, ma entrano in quiescenza e, se nuovamente bagnate, ritornano a svolgere le loro funzioni vitali.

I muschi sono molto importanti dal punto di vista ecologico, in quanto possiedono delle esigenze limitate, cosicchè possono insediarsi in ambienti da colonizzare, dove la maggior parte degli organismi non è in grado di sopravvivere.

La presenza di muschi sul terreno costituisce un fattore di primaria importanza nell'assorbimento dell'acqua piovana, con il duplice risultato di ridurre o eliminare il pericolo del ruscellamento, e di cedere progressivamente l'acqua trattenuta al terreno (Gerola, 1988).

## **Muschi, cenni storici**

L'uso di organismi vegetali come indicatori di inquinamento (bioindicatori) si sovrappone, oggi, con sempre maggior forza alle tradizionali tecniche di monitoraggio. I vantaggi risiedono soprattutto nella capacità di questi organismi di fungere da “integratori di dati” e nei bassi costi delle metodiche utilizzate.

Tra gli organismi vegetali i muschi appaiono molto indicati e utilizzati per il monitoraggio delle ricadute al suolo. Alla fine degli anni '60, scienziati svedesi utilizzarono i muschi per valutare l'inquinamento da contaminanti persistenti inorganici in Scandinavia (Rühling e Tyler, 1970). Dopo di allora, l'uso di tali organismi per scopi di monitoraggio ambientale si è sistematicamente esteso (Goodman e Roberts, 1971; Taylor e Witherspoon, 1972; Little e Martin, 1974; Rasmussen e Johnsen, 1976; Grodzinska, 1978; Gorham e Tilton, 1978; Pilegaard, 1979; Grodzinska, 1982; Brown, 1984; Gailey e Lloyd, 1986; Wiersma *et al.*, 1987; Puckett, 1988; Markert e Weckert, 1989; Burton, 1990; Grodzinska *et al.*, 1990; Gjengedal e Steinnes, 1990; Malmer *et al.*, 1992; Steinnes *et al.*, 1992; Cenci e Muntau, 1993; Goltsova e Vasina, 1990; Steinnes *et al.*, 1993; Bargagli *et al.*, 1994; Gerdol *et al.*, 1994; McCune, 1994; Steinnes *et al.*, 1994; Berg *et al.*, 1995; Cenci *et al.*, 1995; Frontasyeva e Steinnes, 1995; Steinnes, 1995; Herpin *et al.*, 1996; Markert *et al.*, 1996; Nimis, 1996; Berg e Steinnes, 1997; Cenci e Palmieri, 1997; Herpin *et al.*, 1997; Liiv *et al.*, 1997; Berlekamp *et al.*, 1998; Cenci *et al.*, 1998); Gerdol *et al.*, 2000; Abollino *et al.*, 2002; Kirchner *et al.*, 2002; Cenci *et al.*, 2003; Galsomiès *et al.*, 2003; UNECE, 2003; Couto *et al.*, 2004; Beccaloni *et al.*, 2004. Cenci *et al.*, 2005.

Occorre ricordare che l'impiego di questi bioindicatori ha permesso il controllo, su buona parte del territorio europeo, delle deposizioni atmosferiche di contaminanti persistenti inorganici (Rüling, 1994; Rüling and Steinnes, 1998; UNECE, 2003). Il monitoraggio ha permesso di valutare nel tempo le variazioni delle deposizioni e di identificarne le fonti di provenienza.

Oltre ai metalli pesanti (Rüling and Tyler, 1970; Pilegaard, 1979; Rüling *et al.*, 1987; Ross, 1990; Markert, 1993; Herpin *et al.*, 1996; Berg and Steinnes, 1997; Gerdol *et al.*, 2000; Carballeira *et al.*, 2002; Ötvös *et al.*, 2003; Galsomiès *et al.*, 2003) i muschi sono in grado di valutare le ricadute di sostanze organiche (Thomas, 1984; Knulst *et al.*, 1995; Gerdol *et al.*, 2002) e radioelementi (Steinnes and Njastad, 1993; Giovani *et al.*, 1994; Delfanti *et al.*, 1999; Grodzinska and Szarek-Lukaszewska, 2001; Ugur *et al.*, 2003).

Alcune caratteristiche intrinseche dei muschi, quali l'assenza di un vero apparato radicale, permettono loro di assorbire i nutrienti direttamente dall'atmosfera (Markert *et al.*, 1996) e trattenere elevate quantità di metalli pesanti derivanti da precipitazioni e deposizioni secche (Rüling and Tyler, 1970). Oltre alla abbondante distribuzione che va dalle aree comprese tra i deserti e i ghiacciai, i muschi sono in grado di vivere in ambienti ad elevata contaminazione.

Il raffronto con i metodi convenzionali per la valutazione delle ricadute al suolo, basati sulla raccolta e analisi delle deposizioni, pone i muschi in una situazione di privilegio.

In Italia le prime indagini mediante l'utilizzo di muschi risalgono alla fine degli anni '80. L'abbinamento di muschi indigeni, trapiantati e suolo è stato utilizzato per la prima volta, in uno studio che ha avuto lo scopo di valutare le ricadute di radioelementi e metalli pesanti nelle aree potenzialmente interessate alle ricadute di una centrale termoelettrica (Cenci *et al.*, 1995).

Successivamente (Cenci *et al.*, 2001) hanno valutato le ricadute al suolo provocate da alcuni termodistruttori nell'area di Gorizia e hanno effettuato il "punto zero" prima dell'entrata in funzione di due termovalorizzatori, uno localizzato a Trezzo d'Adda (Mi) (Cenci *et al.*, 2003) e l'altro a Parona (Pv) (Cenci, 2002) analizzando in suoli e muschi, oltre ai metalli pesanti e macro elementi, le concentrazioni delle diossine.

Sempre con muschi indigeni, trapiantati e suoli sono stati valutati per 8 anni i flussi di deposizione di metalli pesanti in alcune discariche, situate nel reggiano, per rifiuti solidi urbani (Cenci *et al.*, 2005).

Idrocarburi policiclici aromatici (IPA), diossine e metalli pesanti sono stati analizzati in transetti autostradali ad elevata percorrenza quali l'autostrada Varese-Milano e Milano-Venezia (Cattaneo *et al.*, 2002). Utilizzando lo stesso approccio sono stati indagati alcuni parchi di Roma dove si sono registrati elevati valori di Pb, IPA e di platino palladio e rodio (Beccaloni *et al.*, 2003)

### **Caratteristiche intrinseche dei muschi**

La maggioranza dei muschi ricava i nutrimenti necessari 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; ciò significa che la concentrazione di tali elementi nei muschi può essere strettamente correlata alla deposizione atmosferica, in quanto i processi di assorbimento dal substrato possono essere esclusi.

Le principali caratteristiche che rendono le briofite adatte ad essere utilizzate come indicatori per la deposizione dei metalli pesanti atmosferici, possono essere così riassunte:

- Sono generalmente prive di una cuticola protettiva e di una spessa parete cellulare; ciò rende i loro tessuti facilmente permeabili all'acqua e ai minerali, inclusi gli ioni metallici e alcuni composti organici;

- I loro tessuti (parete cellulare) hanno numerosi siti attivi (gruppi carichi negativamente) che agiscono come efficienti scambiatori cationici. È lecito supporre la presenza di gruppi con particolare affinità per i cationi metallici (agenti chelanti);
- Il loro rifornimento minerale è ottenuto principalmente dalle deposizioni di particelle e di sali solubili presenti nell'aria. Il substrato riveste poca o nessuna importanza nell'apporto di minerali. Esistono però delle eccezioni: in quanto in alcuni muschi sembra esservi un assorbimento di metalli dal suolo, principalmente per mezzo della risalita capillare di acqua; queste specie non sono adatte per il biomonitoraggio;
- La formazione di nuova biomassa, molto lenta, avviene sulla sommità di quella vecchia (crescita esclusivamente apicale), precludendo qualsiasi contatto o interazione con il suolo o il substrato;
- In certe specie e nel genere *Sphagnum*, è possibile riconoscere e separare gli incrementi annuali di crescita, facilitando la determinazione dell'età e quindi il tempo di esposizione del materiale usato;
- Ad eccezione di alcune specie, non sembra esservi alcuna traslocazione di metalli pesanti tra segmenti adiacenti o dalla vecchia biomassa a quella in via di sviluppo;
- Molte specie sono largamente diffuse (cosmopolite o circumpolari) in determinati habitats;
- Grazie alla loro longevità, le briofite possono essere utilizzate per valutare le deposizioni durante più anni, però a seconda della specie e dei metodi di campionamento utilizzati.

I principali limiti delle briofite come indicatori sono:

- In concomitanza con situazioni ambientali particolari (per esempio piogge acide) potrebbe verificarsi un assorbimento incompleto di alcuni metalli (principalmente Zn e Cd), caratterizzati da una affinità ridotta per gli scambiatori cationici del tessuto;
- La scelta dei punti di campionamento può essere determinante e forse più critica che nel caso di altre metodologie.

Va ricordato infine che in numerosi studi, tendenti a valutare la deposizione dei metalli atmosferici, sono state utilizzate briofite trapiantate.

Così Goodman e Roberts (1971) introdussero in un'area industriale del Galles, dei ceppi recanti muschio della specie *Hypnum cupressiforme*. Il trapianto morì dopo alcune settimane ma i muschi continuarono ad accumulare metalli.

Pilegard (1979) trasferì nelle vicinanze di un'acciaieria in Danimarca una specie di muschio piuttosto resistente agli inquinanti e all'essiccazione insieme con il suo substrato e ritenne che l'accumulo di metalli poteva essere correlato linearmente al rateo di deposizione atmosferica.

Quindi nel caso dei muschi trapiantati il problema principale sembra essere l'introduzione in habitat nei quali non possono sopravvivere per le condizioni climatiche avverse o di severa contaminazione.

Infatti parecchie specie comunemente usate sono sensibili all'essiccazione e spesso interrompono la crescita o muoiono in un habitat inospitale.

A tale proposito si propone di utilizzare il trapianto di muschi come indicato nelle Metodiche pubblicate da Agenzia Nazionale Protezione dell'Ambiente, oggi APAT (Cenci, 1999).

## **Localizzazione dei metalli nelle briofite**

E' noto che il tessuto delle briofite è uno scambiatore di ioni (Anschütz e Gessner, 1954; Puustjärvi, 1955). L'efficienza di ritenzione decresce nell'ordine:  $\text{Fe}^{3+} > \text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+} > \text{K}^+$ ,  $\text{Na}^+$  a concentrazione ambiente come dimostrato per il genere *Sphagnum* da Bell (1959). Per gli ioni dei metalli pesanti invece l'efficienza di ritenzione varia nell'ordine:  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+} > \text{Ni}^{2+} > \text{Co}^{2+} > \text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$  in base agli studi condotti da Rühling e Tyler (1970). Questo ordine è valido per un grande intervallo di concentrazioni, sia per gli ioni singoli che in soluzione mista. Il rifornimento dei nutrienti minerali e dei metalli pesanti alle briofite può avvenire in diversi modi: alcune specie hanno una dipendenza quasi completa dalle deposizioni atmosferiche. Ciò per la grande capacità di scambio, l'assenza di cuticola e la semplice organizzazione del tessuto che rendono le briofite incapaci di evitare l'adsorbimento e anche l'assorbimento di metalli pesanti dalle deposizioni atmosferiche.

L'alto rapporto superficie/volume, o peso, favorisce l'intrappolamento di particelle, sebbene la velocità del vento o altre caratteristiche del sito, ne influenzino l'efficienza.

Altre specie di muschi dipendono per il rifornimento di nutrienti oltre che dall'atmosfera anche dal substrato. In alcuni muschi, che vivono su terreni con alte concentrazioni di solubili, avviene un assorbimento di sali metallici dal substrato (Shimwell e Lauria, 1972). I sali sono apparentemente trasportati verso l'alto dalla risalita capillare di acqua, attraverso la biomassa. Essendo però in genere nei suoli il contenuto di metalli pesanti in soluzione alquanto ridotto, questo meccanismo può divenire irrilevante.

Rasmussen e Johnsen (1976), studiando l'assorbimento di minerali dell'epifita *Hypnum cupressiforme*, conclusero che la maggior parte del contenuto di metalli derivava dall'atmosfera e solo una piccola parte dal tronco dell'albero su cui il muschio viveva. Anche in studi successivi Rasmussen (1978), non rilevò una relazione tra il contenuto di metalli dell'epifita *Hypnum* e quello della corteccia sottostante.

## **Tossicità e tolleranza**

Sono stati eseguiti esperimenti per determinare la sensibilità delle briofite ai metalli, forniti principalmente sotto forma di sali.

Per la valutazione degli effetti tossici sono stati considerati alcuni parametri quali decrementi nel rateo di crescita, cambiamenti nel contenuto di clorofilla, variazioni nel rateo di fotosintesi e respirazione.

Dalle risultanze dei diversi studi, si può concludere che la tossicità relativa dei metalli pesanti a eguali concentrazioni degli ioni bivalenti più comuni decresce nel seguente ordine:  $\text{Hg} > \text{Cu}$ ,  $\text{Cd} > \text{Pb} > \text{Zn}$ .

## ***Hypnum cupressiforme***

Tra le specie più comunemente utilizzate di muschi è stata scelta la specie *Hypnum cupressiforme* in quanto si adattava bene alle esigenze della ricerca.

L'abbondante presenza sul territorio europeo ha permesso a ricercatori nordici di utilizzare ampiamente questa specie già dagli anni 60 per valutare le ricadute al suolo di metalli in traccia. Questa specie è presente su tutto il territorio italiano. Le caratteristiche morfologiche consentono di ottenere tappeti di muschio fitti e compatti (Figura 1) minimizzando contaminazioni dovute al substrato e/o al suolo, riducendo quindi il fattore di arricchimento (FA), *vedere più avanti*.

Ad una crescita di circa 4-10 mm all'anno, a seconda dell'ambiente in cui si trova, si contrappone una buona resistenza agli inquinanti presenti nell'aria. *Hypnum cupressiforme* è stato ed è tuttora una delle specie di muschio più utilizzata da ricercatori italiani, sono noti valori base di concentrazione e coefficienti di variazione (CV) vedere più avanti.



Figura 1 – *Hypnum cupressiforme*

Le numerose attività atte a valutare le ricadute al suolo di elementi in traccia, svolte presso l'Istituto dell'Ambiente e della Sostenibilità presso il Centro Comune di Ricerche di Ispra della Comunità europea, hanno visto l'utilizzo di questa specie con l'ottenimento di buoni risultati. Questa motivazione, aggiunta alle altre e alle esperienze ottenute attraverso le numerosi indagini, ha consigliato di utilizzare solamente questa specie.

### 1.3 - SCOPO DELLA RICERCA

Lo scopo principale dello studio è stato di valutare, in una macro-area (Provincia di Varese) e una micro-area (Sito di Ispra C.C.R), la distribuzione spaziale della concentrazione relativa alle ricadute al suolo avvenute negli ultimi 4 anni mediante muschi indigeni, inoltre per il solo Sito di Ispra, attraverso l'utilizzo di muschi trapiantati, valutare le ricadute avvenute nell'arco di un anno. I valori di concentrazione, degli elementi indagati con i muschi indigeni, hanno permesso di ottenere il rateo di deposizione.

Gli elementi indagati sono stati scelti in relazione alla loro pericolosità considerando quale obiettivo finale la salvaguardia della salute dell'uomo. In aggiunta a quanto descritto, per il solo sito di Ispra, mediante captatori passivi si è valutata la concentrazione di NO<sub>2</sub>.

Il muschio utilizzato nella ricerca è l'epifita terrestre *Hypnum cupressiforme*.

Per fornire una migliore interpretazione dei risultati e poter comprendere un eventuale "effetto suolo" è stato analizzato il suolo campionato in ciascuna stazione.

Sono state seguite per lo svolgimento dell'intero progetto le metodiche pubblicate da A.N.P.A. (Agenzia Nazionale per la Protezione dell'Ambiente) (Cenci, 1999), relative al biomonitoraggio; tali metodiche permettono un confronto diretto con altre ricerche a livello nazionale e internazionale.

Per tutti i campioni raccolti (muschi e suoli) sono state applicate tecniche analitiche differenti in relazione alla concentrazione del tipo di campione da analizzare al fine di ottenere un valore di concentrazione più corretto.

Alla realizzazione di una parte di questo studio hanno partecipato ricercatori francesi con i quali si è effettuata una intercalibrazione utilizzando 10 campioni di muschio e relativi standard preparati ed analizzati presso l'Istituto dell'Ambiente e della Sostenibilità di Ispra con due tecniche analitiche differenti dalle due utilizzate presso il Centro di Ricerche C.E.A.-C.N.R.S. di Saclay (Parigi).

Per poter ottenere i valori relativi al rateo di deposizione, essenziale risulta la conoscenza del Fattore di Efficienza (FE). Alcuni ricercatori, tra i quali Ross (1990) e Rühling (1994), hanno effettuato ricerche mirate a valutare tale fattore (F.E). In questo studio, utilizzando un approccio simile a quanto impiegato dai due ricercatori, si sono potuti ottenere i valori di F.E. in situazioni climatiche identiche a quelle della ricerca, e quindi più vicini alla realtà rispetto ai fattori ottenuti in aree dell'Europa del Nord (Rühling, 1994; Ross, 1990).

## **1.4 - DESCRIZIONE DELLE AREE INDAGATE**

### **1.4.1 - Provincia di Varese**

La Provincia di Varese è una delle più piccole d'Italia, la più industriale della Lombardia e, dopo la Provincia di Milano, la più densamente popolata.

È situata nell'angolo nord-occidentale della Lombardia, confina a Nord ed a Nord-Est con la Svizzera, ad Est con la Provincia di Como, a Sud con la Provincia di Milano e ad Ovest il confine amministrativo coincide con quello fisico del Lago Maggiore-Fiume Ticino che la separano dal Piemonte.

La Provincia di Varese si estende per una superficie di 1199 km<sup>2</sup> ed è ubicata in un territorio di altitudine variante tra 180 m s.l.m. (Caronno Pertusella) e 1621 m s.l.m. (Monte Lema): declina infatti dalle ultime propaggini delle Alpi alla Pianura Padana.

### ***Morfologia***

Dal punto di vista morfologico sono individuabili tre zone, ciascuna con caratteristiche proprie di clima, terreno e vegetazione:

- **Nord:** zona montagnosa, prevalentemente boschiva, che occupa il 31,9% del territorio provinciale; gli insediamenti umani e produttivi sono generalmente limitati ai fondovalle;
- **Centro:** zona collinare, caratterizzata dai laghi prealpini, che occupa il 46,1% del territorio provinciale; vi risiede circa il 50% della popolazione e presenta un frazionamento d'uso del suolo;
- **Sud:** zona pianeggiante, interamente compresa nell'alta pianura lombarda, che occupa il 22,0% del territorio provinciale; vi risiede circa il 40% della popolazione. In questa zona sorge la grande struttura aeroportuale della Malpensa. L'agricoltura non riesce a contrastare efficacemente le espansioni dei grandi centri cittadini e industriali.

La fascia altimetrica più rappresentativa, che va dai 200 ai 400 m s.l.m., si estende dalla città di Varese (incluse le colline circostanti i laghi) fino quasi all'estremo Sud della Provincia. In questa zona si è verificato negli ultimi venti anni uno straordinario processo di industrializzazione che ha portato ad un intenso sviluppo demografico dovuto a rilevanti flussi immigratori.



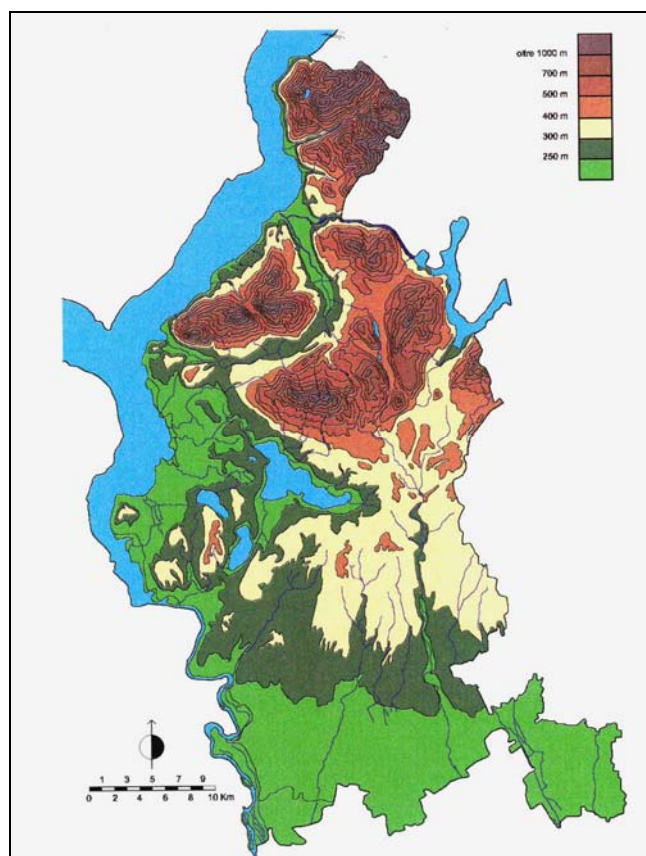


Figura 2 – Morfologia del territorio della Provincia di Varese

### **Attività economiche**

Le attività manifatturiere, industriali e artigianali, costituiscono la base dell'economia del Varesotto, contribuendo nel 1995 per il 47,8% al "prodotto interno lordo" provinciale (dati Camera di Commercio Industria Artigianato e Agricoltura Varese, 1998).

Complessivamente nel 1997 le attività industriali erano rappresentate da quasi 14000 unità locali con oltre 124000 addetti (51,7% degli addetti totali).

L'industria provinciale risulta essenzialmente caratterizzata dalla prevalenza di medie e piccole imprese, anche se non mancano grandi aziende. I settori attualmente dominanti sono, nell'ordine di importanza: il comparto meccanico (prevalente nell'area di Varese), quello tessile (prevalente nell'area di Busto Arsizio e Gallarate), sempre in questa'area si trova un'importante aeroporto (Malpensa 2000), quello della gomma-materie plastiche (prevalente nella media Valle Olona) e della farmaceutica (prevalente a Saronno). I dettagli relativi alle industrie presenti nella Provincia di Varese sono in Appendice (Larcher, 1998).

Il suolo per le sue proprietà e caratteristiche (permeabile e di natura acida) non è particolarmente fertile ed è quindi poco favorevole alle colture agrarie. La forte espansione dell'industria varesina avvenuta nel secondo dopo guerra, si è tradotta inoltre in una costante tendenza, sul piano economico, alla marginalizzazione dell'agricoltura e, sul piano territoriale, in un'erosione del territorio a vantaggio di insediamenti industriali ed urbani.

## 1.4.2 - Sito di Ispra

Il Centro Comune di Ricerca, Sito di Ispra (Figura 3 e 4), conta circa 1300 funzionari ed agenti oltre a 400-500 tirocinanti, borsisti, visitatori scientifici ed esperti nazionali distaccati. Esso si trova nel comune di Ispra, sulla sponda sud-orientale del Lago Maggiore, a circa 200 m sul livello del mare. All'interno del Sito di Ispra sono presenti alcune attività dal limitato potere inquinante, un termodistruttore e una centrale per la produzione del calore. La centrale utilizza prevalentemente CH<sub>4</sub>, con aggiunte occasionali di nafta nei periodi più freddi dell'anno. Il termodistruttore brucia rifiuti solidi urbani, con lavaggio dei fumi. Inoltre, data la presenza di un notevole numero di persone e della vastità dell'area, esiste, all'interno del Sito, un importante traffico veicolare.



*Figura 3 – Veduta aerea del Sito di Ispra*



*Figura 4 – Veduta aerea dell'ingresso al Sito di Ispra*

## 1.4.3 - Rilevamenti meteoclimatici

Le variabili meteorologiche rivestono enorme importanza nello stimare e interpretare le variazioni dei valori di concentrazione di inquinanti presenti nello spazio aereo.

Strumenti efficaci ed indispensabili per una corretta interpretazione dei fenomeni sono la conoscenza delle deposizioni (seche e umide), la direzione e la velocità del vento.

Le deposizioni influenzano le concentrazioni di contaminanti nell'aria e quindi la loro sedimentazione al suolo e si possono suddividere in:

- 1) deposizioni secche, direttamente influenzate dalla massa delle particelle, subiscono un impatto con i rilievi, manifestano un'attrazione elettrostatica e sono soggette a fenomeni di assorbimento/adsorbimento o all'interazione chimico-fisica. Questi fenomeni dipendono dalle caratteristiche fisiche delle sostanze coinvolte;
- 2) deposizioni umide, più strettamente correlate con la concentrazione dei contaminanti trattenuti dai muschi. Si è osservato che in periodi di maggiore piovosità si riscontrano più alti valori di concentrazione.

La direzione del vento gioca un ruolo importante in quanto individua le zone dello spazio nelle quali vengono depositati per sedimentazione gli inquinanti presenti nell'aria.

In conclusione si può dire che la direzione del vento determina le zone interessate dal passaggio degli inquinanti, mentre la velocità del vento e le piogge influiscono quantitativamente sul grado di inquinamento. I dati riportati di seguito sono riferiti al Sito di Ispra (D'Alberti e Maranzana, 1998) ma possono essere estesi, con buona approssimazione, anche alla Provincia di Varese.

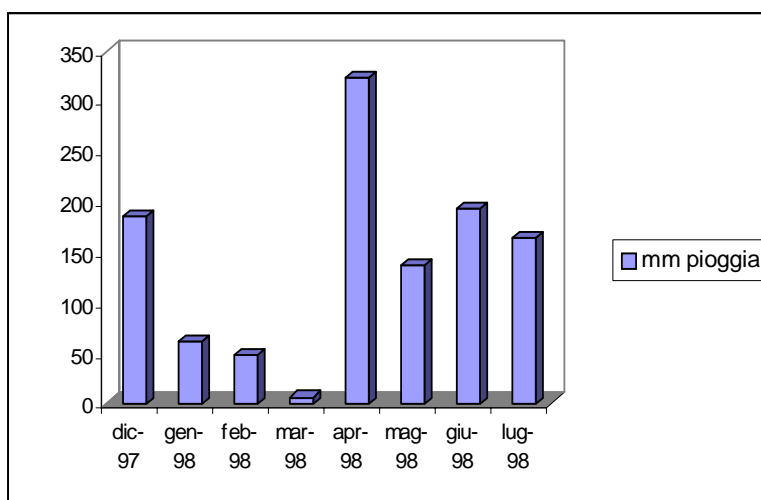
### **Pioggia (dic. 97- lug. 98)**

Le somme giornaliere di tutte le precipitazioni, compresi anche i contributi di neve, grandine, nebbia, rugiada e brina, sono indicate in Tabella 1.

*Tabella 1 – Precipitazioni nel periodo di campionamento*

periodo	dic-97	gen-98	feb-98	mar-98	apr-98	mag-98	giu-98	lug-98
<b>pioggia (mm)</b>	186	62.4	48.8	6.8	323.2	137.4	193.4	163.8

Sommando i totali mensili si evince che il totale di precipitazioni riguardante il periodo di controllo mediante i muschi (dicembre '97–luglio '98) è stato di 1121,8 mm. Dalla tabella si deduce che Aprile è stato il più piovoso, con 323,2 mm, mentre Marzo è stato il meno piovoso, con 6,8 mm. Dai rilevamenti meteorologici si è potuto constatare che la quantità di pioggia relativa al primo campionamento (dic. '97-mar. '98) è stata di 304 mm, nettamente inferiore rispetto al periodo del secondo campionamento (apr. '98–lug. '98) che ha registrato un totale di 817,8 mm. (Figura 5).



*Figura 5 – Precipitazioni nel periodo di campionamento*

### **Vento**

È stato dimostrato in passato, analizzando le rose dei venti pluriennali, che le provenienze del vento registrate a Ispra sono prevalentemente settentrionali e in corrispondenza di questa direzioni si registrano anche le velocità più elevate, mentre il massimo secondario spetta alle direzioni meridionali (Figura 6 e Figura 7).

Questa dualità è causata dall'alternanza fra brezza di monte e brezza di valle, con un contributo alle provenienze settentrionali da parte del Foehn e delle perturbazioni atlantiche incanalate nelle Alpi. Per ciò che riguarda la situazione meteorologica della zona di Ispra tali fenomeni si possono così descrivere:

**Brezze:** in assenza di perturbazioni su grande scala, durante il giorno il sole riscalda i pendii delle montagne (a Nord di Ispra), su cui l'aria a sua volta riscaldata sale verso l'alto. Essa viene rimpiazzata da aria proveniente dalla pianura padana (a Sud di Ispra): a tale flusso si dà il nome di brezza di valle. Dopo circa un'ora di calma serale, le montagne si raffreddano per irraggiamento notturno e quindi l'aria raffreddata scende a sua volta lungo le valli, generando le brezze di monte.

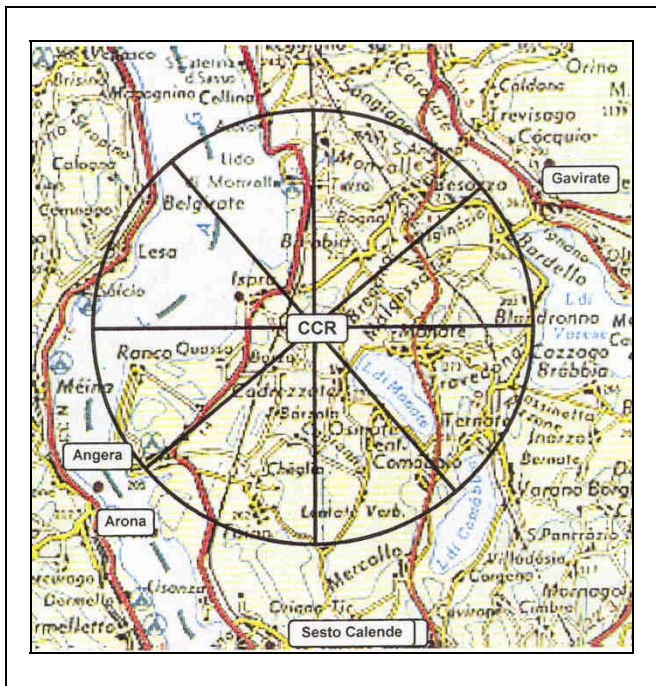


Figura 6 – Carta topografica della zona intorno al Sito di Ispra

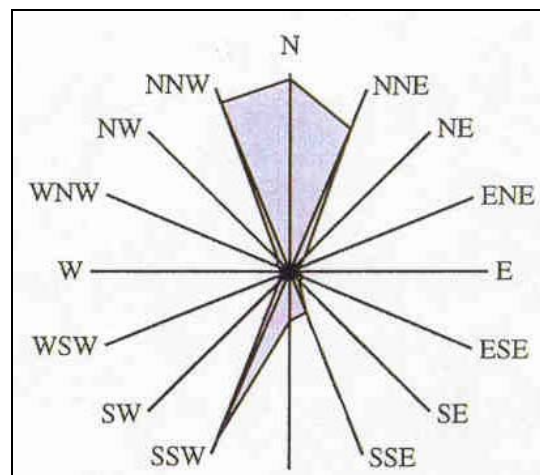


Figura 7 – Grafico relativo alla rosa dei venti

**Stau:** flusso di aria umida che, vincolata a risalire il pendio di una barriera orografica (il versante Nord delle Alpi), si condensa per via dell'abbassamento della temperatura e della pressione e, di conseguenza, generalmente dà luogo a precipitazioni (sul versante Nord delle Alpi).

**Foehn:** vento caldo e molto secco, generalmente conseguenza dello Stau. Quando le particelle di aria di maggior densità superano la barriera orografica, tendono a discendere lungo il pendio opposto (versante Sud delle Alpi). Incontrando una temperatura maggiore lungo la discesa, le condizioni di saturazione vanno via via mancando: le particelle si dissolvono e dunque si hanno condizioni di tempo sereno, accompagnate da abbassamento repentino dell'umidità e aumento della temperatura.

## Capitolo 2

### MATERIALI E METODI

#### 2.1 - LOCALIZZAZIONE DELLE STAZIONI, CAMPIONAMENTO E TRATTAMENTO

Il monitoraggio nel Sito di Ispra ha avuto inizio nel dicembre 1997, con l'allestimento di 13 stazioni di campionamento, ed è terminato nel mese di luglio 1998 (Figura 8).

La dislocazione delle aree di campionamento segue segmenti di circonferenze che vedono come centro un impianto di produzione di calore ed un termodistruttore; tale disposizione ha permesso di coprire l'intera superficie del Sito di Ispra e nello stesso tempo di delimitare, con quattro punti di osservazione (stazioni 4, 5, 6 e 7) posti nelle immediate vicinanze, le due installazioni.

In ogni stazione veniva raccolto un campione di muschio indigeno composto da più prelievi (5-6) fatti nella stessa area, per una massa complessiva di circa 50 g. Venivano raccolti i 3 cm apicali corrispondenti agli ultimi 4 anni di crescita.

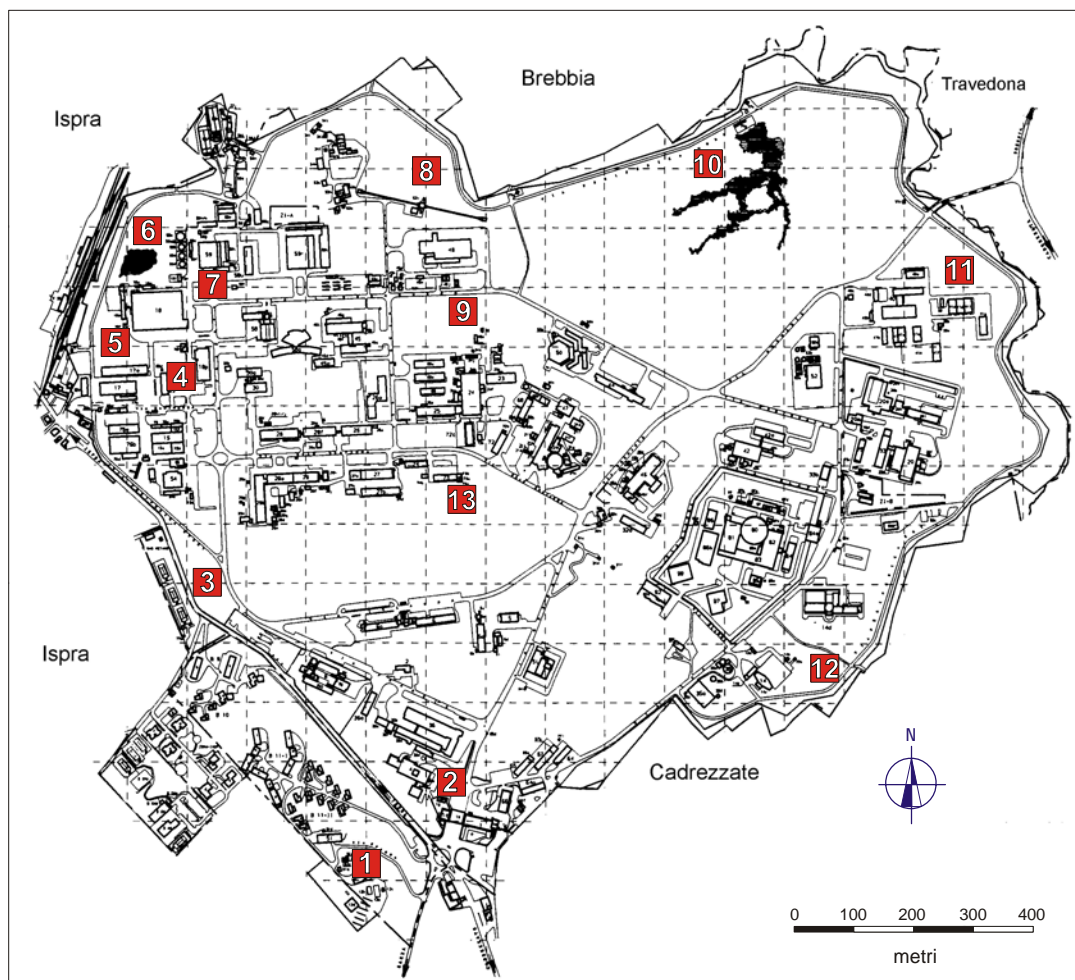


Figura 8 – Disposizione delle stazioni all'interno del Sito di Ispra

Nelle immediate vicinanze veniva raccolto un campione di suolo formato a sua volta da 5 sottocampioni raccolti ai vertici di un quadrato avente lato 5 metri e nell'intersezione delle diagonali (Figura 9). Il suolo raccolto aveva una profondità compresa tra zero e 5 cm. Il campione di muschio è servito per valutare le deposizioni avvenute dal dicembre 1993 al momento del campionamento (dicembre 1997). Il suolo ha permesso di identificare l'eventuale "effetto suolo".

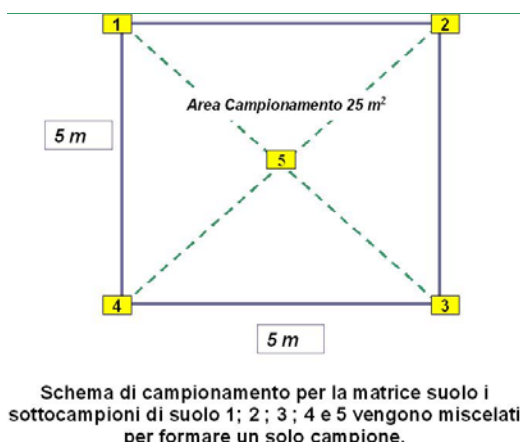


Figura 9 - Schema di campionamento del suolo

In ciascuna delle tredici stazioni identificate sul Sito di Ispra, contemporaneamente alla raccolta del muschio indigeno e del suolo, venivano posizionati contenitori con muschio appartenente alla specie *Hypnum cupressiforme* precedentemente raccolti in un'area naturale della provincia di La Spezia che sono stati per più anni sottoposti a periodici controlli. Tale località presenta estesi tappeti compatti di muschio con livelli di concentrazione di elementi in traccia tra i più bassi in Italia.

La raccolta dei campioni di muschio trapiantati è stata effettuata complessivamente tre volte in un anno: dopo quattro e otto mesi dal posizionamento, oltre al prelievo iniziale effettuato in dicembre 1997 che è servito per valutare il livello base di concentrazione. Il monitoraggio della Provincia di Varese si è svolto nel giugno 1998 ed è stato eseguito seguendo le stesse modalità applicate per il Sito di Ispra.

Nelle 7 stazioni (Figura 10) veniva raccolto un tappeto di muschio indigeno appartenente alla specie *Hypnum cupressiforme* che è servito per valutare le deposizioni avvenute da metà anno 1994 al momento della raccolta.

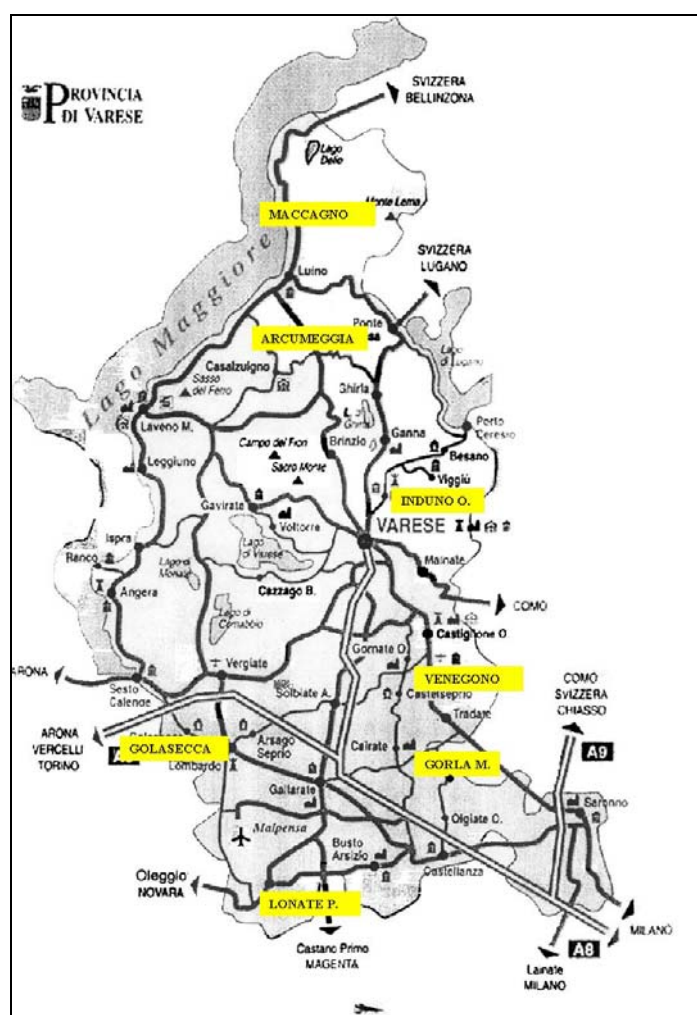


Figura 10 – Siti di campionamento nella Provincia di Varese

La scelta della distribuzione delle stazioni ha permesso di coprire in modo alquanto uniforme l'intera superficie al fine di ottenere risultati il più possibile rappresentativi delle ricadute al suolo nella Provincia.

Per una interpretazione più completa dei risultati e per un quadro conoscitivo più ampio, sono stati utilizzati, nei tredici punti identificati sul Sito di Ispra, anche dei captatori passivi i quali hanno permesso di conoscere la concentrazione di NO<sub>2</sub> presente nell'aria in due periodi.

Tutte le procedure di campionamento, posizionamento, trattamento, analisi etc. riguardante i campioni di muschio suolo e acque sono state effettuate seguendo scrupolosamente le metodiche A.N.P.A. (Agenzia Nazionale Protezione Ambiente ) (Cenci, 1999). Unica eccezione ha riguardato la raccolta dei muschi indigeni e la localizzazione delle stazioni per il posizionamento dei muschi trapiantati nel Sito di Ispra, dove non sono state rispettate le distanze previste dalla norma per la presenza di un fitto reticolo stradale.

## 2.2 -FATTORE DI EFFICIENZA (F. E.)

Per l'ottenimento del Fattore di Efficienza (F.E.), indispensabile per convertire la concentrazione degli elementi (mg kg<sup>-1</sup>) considerati nei muschi nel rateo di deposizione annuo (g elemento ha<sup>-2</sup> anno<sup>-1</sup>), sono stati posizionati nelle stazioni 10 e 13 del Sito di Ispra complessivamente due bidoni in polietilene pretrattati, alla cui imboccatura veniva posto un imbuto, avente diametro di 20 cm, con retina protettiva in nylon per limitare le contaminazioni dovute a materiale grossolano (foglie, rametti, insetti etc.).

La raccolta dell'acqua e del muschio veniva effettuata dopo un periodo di 90 giorni; inoltre un campione di muschio veniva prelevato al momento del posizionamento del contenitore.

Il contenuto dei bidoni è stato successivamente concentrato utilizzando dei becker di classe A da 2000 ml.

Per minimizzare le perdite degli elementi, dovute al riscaldamento, e limitare l'effetto adsorbimento dovuto alle pareti, sono stati aggiunti 10 ml di HNO<sub>3</sub> ultrapuro e 0,5 ml di HClO<sub>4</sub> ultrapuro; i becker sono stati posti su piastra riscaldante, aggiungendo di volta in volta il contenuto del bidone, fino ad esaurimento. Allo stesso modo sono stati trattati due becker contenenti uno acqua Millipore, che aveva funzione di "bianco", e l'altro acqua Millipore con un contenuto noto di metalli, con funzione di standard. I campioni venivano portati quasi a secco; i circa 5 ml di soluzione residua ottenuta venivano trasferiti nei contenitori di teflon per essere processati mediante microonde, seguendo la usuale procedura per la mineralizzazione. Le soluzioni finali venivano successivamente analizzate. Vengono riportati in Tabella 2 i valori medi riscontrati nelle due stazioni relativi alle precipitazioni, umide e secche, ed ai muschi.

Tabella 2 – Fattori di efficienza

elemento	Pb	Cd	Cr	Cu	Hg	Ni	Fe	V	Zn
<b>muschio mg kg<sup>-1</sup></b>	34,4	0,47	6	2,9		10,5	2450		53,2
<b>acqua mg l<sup>-1</sup></b>	61	1,26	17,2	9,3		23	5420		136
<b>Muschio/acqua</b>	0,56	0,37	0,35	0,31		0,45	0,45		0,39
<b>F.E.</b>	<b>1=100%</b>	<b>0.67</b>	<b>0.62</b>	<b>0.55</b>	<b>*50</b>	<b>0.81</b>	<b>0.81</b>	<b>*54</b>	<b>0.70</b>

\* F.E. Rühling (1994)



Come consigliato da numerosi autori (Ross, 1990; Rühling *et al.*, 1987; Steinnes, 1985), viene posto come fattore di efficienza il piombo uguale a 100 %.

L'aumento della biomassa è stato considerato nullo in quanto la crescita di *Hypnum cupressiforme* è pari a 7-8 mm l'anno e il periodo di esposizione è stato di tre mesi.

Il rapporto tra la concentrazione dell'elemento indagato nel muschio e la concentrazione nell'acqua, diviso il rapporto tra la concentrazione di Pb presente nel muschio e quella presente nell'acqua, ha fornito fattori che sono compresi tra 81 %, per Fe e Ni, e 55 % per il Cu. I valori ottenuti si discostano parzialmente per alcuni elementi dai F. E. di Rühling (1994), questo è dovuto alle condizioni climatiche nostre che sono completamente differenti da quelle nord europee.

## 2.3 - VALUTAZIONE INTRA-AREA DELLA CONCENTRAZIONE DEGLI ELEMENTI DA INDAGARE E CV%.

Il CV% (Coefficiente di Variazione percentuale) serve a capire se una variazione di concentrazione degli elementi è imputabile a deposizioni avvenute o alla variabilità che si riscontra in una medesima stazione o area di campionamento. Per valutare le differenze di concentrazione esistenti per ciascun elemento nella medesima stazione o area di campionamento (vale per muschi indigeni e per muschi trapiantati), si è proceduto alla raccolta identificando un'area ricca di muschio compatta delimitandola con un filo di nylon a formare un quadrato avente lato 1 metro, successivamente suddiviso in 9 sotto-quadrati con lato pari a 33 cm (Figura 11).

In ciascuno dei 9 sotto-quadrati sono stati raccolti i tessuti apicali di una medesima lunghezza (es. 3 cm). (Per la raccolta e i trattamenti vedere quanto descritto in precedenza).

Dalle soluzioni ottenute sono state effettuate 5 ripetizioni dell'analisi per ogni elemento per ricavare, oltre al valore di deviazione standard, il coefficiente di variazione per cento. In Tabella 3 vengono riportati i CV% di alcuni elementi da noi riscontrati utilizzando campioni di muschio *Hypnum cupressiforme* raccolto nella Provincia di La Spezia:



Figura 11 – Esempio di reticolo

Tabella 3 - Concentrazioni di elementi nel reticolo e Coefficienti di Variazione percentuale.

N°	Cd	Cr	Cu	Fe	Hg	Ni	Pb	V	Zn
reticolo	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg
1	0.49	0.49	10	326	0.09	1.9	30	2.7	65
2	0.41	0.88	9	357	0.05	2.2	26	2.5	77
3	0.46	0.88	9	495	0.07	2.4	25	2.9	83
4	0.56	0.83	12	429	0.09	1.7	28	2.6	113
5	0.60	0.62	12	340	0.09	1.6	28	1.7	123
6	0.51	0.76	13	553	0.09	1.9	29	1.6	112
7	0.49	1.40	12	480	0.12	3.2	30	2.5	111
8	0.54	0.84	12	504	0.10	2.4	31	2.4	116
9	0.54	0.64	11	434	0.10	2.2	36	2.1	98
min	0.41	0.5	9	326	0.05	1.6	25	1.6	65
max	0.56	1.4	13	553	0.12	3.2	36	2.9	123
media	0.51	0.8	11	435	0.09	2.2	29	2.3	100
media± st dev	0.51±0.06	0.81±0.26	11±1.39	435±80	0.09±0.02	2.2±0.5	29±3	2.3±0.4	100±20
CV %	11.7	32.1	12.6	18.4	22	22.7	11.1	17.4	20.4

Dai valori riportati in tabella 3 si osserva che i CV sono compresi tra 11,1% per il Pb e 32,1% per il Cr. Tali valori sono utilizzati in particolare per i monitoraggi che si effettuano nello stesso luogo nel tempo, inquanto permettono di capire se innalzamenti di concentrazione sono imputabili a contaminazioni o dovuti all'errore che intercorre dal campionamento sino alla determinazione della concentrazione.

## 2.4 - RATEO DI DEPOSIZIONE

Occorre precisare che i ratei di deposizione ottenuti non tengono in considerazione delle differenti origini degli elementi, quindi le influenze del substrato/suolo nell'innalzare la concentrazione dei muschi non sono state considerate nei calcoli.

La formula utilizzata per calcolare il rateo di deposizione nelle due aree è la seguente (Rühling, 1994):

$$R.D. = \frac{C_{EL}}{(F.E.) \times (T_a) \times (F_R)}$$

$C_{EL}$  (Concentrazione dell'elemento nel muschio  $mg\ kg^{-1}$ )

$F.E.$  (Fattore di efficienza per l'elemento)

$T_a$  (Periodo coperto dai caulidi espresso in anni)

$F_R$  (Fattore di Rühling)  $[\log_{10}(\text{concentrazione dell'elemento nel muschio}) = 0.59 + 1.0 \log_{10}(\text{deposizione atmosferica})] \cong 4$

Per quanto riguarda l'utilizzo dei Fattori di Efficienza per il calcolo del Rateo di Deposizione, sono stati utilizzati i valori trovati in un contesto italiano più vicino all'esperienza in esame. Tali FE (Pb

100; Cd 0.67; Cr 0.62; Cu 0.55; Ni 0.81; e Zn 0.70) non si discostano eccessivamente da quanto riscontrato da numerosi autori (Rüling, 1994; Rhoss, 1990; Čeburnis *et al.*, 1999).

Viene qui di seguito riportato un esempio di calcolo del Rateo di Deposizione per l'elemento Zn raccolto in provincia di Varese nella località di Golasecca.

**Tempo coperto dai muschi = 4 anni**

**Esempio di calcolo per ottenere il Rateo di Deposizione annuo partendo dalla concentrazione stimata nei muschi:**

Concentrazione **Golasecca (Zn) = 105 mg kg<sup>-1</sup>**

F. E. (Zn) = 70 %

Concentrazione realmente ricaduta al suolo = (100/70) x 105 = 150 mg kg<sup>-1</sup>

Fattore di Rühling = 4

**Rateo di deposizione = 150 mg kg<sup>-1</sup>/4x4 = 9,3 mg m<sup>-2</sup> anno<sup>-1</sup> = 93 g ha<sup>-2</sup> anno<sup>-1</sup>**

## 2.5 - PERDITA IN ACQUA DEI MUSCHI

Prima dei trattamenti di dissoluzione acida, alcuni campioni di muschio venivano essiccati in stufa per 72 ore ad una temperatura di 45°C (Ross, 1990); tale temperatura, comunemente utilizzata, è stata scelta in quanto permette di minimizzare le perdite dovute ad evaporazione. La perdita in peso è stata stimata in modo indipendente su 7 campioni di muschio raccolti nell'arco di un anno: circa 6 grammi di muschio venivano, di volta in volta, essiccati per 72 ore a 45°C, portati successivamente alla temperatura di 20°C in essiccatore con letto in gel di silice e successivamente pesati, reintrodotti in stufa a 105°C per altre 72 ore procedendo, dopo raffreddamento a 20°C, a successiva pesata. I risultati ottenuti evidenziano una perdita in peso compresa tra 5,7 e 9,2 % con un valore medio pari a 8,4 %. Tutti i valori di concentrazioni riportati nelle tabelle in appendice e nel testo sono espressi come peso secco a 105°C e sono stati corretti tenendo in considerazione la perdita in peso.

*Tabella 4 – Perdita in peso dei muschi*

<b>Peso muschio fresco (g) (<i>Hypnum cupres.</i>)</b>	<b>Peso a 45°C dopo 72 ore (g)</b>	<b>Peso a 105°C (g)</b>	<b>Perdita in peso (Δ)</b>	<b>Perdita (%)</b>
6.638	1.765	1.601	0.164	9.2
5.061	1.957	1.795	0.162	8.2
6.66	3.462	3.262	0.200	5.7
6.551	2.150	1.952	0.198	9.2
5.39	2.588	2.375	0.213	8.2
5.601	2.495	2.282	0.213	8.5
4.651	4.289	3.969	0.320	7.5

## 2.6 - RIPRODUCIBILITÀ ANALITICA

La riproducibilità analitica di ciascun elemento preso in considerazione è stata continuamente controllata con materiali di riferimento.

I materiali certificati di riferimento utilizzati sono stati scelti in modo che avessero caratteristiche simili a quelle dei muschi, sono stati utilizzati lo standard CRM 61 (pianta acquatica) e CRM 62 (foglie di ulivo), CRM 482 (lichene) preparati dallo IRMM dalla Commissione Europea e lo standard M2 (muschio) preparato da colleghi norvegesi (Steinnes *et al.*, 1997). Quest'ultimo non deve essere considerato un vero standard poiché i valori di riferimento non sono certificati.

In questa ricerca, la riproducibilità analitica, è stata confermata analizzando sistematicamente tre repliche dello stesso campione standard.

Contemporaneamente 5 soluzioni venivano scelte casualmente e analizzate 5 volte al fine di ottenere il valore di deviazione standard analitico. Tutti i risultati ottenuti dalle singole mineralizzazioni vengono riportati in Tabella 5.

Se si escludono i valori del Cr, i restanti risultati ottenuti sono da considerarsi di buona qualità.

Tabella 5 – Valori di concentrazione ottenuti processando, mediante microonde, campioni standard.

STANDARD	Cd	Cr	Cu	Hg	Ni	Pb	Zn
	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg
CRM 61-1	1.03	460	691		353	60.6	575
CRM 61-2	0.95	501	684		434	59	564
CRM 61-3	1.14	504	706		435	61.4	559
CRM 61-4			685	0.23		56	607
CRM 61-5	1.02		682	0.23		56	600
CRM 61-6	1.04		672	0.22		54	621
CRM 61-7	1.01		727	0.22		55	617
<b>media±st. dev.</b>	<b>1.03±0.06</b>	<b>488±25</b>	<b>692±18</b>	<b>0.23±0.01</b>	<b>407±47</b>	<b>57±2.9</b>	<b>592±26</b>
<b>valore certif.</b>	<b>1.07±0.08</b>		<b>720±31</b>	<b>0.23±0.02</b>		<b>64.4±3.5</b>	<b>566±13</b>

STANDARD	Cd	Cr	Cu	Hg	Ni	Pb	Zn
	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg
CRM 482-1	0.48	2.07	6.1		2.44	36.5	92.6
CRM 482-2	0.44	2.37	5.6		2.54	34.4	85.6
CRM 482-3	0.48	2.34	6.2		2.40	36.8	91.7
CRM 482-4	0.51	2.8	7	0.44		32	100
CRM 482-5	0.49	2.9	7	0.44		32	98
CRM 482-6	0.51	3.5	7	0.43		32	97
CRM 482-7	0.49	2.0	6	0.44		32	97
<b>media±st. dev.</b>	<b>0.49±0.02</b>	<b>2.56±0.52</b>	<b>6.36±0.44</b>	<b>0.44±0.00</b>	<b>2.46±0.07</b>	<b>33.7±2.2</b>	<b>94.5±4.9</b>
<b>valore certif.</b>	<b>0.56±0.02</b>	<b>4.12±0.15</b>	<b>7.03±0.19</b>	<b>0.48±0.02</b>	<b>2.47±0.07</b>	<b>40.9±1.4</b>	<b>100.6±2.2</b>

STANDARD	Cd	Cr	Cu	Hg	Ni	Pb	Zn
	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg
CRM 62-1	0.094	0.62	41.4		1.3	21	19
CRM 62-2	0.079	0.58	38		1.6	26.5	22
CRM 62-3	0.083		40	0.29		22.6	21.2
CRM 62-4	0.081		41	0.28		22.8	18.2
<b>media±st. dev.</b>	<b>0.08±0.01</b>	<b>0.60±0.03</b>	<b>40.2±1.5</b>	<b>0.29±0.01</b>	<b>1.45±0.19</b>	<b>23.2±2.3</b>	<b>20±1.8</b>
<b>valore certif.</b>	<b>0.10±0.02</b>		<b>46.6±1.8</b>	<b>0.28±0.02</b>		<b>25.0±1.5</b>	<b>16.0±0.7</b>

STANDARD	Cd	Cr	Cu	Hg	Ni	Pb	Zn
	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg
M 2-1	0.46	3.88	57.7		19.45	7.47	
M 2-2	0.48	4.36	58.0		18.58	7.63	
<b>media±st. dev.</b>	<b>0.47±0.01</b>	<b>4.1±0.3</b>	<b>57.9±0.2</b>		<b>19.1±0.6</b>	<b>7.6±0.1</b>	
<b>valore certif.</b>	<b>0.45±0.02</b>	<b>0.97±0.17</b>	<b>68.7±2.5</b>		<b>16.3±0.9</b>	<b>6.37±0.43</b>	

## 2.7 - INTERCALIBRAZIONE

Per quanto riguarda le problematiche inerenti la digestione acida mediante microonde e metodiche analitiche differenti, mirate a valutare elementi in traccia nei muschi, l'Istituto dell'Ambiente e della Sostenibilità del C.C.R. di Ispra ha intrapreso una collaborazione con il C.E.A. (Commisariat a l'Energie Atomique) di Saclay, in Francia.

L'Istituto di Ispra ha raccolto, trattato e mineralizzato mediante microonde, 10 campioni di muschio: metà della soluzione e una parte dei muschi trattati venivano spedite ai colleghi francesi, i quali avevano il compito di analizzare le soluzioni inviategli, mineralizzare i campioni solidi e inviarci un'aliquota delle soluzioni da loro ottenute. Venivano inoltre utilizzati 3 standard di riferimento (M 2, CRM 61 e CRM 62).

I risultati analitici, effettuati ad Ispra, delle due mineralizzazioni (Ispra Saclay) vengono mostrati in Tabella 6.

I valori di concentrazione medi per Cd, Cu, Ni e Pb ottenuti dalle due mineralizzazioni appaiono esattamente sovrapponibili.

Per quanto riguarda l'elemento Cr i valori, se confrontati, non concordano; una giustificazione viene data dalla difficoltà che si presenta nei processi di dissoluzione in quanto, oltre all'acido nitrico e al perossido di idrogeno, occorrerebbe utilizzare anche una quantità di acido cloridrico, acido perclorico (per minimizzare le perdite) e acido fluoridrico.

A seguito della pericolosità dell'impiego dei due ultimi acidi citati, questi non sono stati da noi utilizzati.

I valori ottenuti dalle due serie di soluzioni degli standard CRM 61, CRM 482 e M 2 nel loro insieme devono considerarsi molto buoni, a testimonianza che i campioni erano omogenei e che il lavoro di preparazione sino alla dissoluzione è stato eseguito in modo corretto. Fa eccezione l'elemento cromo, nelle soluzioni da noi preparate, da attribuirsi, come citato precedentemente alla dissoluzione e non ad altri errori avvenuti in fase di preparazione .

I risultati completi del lavoro di intercalibrazione sono riportati in Dapiaggi e colleghi (2001).

Tabella 6 – Risultati intercalibrazione con il Centro di Saclay. I valori tra parentesi non sono certificati ma indicativi. ● Mineralizzazioni eseguite presso il C.C.R. di Ispra, ● Mineralizzazioni eseguite presso il Centro di Saclay.

campione	Cd	Cd	Cu	Cu	Ni	Ni	Pb	Pb	Cr	Cr
	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg
St. 4	0.57	0.58	13.6	17.1	5.0	6.4	23.1	22.2	2.37	3.60
St. 5	0.81	0.99	17.4	18.5	4.1	5.0	17.8	17.7	2.52	3.28
St. 6	0.27	0.27	8.8	9.9	4.1	4.8	40.4	37.6	3.07	4.00
St. 7	0.84	0.86	17.4	22.1	5.5	4.2	23.2	24.0	2.71	3.89
St. 8	0.29	0.31	10.1	11.3	8.2	6.9	36.6	35.1	3.68	4.55
St. 9	0.36	0.36	10.2	11.4	7.0	4.2	13.5	12.3	5.41	7.96
St. 10	0.33	0.32	8.0	8.9	3.6	3.7	15.6	12.7	2.14	4.77
St. 11	0.31	0.33	10.0	10.1	5.2	6.9	20.2	17.3	2.60	9.47
St. 12	0.62	0.57	17.9	11.8	2.8	3.4	10.8	9.2	1.57	2.87
St. 13	1.07	1.02	13.6	12.1	5.0	5.4	15.0	14.1	3.41	4.38
min.	0.27	0.27	8	8.9	2.8	3.4	10.8	9.2	1.57	2.87
max.	1.07	1.02	17.9	22.1	8.2	6.9	40.4	37.6	5.41	9.47
media	0.55	0.56	12.7	13.3	5	5.09	21.6	20.2	2.95	4.97
media±st dev.	0.55±0.28	0.56±0.30	12.7±3.8	13.3±4.4	5±1.6	5.09±1.29	21.6±9.8	20.2±9.6	2.95±1.06	4.88±2.13

CRM 61	1.04±0.09	0.98	694±11	632	407±47	413	60±1	57.6	488±25	408
valore certif.	1.07±0.08		720±31		(420)		64.4±3.5			
CRM 482	0.47±0.02	0.51	6.0±0.3	9.03	2.46±0.07	4.72	35.9±1.3	36.1	2.26±0.17	4.34
valore certif.	0.56±0.02		7.03±0.19		2.47±0.07		40.9±1.4		4.12±0.15	
M 2	0.47±0.01	0.49±0.01	57.9±0.2	61.1±8.4	19.0±0.6	21.6±3.2	7.6±0.1	8.2±0.4	4.1±0.3	1.5±0.2
valore certif.	0.45±0.02		68.7±2.5		16.3±0.9		6.37±0.43		0.97±0.17	





## Capitolo 3

# RISULTATI E DISCUSSIONE

### 3.1 – NO<sub>2</sub>

Oltre ai risultati viene riportata di seguito una breve presentazione del metodo.

Questo metodo di campionamento, si basa sul principio della diffusione molecolare (cioè senza l'utilizzo di una pompa), esso non fornisce valori di concentrazione in tempo reale come gli analizzatori automatici, ma solo le concentrazioni medie relative al periodo di campionamento. Il campionatore è costituito da un tubo in acrilico di dimensioni precise: 7 cm di lunghezza e 1 cm di diametro interno.

Ad una estremità del tubo, mediante un coperchietto in polietilene colorato, come riferimento, vengono fissate due griglie rotonde in acciaio inossidabile, rivestite di trietanolamina, un assorbente efficace per NO<sub>2</sub>, mentre l'altra estremità del tubo viene sigillata con un coperchietto trasparente amovibile.

Le osservazioni riguardanti i “captatori passivi” (Figura 12), rilevate nelle 13 stazioni approntate all'interno del Sito di Ispra, nei periodi di dicembre 1997 e aprile 1998 (della durata di 15 giorni ciascuno), hanno evidenziato valori medi di concentrazione ridotti che confermano una buona qualità dell'aria per quanto riguarda il biossido di azoto (NO<sub>2</sub>) (Tabella 7).

Le stazioni maggiormente trafficate (1, 2 e 3) confermano quanto evidenziato dai muschi (vedere discussione muschi) per quanto riguarda la concentrazione del piombo.

L'aumento di concentrazione, dell'NO<sub>2</sub> (e del piombo), è da imputarsi prevalentemente al traffico veicolare più intenso in queste aree, peraltro rimanendo abbondantemente al di sotto delle concentrazioni medie riscontrate in città italiane ed europee. (Bologna 38,4; Catania 47; Parigi 48 e Madrid 45 µg m<sup>-3</sup>).

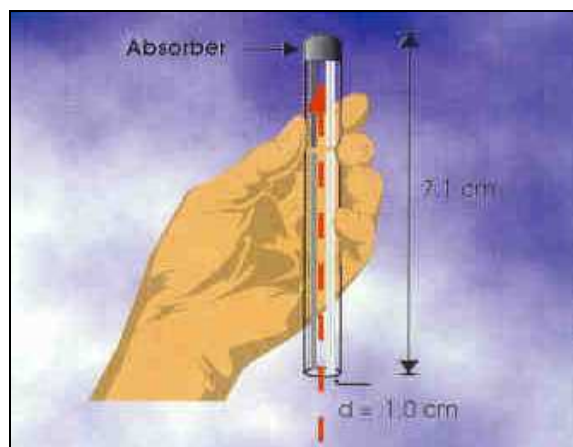


Figura 12 – “Captatore passivo”

La nuova legislazione europea, in via di approvazione, presenta un limite attuale di 80 µg m<sup>-3</sup> il quale dovrà essere ridotto entro il 2010 a 40 µg m<sup>-3</sup>. I valori medi riscontrati, già da oggi soddisfano ampiamente la legge in approvazione.

Tabella 7 – Risultati relativi alle determinazioni di NO<sub>2</sub>

stazioni	valore medio	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
dic. 97 (µg m <sup>-3</sup> )	27,4	33	30	31	30	27	28	25	25	20	25	26	32	24
apr. 98 (µg m <sup>-3</sup> )	22,8	25	26	30	24	22	20	22	19	21	26	21	22	19

### 3.2 - SUOLI RACCOLTI NEL SITO DI ISPRA (C.C.R.)

I risultati delle concentrazioni degli elementi Cd, Cr, Cu, Fe, Hg, Ni, Pb, V e Zn, ottenuti nei suoli superficiali raccolti nelle 13 stazioni di campionamento, sono riportati in appendice, mentre in Tabella 8 vengono riportati il valore medio, minimo e massimo.

Tabella 8 – Valore medio, minimo e massimo nei suoli del Sito di Ispra

Campione	Cd	Cr	Cu	Fe	Hg	Ni	Pb	V	Zn
	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg
<b>min.</b>	0.11	136	59	1900	0.02	20	43	6.3	141
<b>max.</b>	0.42	140	91	26600	0.1	144	104	37	213
<b>media</b>	0.24	138	72	19260	0.06	50	64	21	165
<b>(1) CCR Ispra</b>		126	24		0,05	86	52		78
<b>(2) Italia</b>		100	51			46	21		89
<b>(2) Europa</b>		53	20			27	39		68
<b>(3) USA</b>		53	25			20	20		74
<b>(4) DM 471 A</b>	2	150	120		1	120	100	90	150
<b>(4) DM 471 B</b>	15	800	600		5	500	1000	250	1500
<b>(5)verde/agricolo</b>	3	300	200		2	150	200		150
<b>(5)residenziale</b>	5	500	300		2	300	300		150
<b>(5) industriale</b>	15	800	1000		10	500	1000		1500

(1) Cenci et al., 2001; (2) Anonimo, 1997; (3) Lindsay, 1979; (4) Italia, 1999; (5) Pitea et al., 1998

Complessivamente i valori riscontrati non si discostano tra di loro ed i valori medi sono simili ai valori medi europei. Se confrontati con uno standard europeo, CRM 141R, che presenta caratteristiche alquanto simili ai suoli del Sito di Ispra, si può osservare come le concentrazioni risultino sovrapponibili.

Unica osservazione deve essere fatta per il Ni nelle stazioni 10, 11 e 12 poste in un' area collinare, dove i valori riscontrati sono stati più elevati. Tali valori sono stati confermati da Cenci e colleghi (2001) in uno studio che ha visto la raccolta di 99 campioni di suolo nell'area del Sito di Ispra.

Per quanto riguarda alcuni elementi quali Cd, Cr, Ni e Pb i valori ottenuti sono inferiori al valore di concentrazione mondiale (Lindsay, 1979).

Il confronto con i valori riportati dal DPR n. 471 del 1999 tabella A, per siti adibiti a verde pubblico e residenziale e i valori guida della regione Lombardia, pone i valori di concentrazione qui riscontrati in una situazione di totale sicurezza, fatta eccezione per l'elemento Zn, la cui concentrazione media supera di 15 unità il sopra menzionato limite.

L'utilizzo dei suoli, abbinato ai muschi, sembrerebbe in prima approssimazione escludere un "effetto suolo", fatta eccezione per Cr e Ni dove sussiste la possibilità che i due elementi, presenti nel suolo a più alte concentrazioni, abbiano contribuito nell'innalzare la concentrazione dei muschi. Indagini aggiuntive sarebbero auspicabili e potrebbero spiegare tale fenomeno.

### 3.3 – MUSCHI SITO DI ISPRA

Durante la raccolta dei campioni di muschio indigeno, nelle 13 Stazioni approntate nel Sito di Ispra, si sono dovute raccogliere più specie in quanto non in tutte vi era la presenza del muschio *Hypnum cupressiforme*. Il confronto dei risultati ottenuti presenta quindi un margine maggiore di incertezza. Alcuni autori (Folkesson, 1979; Ross, 1990; Bargagli et al., 1994) sostengono che l'adsorbimento/assorbimento dei metalli pesanti può variare, tra una specie e l'altra, non oltre il 20-

30% della concentrazione totale. Le tabelle A 3 illustrano le concentrazioni degli elementi considerati nei muschi e nei suoli e sono riportate in appendice.

Verranno ora considerati e discussi i risultati elemento per elemento sia per i muschi indigeni sia per i muschi trapiantati.

### 3.3.1 - Cadmio

L'elemento cadmio entra nell'ambiente mediante fertilizzanti utilizzati in agricoltura; un'altra importante via è data dalle emissioni dovute all'incenerimento di rifiuti e all'utilizzo di combustibili fossili. Altre fonti di emissione sono rappresentate dall'estrazione e da industrie che utilizzano metalli. Il valore base in Italia è compreso fra 0,2 e 0,3 mg kg<sup>-1</sup> mentre in alcune aree dell'Europa si possono riscontrare valori superiori a 0,5 (Rühling, 1994; UNECE, 2003).

La distribuzione dell'elemento per quanto riguarda i muschi indigeni (Figura 13) presenta un valore medio pari a 0,51 mg kg<sup>-1</sup>. I valori più elevati sono localizzati nella zona centrale e in direzione nord-ovest dove vi è la presenza dell'impianto di produzione di calore; affermare con certezza che tale impianto abbia una diretta influenza appare alquanto difficile, si può tuttavia ipotizzare che l'impianto abbia contribuito ad incrementare le concentrazioni di Cd poiché i caudici di muschio raccolto coprivano e hanno integrato le ricadute avvenute un periodo di circa 4 anni. I trasporti atmosferici dell'elemento giocano un ruolo importante, occorrerebbe quindi tenerne conto in modo adeguato utilizzando traccianti marcati al fine di definire quanto è dovuto alla produzione e ricaduta "locale" e quanto alla frazione veicolata da zone lontane. Per quanto riguarda i muschi trapiantati, i valori medi ottenuti nei tre periodi di raccolta rispettivamente pari a 0,3; 0,4 e 0,4 mg kg<sup>-1</sup>, mediante il posizionamento del muschio *Hypnum cupressiforme*, considerando il CV% pari a 11,7 evidenziano un andamento delle ricadute al suolo alquanto costante avvenuto nel periodo di osservazione: quanto detto avvalorata i risultati con l'utilizzo di muschi indigeni.

L'influenza delle numerose attività che si svolgono nel Sito, il traffico automobilistico, la combustione di rifiuti e di gas sembra abbia minimamente influito nell'innalzare la concentrazione del cadmio nell'intera area indagata.

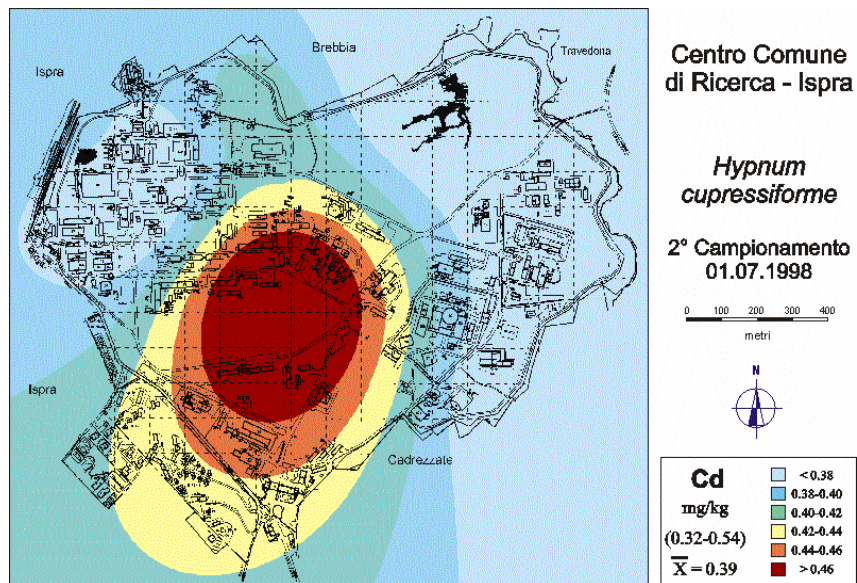
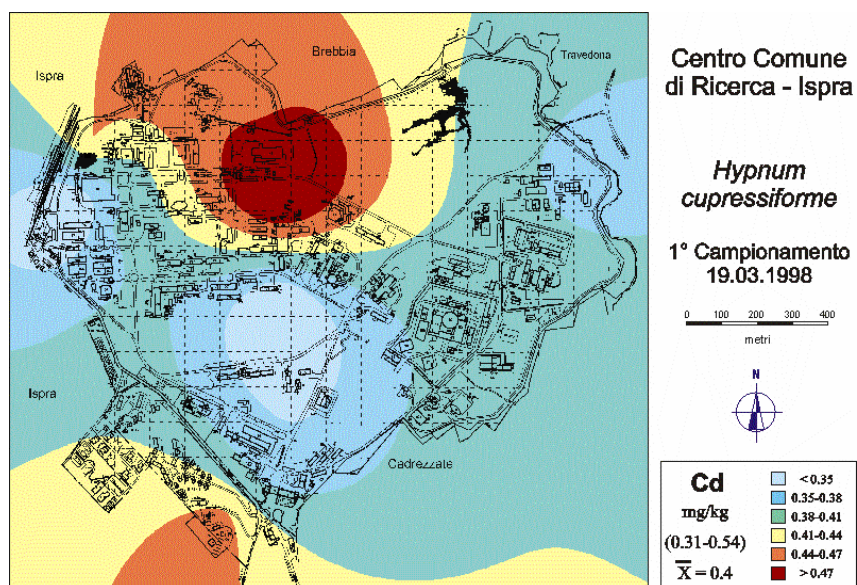
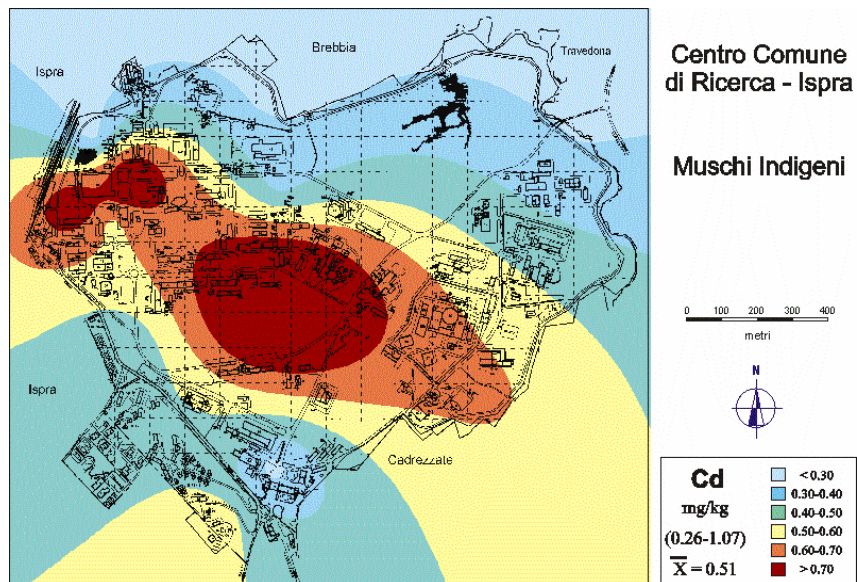


Figura 13 – Distribuzione della concentrazione del Cd ( $\text{mg kg}^{-1}$  p.s.) nelle stazioni del sito di Ispra utilizzando muschi indigeni e trapiantati

### 3.3.2 - Cromo e Nichel

Le principali sorgenti di Cr e Ni sono imputabili prevalentemente a industrie di ferro e acciaio; un'altra importante fonte è da attribuire alla combustione dei prodotti del petrolio e alle emissioni dei termodistruttori. I valori base (a ridotta o assente pressione industriale) in Italia sono compresi per i due elementi fra 0,5 e 1 mg kg<sup>-1</sup>.

Alcune aree scandinave e portoghesi mostrano concentrazioni 5-10 volte superiori, le cause sono dovute ad una importante produzione interna degli elementi e ad un trasporto mediato dai venti e dalle piogge.

Nell'area indagata, i valori medi dei risultati ottenuti per l'elemento cromo, con muschi indigeni e con muschi trapiantati (livello iniziale e primo periodo di utilizzo), sono rispettivamente pari a 2,84; 1,93 e 2,57 mg kg<sup>-1</sup>.

Considerando il CV% per l'elemento cromo pari a 32,1%, si possono escludere importanti deposizioni dell'elemento dovute alle molteplici attività e al traffico veicolare all'interno del C.C.R.

Dall'analisi dei muschi indigeni, l'area maggiormente interessata appare quella situata nella zona centro-nord (Figura 14) alquanto simile a quella relativa all'elemento Ni (Figura 15).

Un andamento qualitativamente identico all'elemento cromo viene mostrato dal nichel (muschio indigeno 4,6; livello iniziale 3,4 e primo campionamento 5,4 mg kg<sup>-1</sup>) che presenta un CV% di 22,7.

I valori medi di concentrazione di cromo e nichel nel secondo periodo sono risultati rispettivamente pari a 6,8 e 18,8 mg kg<sup>-1</sup>. Non essendo in possesso di dati che supportano le cause che hanno prodotto tale aumento di concentrazione di Ni e Cr, verificatosi nei muschi collezionati nel secondo periodo, possiamo solo ipotizzare come le abbondanti piogge primaverili abbiano provocato un "effetto suolo". Come detto in precedenza tale ipotesi andrebbe avvalorata con ulteriori indagini al fine di confermare o smentire l'ipotesi fatta. Un simile incremento di concentrazione dovrebbe venire imputato solamente alla precipitazione di acque meteoriche e deposizioni secche ricche nei due elementi. Quanto detto viene supportato dalla distribuzione pressochè costante riscontrata sull'intera area del centro che escluderebbe una contaminazione puntiforme. Considerando i venti predominanti si doveva avere un'area scoperta nel caso che la sorgente dei due elementi fosse all'interno del Sito.

Concentrazioni simili sono riscontrabili solo in aree contaminate quali Romania, Russia e Repubblica Ceca (Rühling, 1994; UNECE, 2003), e in alcune parti della Provincia di La Spezia (Cenci *et al.*, 1998).

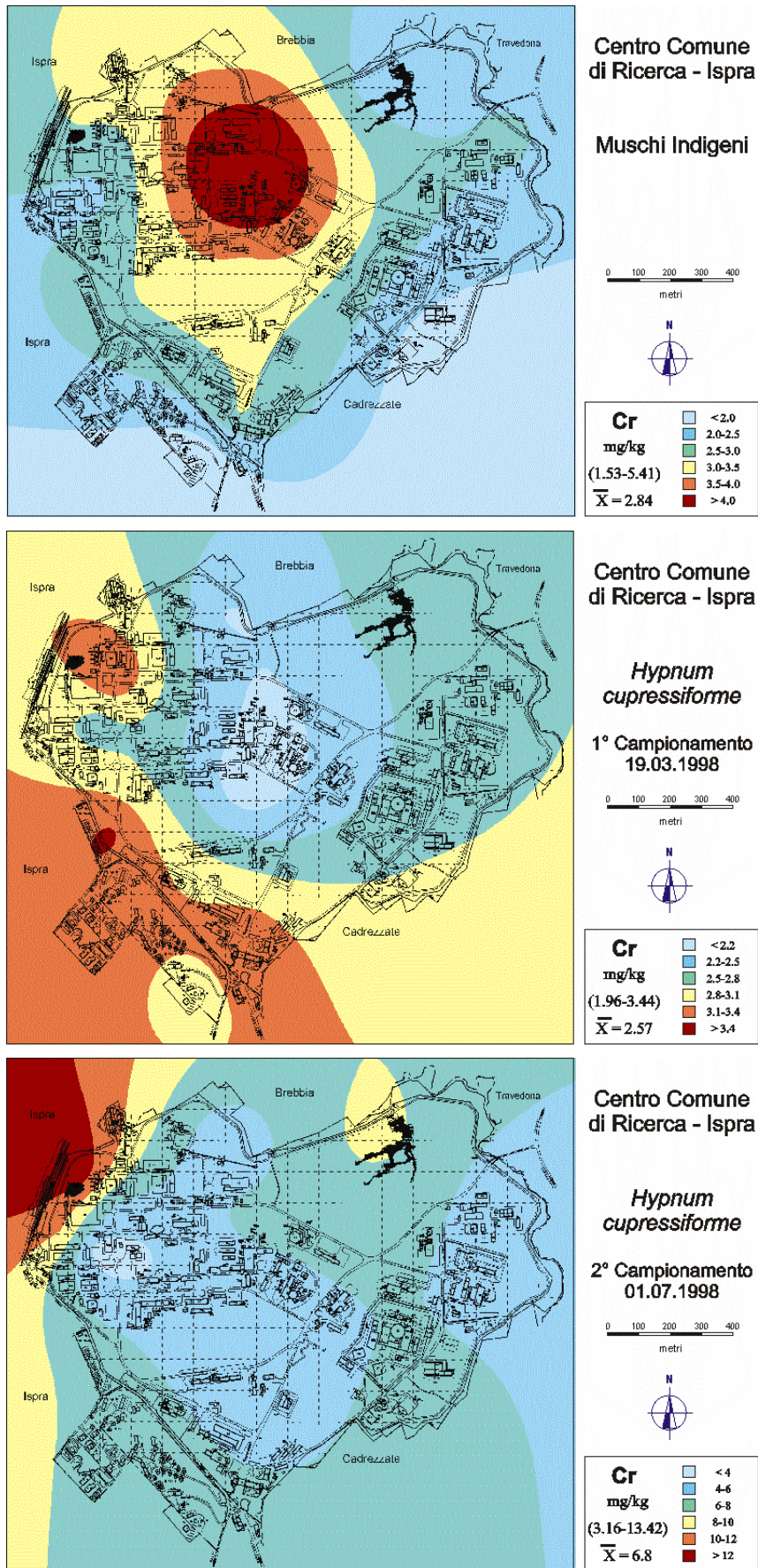


Figura 14 - Distribuzione della concentrazione del Cr ( $\text{mg kg}^{-1}$  p.s.) nelle stazioni del sito di Ispra utilizzando muschi indigeni e trapiantati

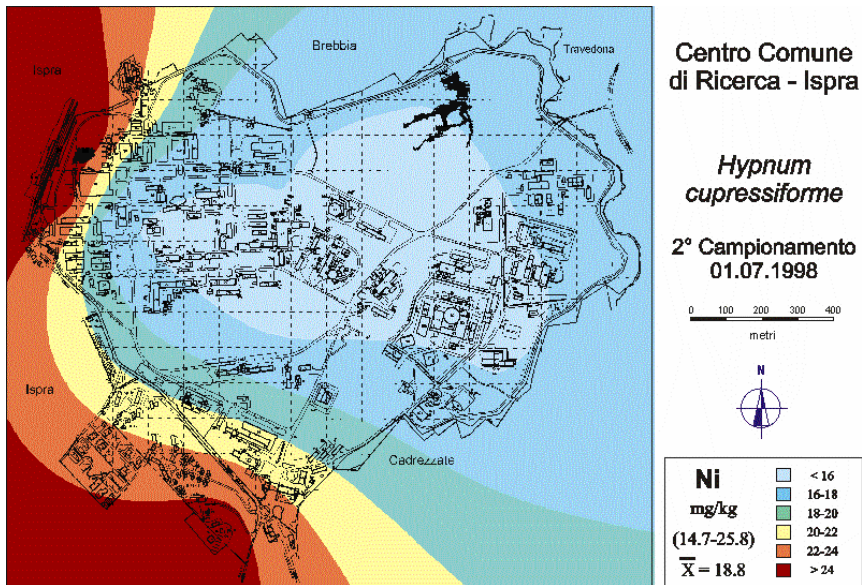
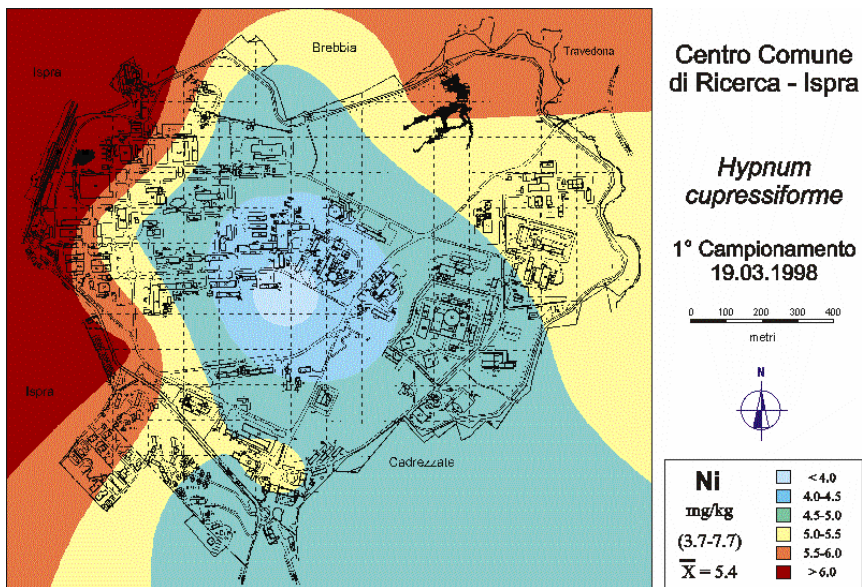
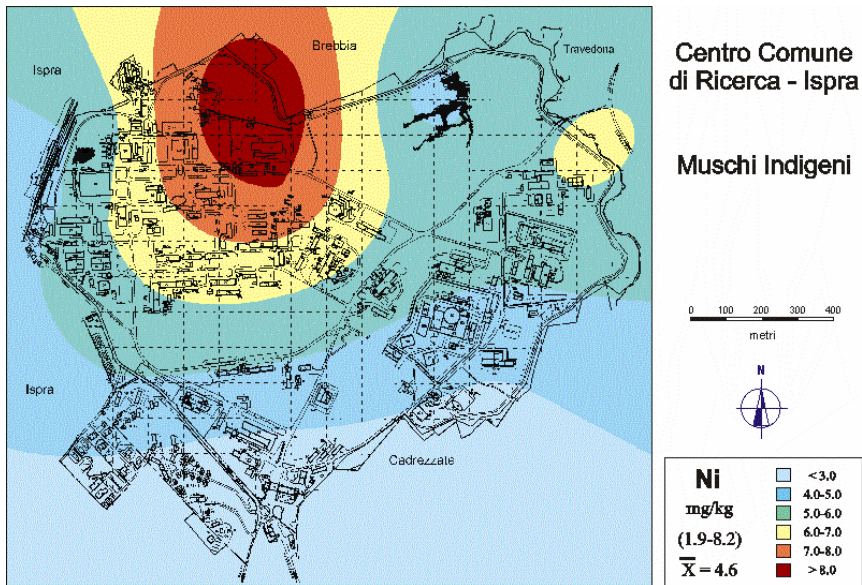


Figura 15 - Distribuzione della concentrazione del Ni ( $\text{mg kg}^{-1}$  p.s.) nelle stazioni del sito di Ispra utilizzando muschi indigeni e trapiantati



### 3.3.3 - Rame, Mercurio e Zinco

La presenza di questi tre elementi nell'ambiente è storicamente nota, gli utilizzi sono innumerevoli come pure le fonti di immissione.

Grandi impianti per la produzione di energia elettrica, termodistruttori ed altre strutture immettono giornalmente importanti quantità di rame, mercurio e zinco.

I valori base in Italia e in Europa sono rispettivamente per il rame 8 e 12 mg kg<sup>-1</sup>; per lo zinco 27 e 40, mentre per il mercurio il valore base in Italia è pari a 0,07 mentre in Europa è pari a 0,085 mg kg<sup>-1</sup>.

I risultati medi più elevati sono ottenuti utilizzando i muschi indigeni, in quanto coprono un periodo di più anni (Cu 13,4; Hg 0,114 e Zn 84 mg kg<sup>-1</sup>). La distribuzione sull'intera area, fatta eccezione per poche stazioni, risulta alquanto monotona (Figure 16, 17 e 18).

Solo lo Zn nei muschi indigeni presenta nella area occupata dall'officina, termodistruttore e impianto per il calore i valori più elevati. Quanto detto appare ovvio per la presenza di strutture fabbricate con lo zinco.

Per quanto concerne l'utilizzo dei muschi trapiantati, considerando il CV%, solo in alcune stazioni, in particolare per lo zinco, si è ottenuto un incremento di concentrazione. Questi ridotti aumenti possono venire imputati a sorgenti puntiformi presenti sul territorio.

I valori medi di concentrazione in *Hypnum cupressiforme* ottenuti all'inizio dell'esperimento (valore iniziale) e i risultati del secondo campionamento sono per rame 7,54 e 10,89, mercurio 0,069 e 0,079, zinco 28,6 e 61,96.

Complessivamente la situazione risulta confortante: i valori ottenuti sono raffrontabili alle aree europee con una ridotta pressione antropica. In Europa valori doppi di concentrazione per Cu e Zn si riscontrano in Olanda, ex Germania dell'est e Russia.

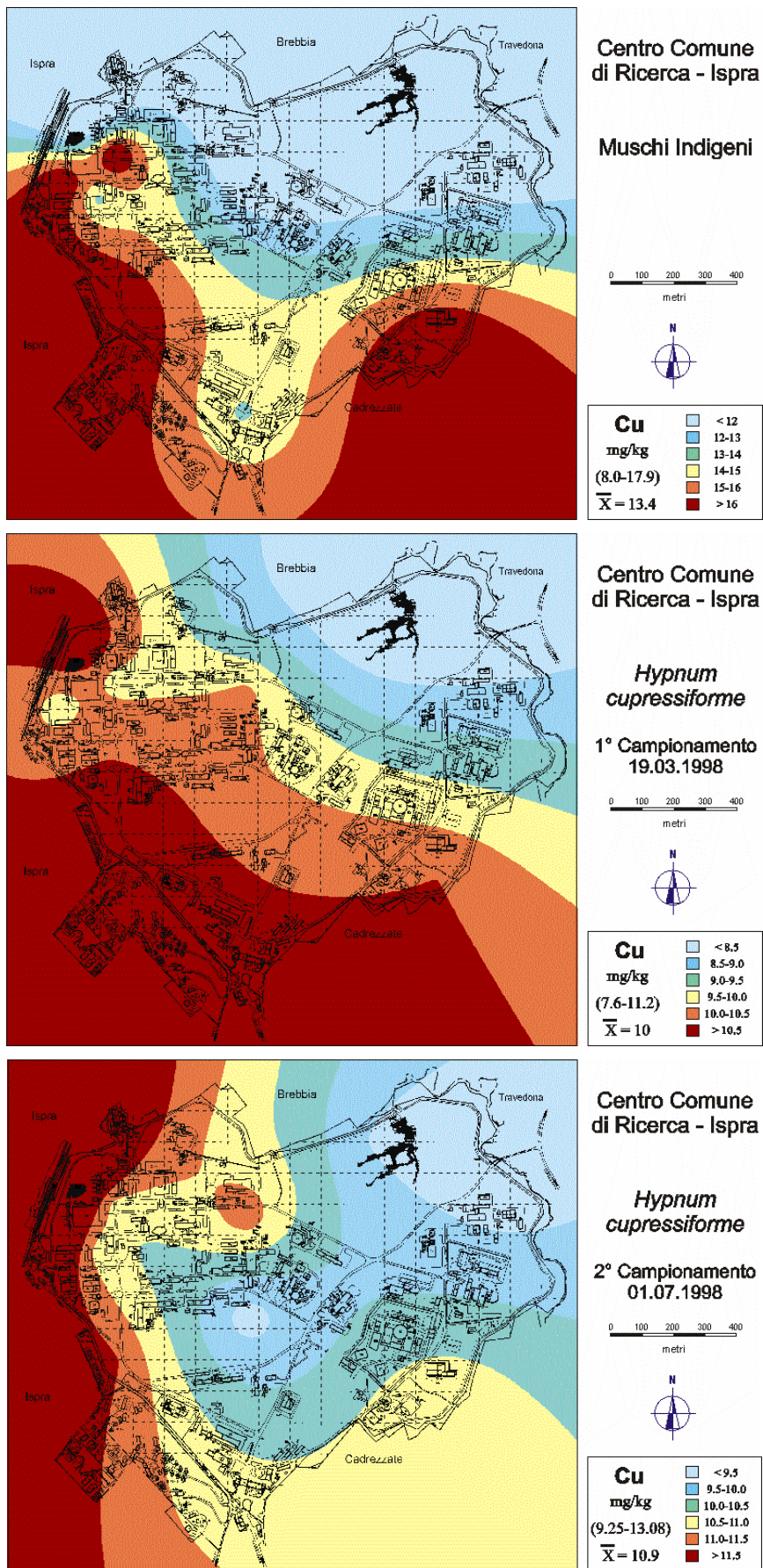


Figura 16 - Distribuzione della concentrazione del Cu ( $\text{mg kg}^{-1}$  p.s.) nelle stazioni del sito di Ispra utilizzando muschi indigeni e trapiantati

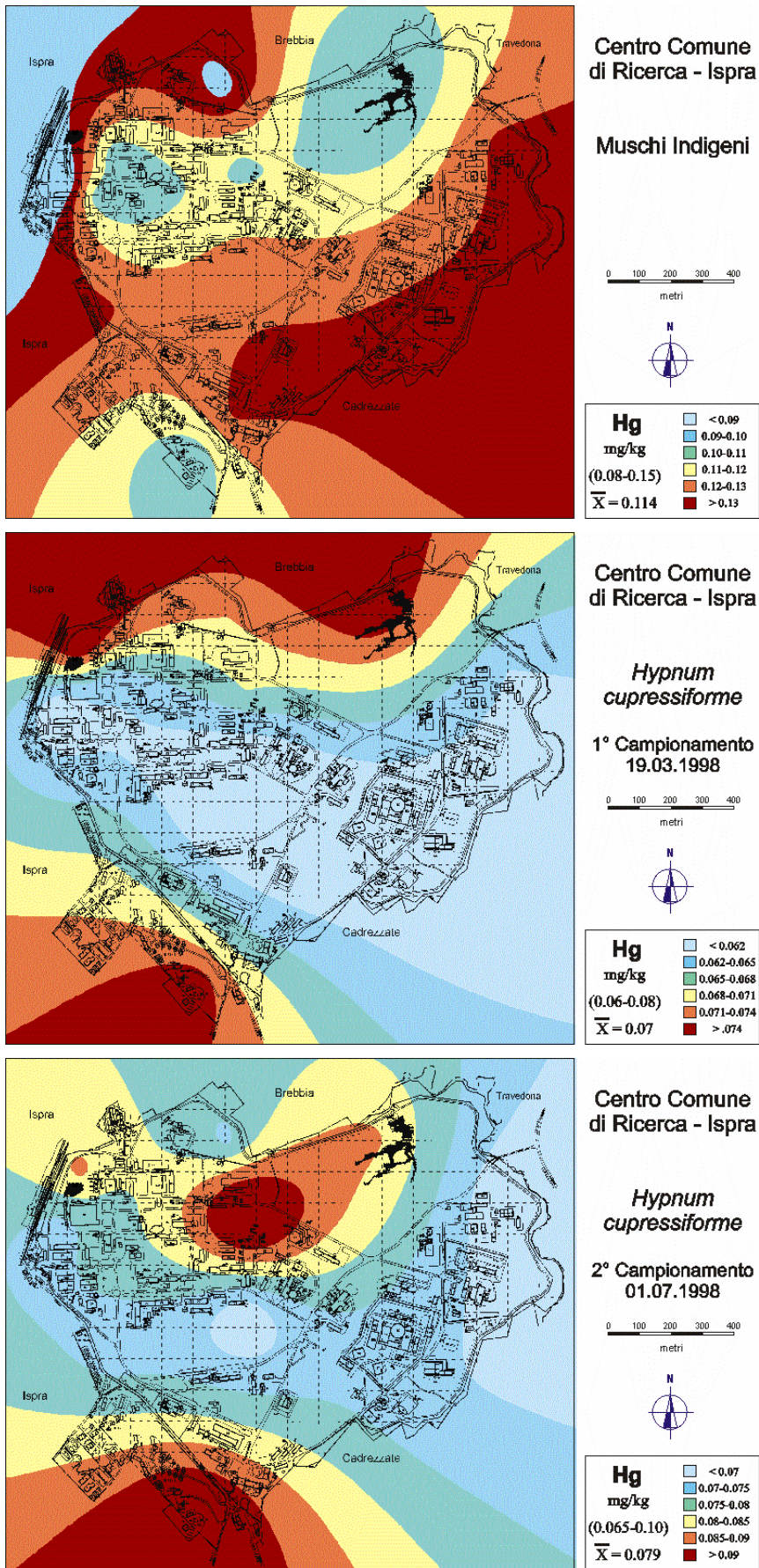


Figura 17 - Distribuzione della concentrazione del Hg ( $\text{mg kg}^{-1}$  p.s.) nelle stazioni del sito di Ispra utilizzando muschi indigeni e trapiantati

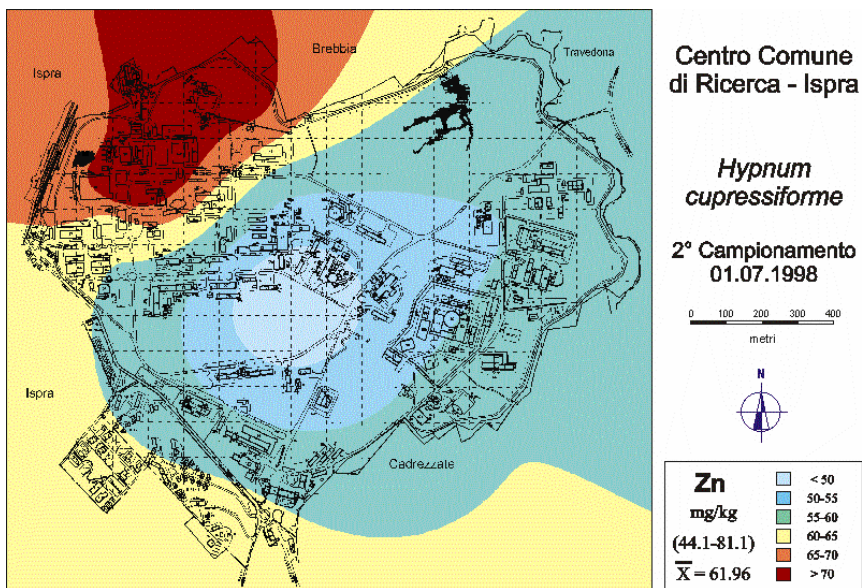
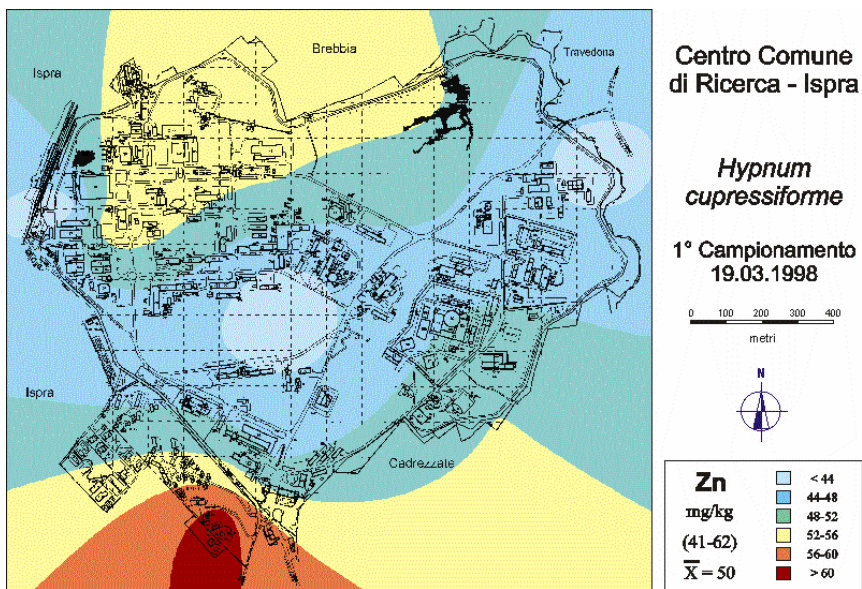
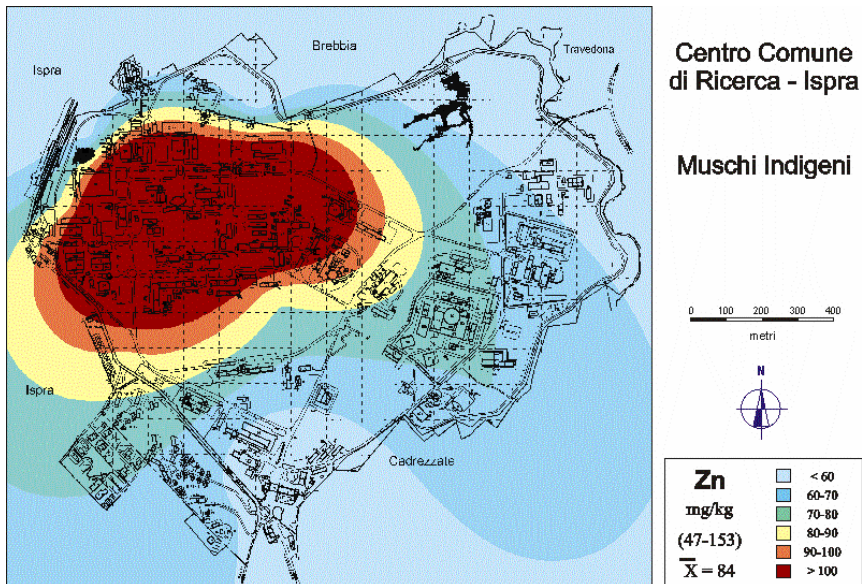


Figura 18 - Distribuzione della concentrazione dello Zn ( $\text{mg kg}^{-1}$  p.s.) nelle stazioni del sito di Ispra utilizzando muschi indigeni e trapiantati

### 3.3.4 - Piombo

Miniere, industrie e veicoli a motore (sino all'avvento delle marmitte catalizzate), a seguito della combustione di carburanti, sono le principali fonti di immissione dell'elemento; occorre inoltre tenere presente, e vale anche per gli altri elementi) l'importanza del trasporto atmosferico a lunga distanza.

L'utilizzo del piombo nelle benzine in Italia ha subito una drastica diminuzione negli ultimi anni, mentre nell'est dell'Europa il numero di autovettura risulta ancora molto elevato.

I valori base più ridotti si trovano in Scozia e in Scandinavia con circa  $5 \text{ mg kg}^{-1}$  mentre in Italia si ha un valore pari a 15. I valori più elevati si riscontrano in Polonia con  $269 \text{ mg kg}^{-1}$ , dovuti a contaminazioni di origine prevalentemente industriale.

Le concentrazioni ottenute dall'utilizzo del muschio indigeno descrivono una situazione chiara e confortante. I valori di concentrazione più elevati si riscontrano nelle stazioni 2 ( $67,9 \text{ mg kg}^{-1}$ ) e 3 ( $52,2$ ) che rappresentano le zone più trafficate del Sito di Ispra, essendo una adiacente all'entrata del C.C.R. e l'altra nelle vicinanze delle mense (Figura 19).

Per quanto riguarda i muschi trapiantati, le aree maggiormente interessate sono risultate sovrapponibili e interessano la zona posta a nord-ovest-sud del Sito di Ispra a testimonianza dell'uniformità dell'origine dell'elemento. Si è registrato un incremento della concentrazione dal momento del posizionamento del muschio (valore iniziale  $9,7 \text{ mg kg}^{-1}$ ), al primo campionamento ( $23,7$ ) sino al periodo di raccolta del secondo campionamento ( $26,9$ ), fatta eccezione per la stazione 13. Tale aumento era atteso in quanto al piombo rilasciato dalle autovetture va aggiunta la frazione veicolata dal trasporto atmosferico.

La situazione qualitativa riferita al piombo nella micro-area indagata si pone in una scala europea di media qualità, l'elevato utilizzo di veicoli a motore influisce nell'innalzare le ricadute al suolo dell'elemento.

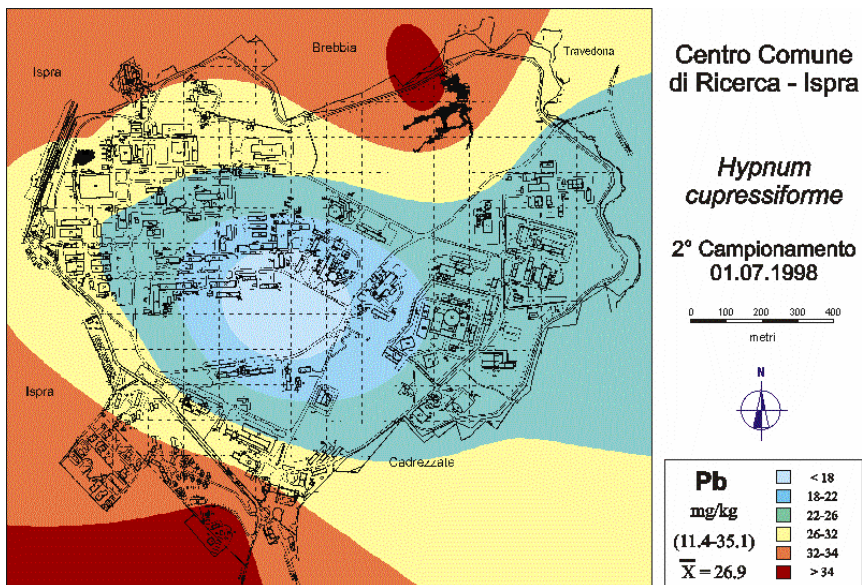
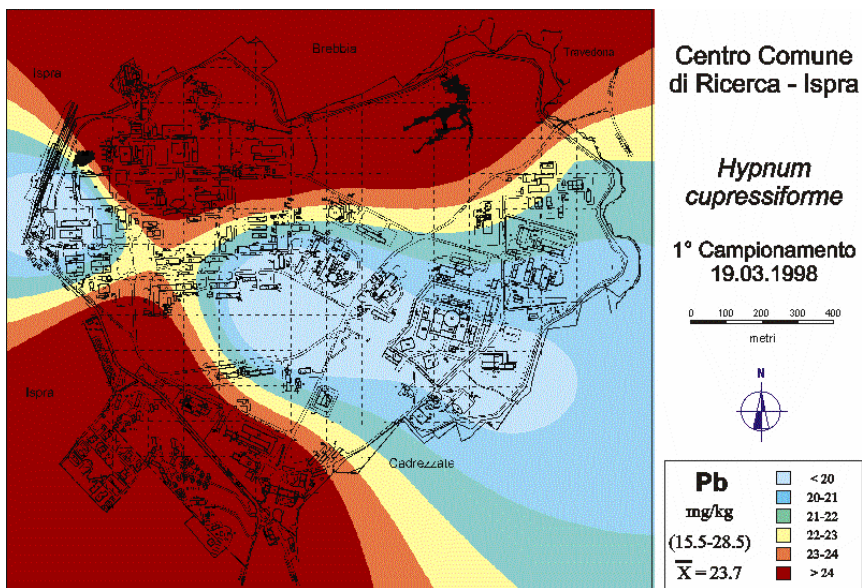
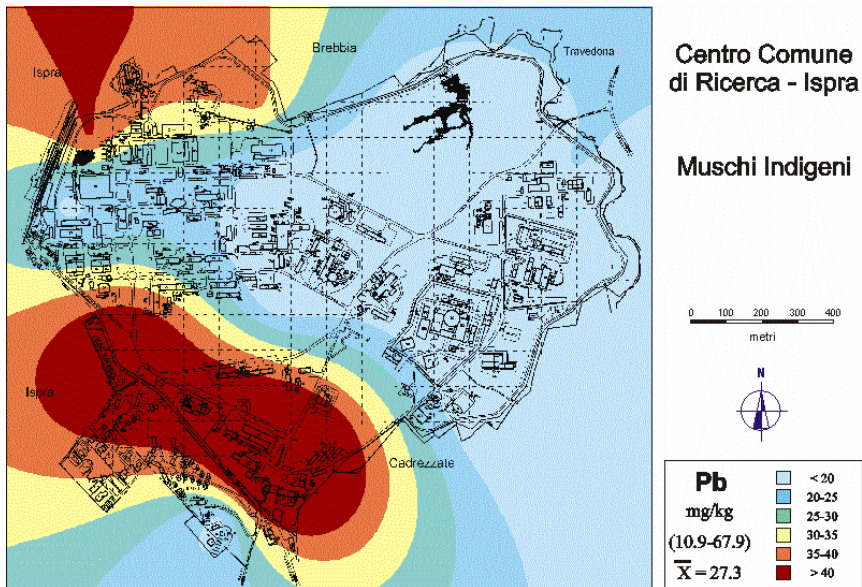


Figura 19- Distribuzione della concentrazione del Pb ( $\text{mg kg}^{-1}$  p.s.) nelle stazioni del sito di Ispra utilizzando muschi indigeni e trapiantati

### 3.3.5 - Ferro

Il ferro è emesso in atmosfera da industrie per la produzione di acciai e dalle miniere mediante processi di estrazione e macinatura del minerale.

Polveri contenenti ferro sono originate da impianti che utilizzano prevalentemente, come combustibile, carbone.

Un'altra fonte da considerare è data dalle molteplici attività svolte in agricoltura (aratura, semina etc.); la concentrazione di ferro nei suoli si aggira sul 2-3%.

Va ricordato l'intenso traffico automobilistico che, risolvendo particelle, le immette nell'ambiente aeriforme; queste ricadendo possono innalzare la concentrazione, come nel nostro caso, nei muschi.

Osservando l'andamento della concentrazione nello spazio dell'elemento ferro nei muschi indigeni (figura 20), si nota che la distribuzione della concentrazione vede i valori medi più elevati nelle aree più trafficate (stazioni 2, 3 e 9).

I valori per l'intera area sono compresi fra 473 e 2322 mg kg<sup>-1</sup>.

I risultati ottenuti per il Fe, mediante muschi trapiantati, confermano e rafforzano quanto scritto precedentemente in merito all'origine della provenienza degli elementi cromo e nichel.

Nell'ultimo campionamento le concentrazioni sono drasticamente aumentate passando ad un valore medio di 4536 mg kg<sup>-1</sup>: questo aumento potrebbe essere imputato in parte a fonti interne, ma soprattutto a provenienze esterne al Sito veicolate dai venti e ricadute attraverso le piogge. Il valore medio iniziale in ferro è paragonabile alle concentrazioni riscontrate in gran parte del territorio dell'Europa.

In Europa valori simili vengono riscontrati in alcune aree del Portogallo, dell'ex Germania dell'est e della Repubblica Ceca.

### 3.3.6 - Vanadio

Nell'ambiente il vanadio viene immesso principalmente dall'utilizzo di combustibili fossili (carbone, oli pesanti) e dalle raffinerie di petrolio.

Il vanadio viene utilizzato per ottenere leghe speciali; le applicazioni vanno dall'ortodonzia alle strutture aereospaziali, a parti di reattori nucleari.

Polveri derivanti dai residui di combustione possono contenere da 27 a 1260 mg kg<sup>-1</sup> dell'elemento (Makinen, 1983).

Una completa discussione per quanto riguarda il vanadio non può venire effettuata in quanto mancano i risultati del secondo campionamento; mancanza dovuta ad un guasto della strumentazione analitica (Figura 21).

Per quanto riguarda i muschi indigeni, l'area interessata ai valori più alti di concentrazione è risultata essere la parte sud-ovest comprendente l'entrata del Sito. Il valore medio riscontrato 3,1 mg kg<sup>-1</sup> si adegua alle concentrazioni medie riscontrate in Inghilterra, Germania e Danimarca.

Con i muschi trapiantati la distribuzione spaziale della concentrazione è presente lungo la periferia sud-ovest del Sito dove vi è la presenza della strada che collega il centro con il paese di Ispra; il valore di concentrazione, al momento del posizionamento dei muschi è stato pari a 2,23. Tale concentrazione saliva a 5,06 mg kg<sup>-1</sup> nel primo campionamento.

In Europa i valori più elevati si riscontrano in Romania, nell'ex Germania dell'est, in Russia, nella Repubblica Ceca e in alcune zone della Spagna e dell'Olanda (Rühling, 1994; UNECE, 2003).

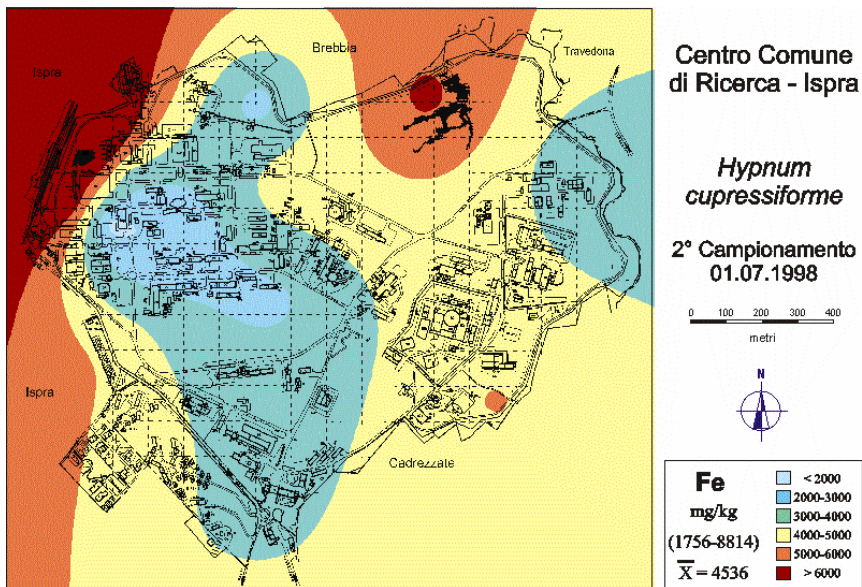
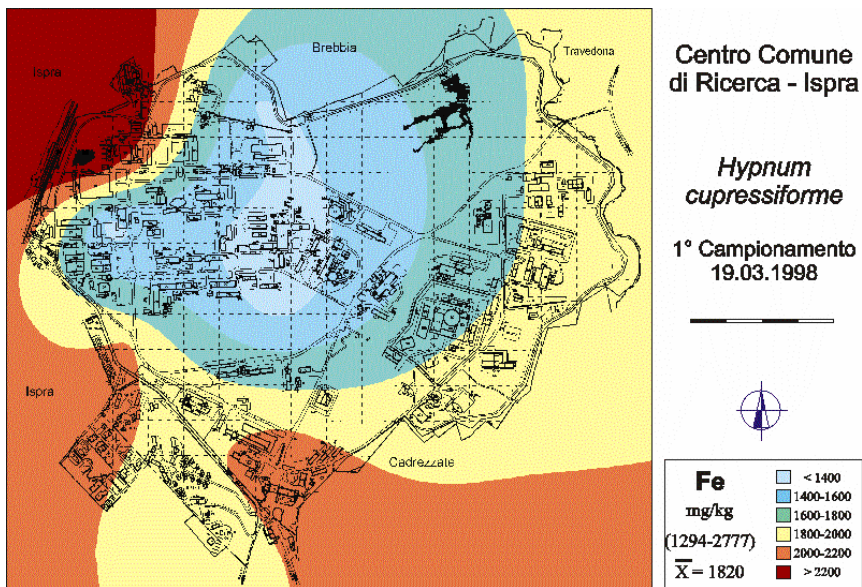
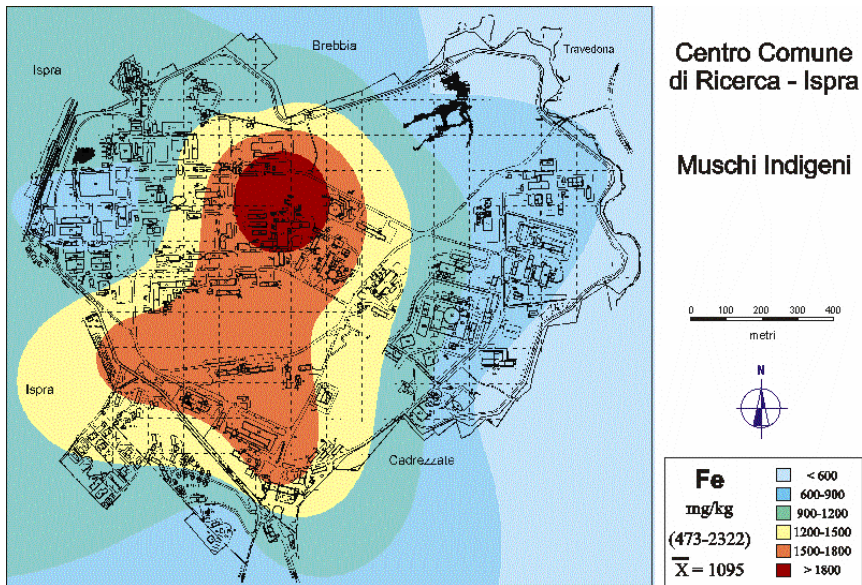


Figura 20 - Distribuzione della concentrazione del Fe ( $\text{mg kg}^{-1}$  p.s.) nelle stazioni del sito di Ispra utilizzando muschi indigeni e trapiantati



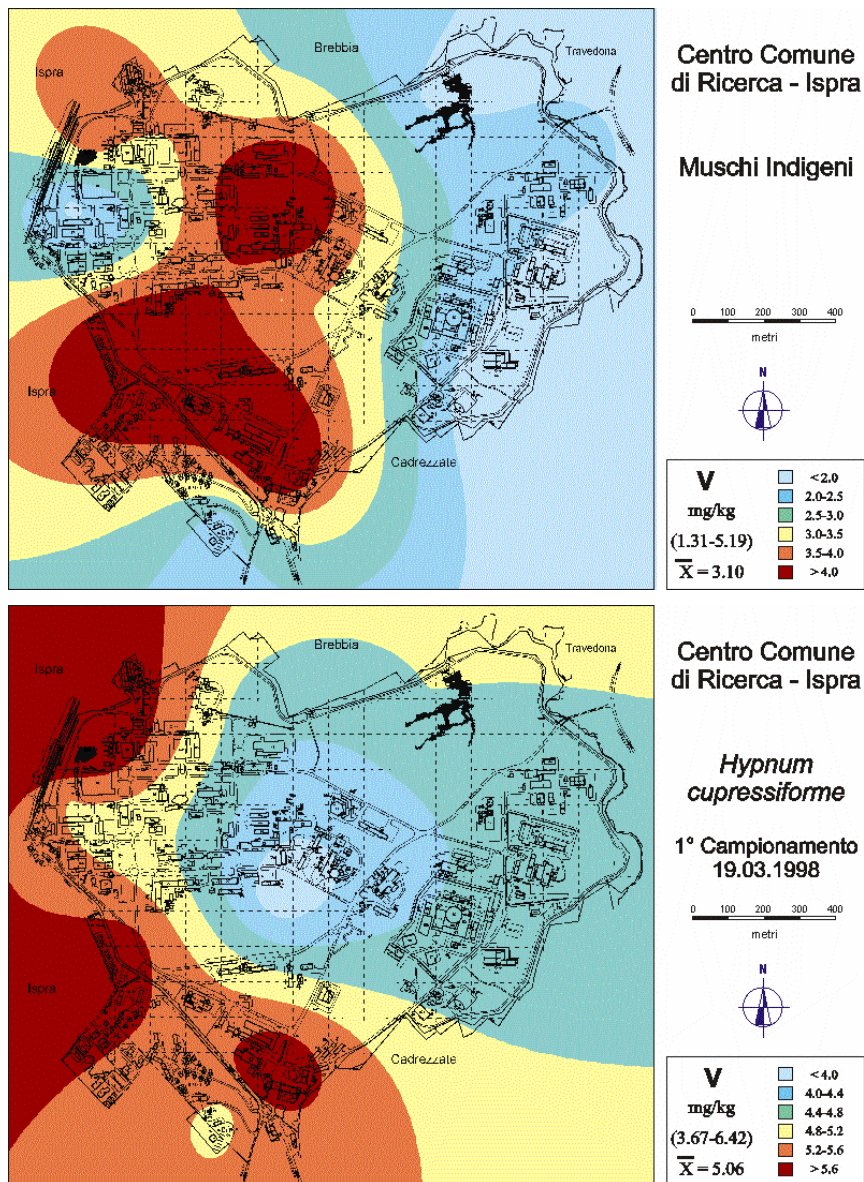


Figura 21 - Distribuzione della concentrazione del V ( $\text{mg kg}^{-1}$  p.s.) nelle stazioni del sito di Ispra utilizzando muschi indigeni e trapiantati

### 3.4 – MUSCHI PROVINCIA DI VARESE

La distribuzione delle concentrazioni di Cd, Cr, Cu, Fe, Hg, Ni, Pb e Zn viene rappresentata graficamente con istogrammi nelle figure 22-28

Oltre ai valori di concentrazione, riscontrati nelle 7 stazioni, sono espressi in grafico (da Figura 22 a Figura 28) i “*valori base italiani*” (Cenci *et al.*, 1998) ed europei (Rühling, 1994) per un immediato raffronto, al fine di facilitare l’interpretazione.

*Per valori base si intendono quelle concentrazioni riscontrate in aree a ridotta pressione antropica o naturali come ad esempio i parchi.*

I risultati ottenuti nelle singole stazioni vengono riportati in tabella 9:

Tabella 9 – Valori di concentrazione nei muschi per le 7 stazioni della Provincia di Varese

Elementi	Cd	Cr	Cu	Hg	Ni	Pb	Zn
Concentrazione	mg kg <sup>-1</sup>	mg kg <sup>-1</sup>	mg kg <sup>-1</sup>	mg kg <sup>-1</sup>	mg kg <sup>-1</sup>	mg kg <sup>-1</sup>	mg kg <sup>-1</sup>
Stazioni							
<b>Maccagno</b>	0.78	<b>2.3</b>	15	0.10	12	32	<b>74</b>
<b>Arcumeggia</b>	0.41	<b>11.9</b>	<b>9</b>	0.11	21	<b>5</b>	107
<b>Induno Olona</b>	0.53	7.4	<b>16</b>	0.12	13	35	<b>204</b>
<b>Venegono S.</b>	0.38	2.9	12	<b>0.27</b>	12	<b>45</b>	106
<b>Golasecca</b>	0.81	3.4	14	<b>0.06</b>	13	21	105
<b>Gorla Minore</b>	<b>0.32</b>	2.7	14	0.08	<b>41</b>	25	77
<b>Lonate Pozzolo</b>	<b>0.86</b>	3.4	12	0.08	<b>11</b>	18	99

La raccolta del muschio nella Provincia di Varese è avvenuta nel mese di giugno 1998; sono stati utilizzati, osservando le norme A.N.P.A., i primi 3 cm dei caulidii della specie *Hypnum cupressiforme*.

L'area in esame presenta una superficie di 1199 km<sup>2</sup>: la vastità del territorio indagato imporrebbe di considerare, oltre alle ricadute locali, quelle provenienti da aree più lontane, ma l'utilizzo di traccianti non era compreso negli scopi di questo lavoro.

Per quanto riguarda la produzione "interna" all'area in esame e quindi la distribuzione delle concentrazioni degli elementi indagati, occorre considerare in modo accurato le innumerevoli presenze di potenziali fonti inquinanti.

Sono presenti nel territorio della Provincia di Varese 13 centrali termoelettriche, 6 termodistruttori, 3 cementifici di notevole entità, 40 fonderie, 43 tra galvanoplastiche e pulitura di metalli, 141 ditte meccaniche, 6 metallurgiche. Il considerevole numero di potenziali fonti si ripercuote sulla qualità dell'aria e quindi sulle deposizioni al suolo di metalli e, con differente entità e modalità, di altri contaminanti quali per esempio radionuclidi e composti organici.

La Provincia di Varese, a partire dagli anni 50 sino ad oggi, appartiene a quel ristretto numero di aree più industrializzate d'Italia e d'Europa. Come diretta conseguenza del benessere economico la qualità dell'ambiente si è ridotta.

Sul territorio della Provincia incidono, in aggiunta all'elenco già descritto, le deposizioni prodotte da un insieme di 740 attività che comprendono verniciature, falegnamerie e piccole industrie che svolgono differenti ruoli, una loro descrizione dettagliata delle attività in provincia è elencata in appendice (tabella A2).

Questa molteplicità di attività permette di comprendere il tipo di contaminazione e giustifica, in alcuni casi, i valori elevati di concentrazione che si riscontrano nell'area indagata.

Nella Provincia la produzione totale di metalli pesanti veicolati nell'aria subisce due diversi destini: una parte ricade sul territorio, un'altra va a depositarsi in aree più remote.

### 3.4.1 - Cadmio e Zinco

Per l'elemento cadmio (Figura 22) si riscontrano nelle località Maccagno, Golasecca e Lonate Pozzolo elevate concentrazioni riscontrabili solamente in poche aree europee (Olanda, Portogallo, Polonia e Repubblica Ceca, Rühling, 1994). Il valore medio è pari a  $0,82 \text{ mg kg}^{-1}$ .

La presunta causa delle elevate concentrazioni, nelle ultime due località, potrebbe essere imputata alla presenza di un termodistruttore per rifiuti solidi urbani da 400 tonnellate/giorno e numerose ditte metallurgiche che gravano sul territorio.

I valori più elevati riscontrati sono confermati dagli elevati valori di zinco che si riscontrano su tutta l'area (Figura 23).

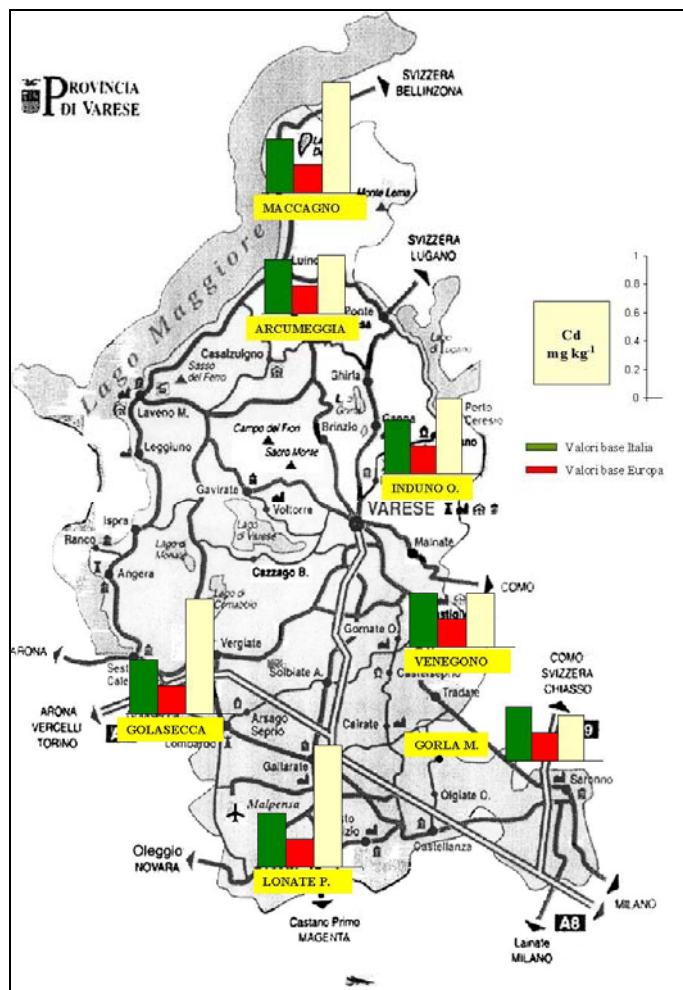


Figura 22 – Distribuzione della concentrazione di Cd nella Provincia di Varese utilizzando muschio indigeno (*Hypnum cupressiforme*) e valori base italiani ed europei

Le concentrazioni di zinco, comprese tra  $74$  e  $204 \text{ mg kg}^{-1}$ , dimostrano che le numerose industrie, che lavorano e utilizzano metalli, incidono significativamente sulla qualità dell'aria e sulle deposizioni al suolo dell'elemento, e pongono la Provincia di Varese tra le aree con valori più elevati dell'intera Europa.

Valori simili si riscontrano in Germania nell'area della Ruhr che presenta una elevata concentrazione di industrie, in ridotte aree del Portogallo e della Svizzera, in Romania, in Inghilterra e in una vasta area comprendente Polonia e Slovacchia. I valori base riscontrati in Italia sono nell'ordine di alcune decine di  $\text{mg kg}^{-1}$ , significativamente più ridotti.

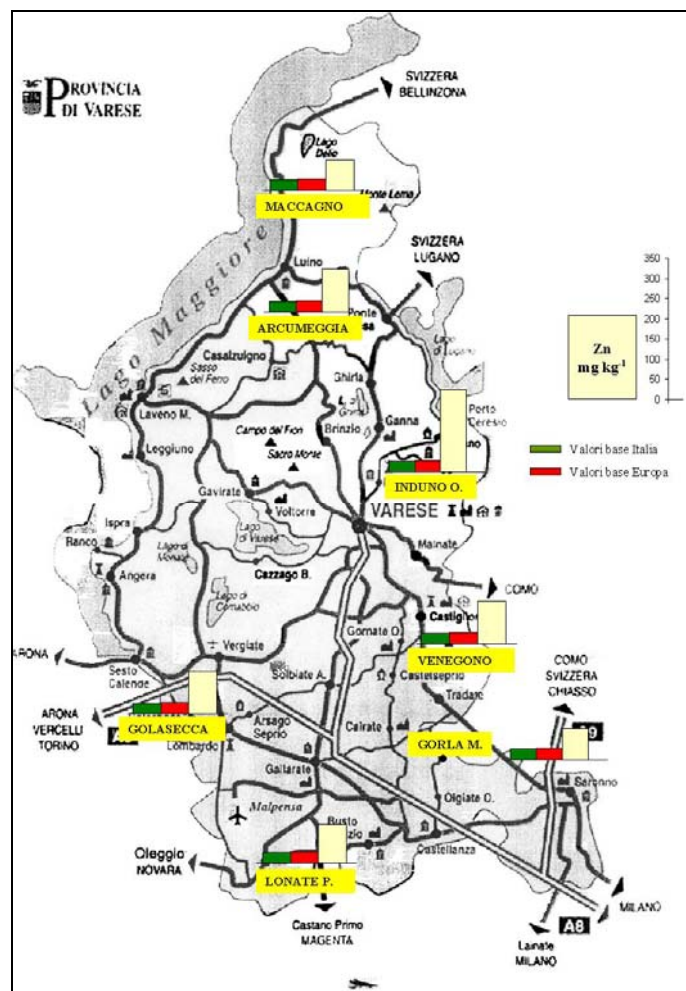


Figura 23 - Distribuzione della concentrazione di Zn nella Provincia di Varese utilizzando muschio indigeno (*Hypnum cupressiforme*) e valori base italiani ed europei

### 3.4.2 - Nichel

La distribuzione del nichel mostra un quadro poco confortante (Figura 24). Il valore massimo si riscontra in località Gorla Minore ( $41 \text{ mg kg}^{-1}$ ) mentre il valore minimo a Lonate Pozzolo (11): una ulteriore conferma della presenza delle numerose attività (industrie, utilizzo di combustibili fossili), illustrate precedentemente, presenti sul territorio. Valori simili si riscontrano in aree italiane ad elevata pressione antropica.

Valori simili sono presenti in Romania, in alcune aree di Portogallo e Inghilterra e una vasta area della zona nord della Russia. Per le restanti aree europee i valori sono dell'ordine di qualche unità (UNECE, 2003).

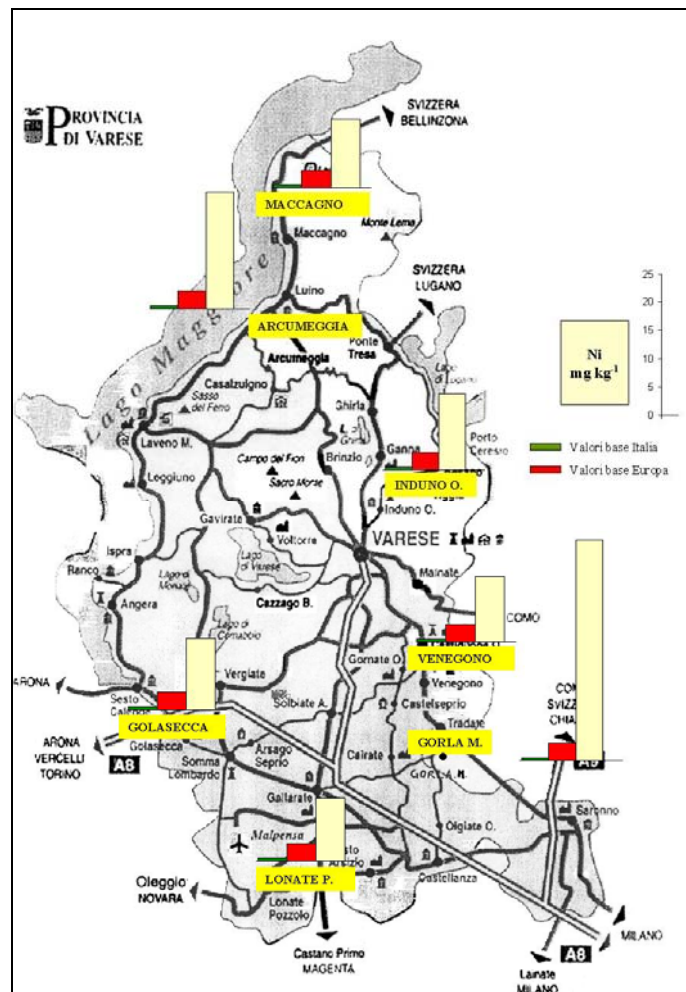


Figura 24 - Distribuzione della concentrazione di Ni nella Provincia di Varese utilizzando muschio indigeno (*Hypnum cupressiforme*) e valori base italiani ed europei

### 3.4.3 - Rame, Cromo e Piombo

Gli elementi rame, cromo e piombo presentano una situazione delle concentrazioni più tranquillizzante in quanto i valori riscontrati si pongono vicini ai valori base italiani ed europei.

La provenienza di questi tre elementi è da imputare alle stesse fonti di emissione, presenti sul territorio, già ricordate in precedenza.

Per quanto riguarda il rame si osserva un andamento monotono (Figura 25) con massima concentrazione in località Induno Olona (16 mg kg<sup>-1</sup>) ed una concentrazione minima ad Arcumeggia (9). Il valore medio (13,1) risulta di poco superiore al valore base italiano (8 mg kg<sup>-1</sup>).

I valori di concentrazione osservati sono di poco superiori ai valori medi che si riscontrano in Europa (UNECE, 2003), fanno eccezione alcune aree, già citate, della Ruhr in Germania, in Olanda e nella parte sud occidentale della Polonia (Rühling, 1994).

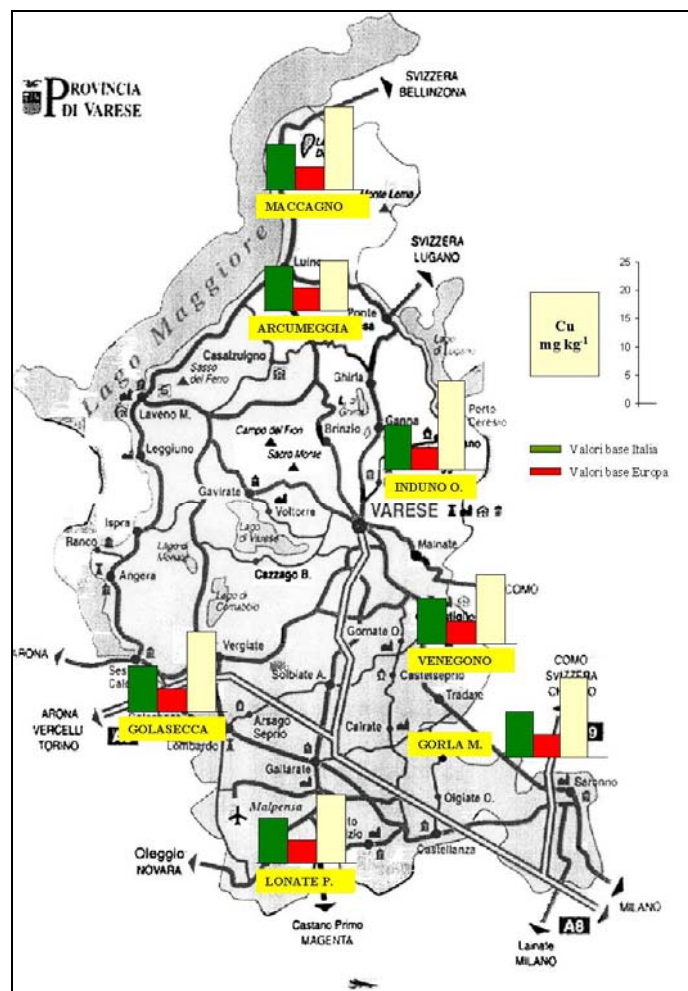


Figura 25 - Distribuzione della concentrazione di Cu nella Provincia di Varese utilizzando muschio indigeno (*Hypnum cupressiforme*) e valori base italiani ed europei

Il cromo, emesso prevalentemente dalle fonti locali elencate, evidenzia un andamento abbastanza costante su tutta l'area indagata (Figura 26), con valori superiori a quelli riscontrati in aree a ridotta pressione antropica.

Fanno eccezione i comuni di Arcumeggia (11,9 mg kg<sup>-1</sup>) e Induno Olona (7,4) con concentrazioni riscontrabili in piccole aree di Svezia, Finlandia, Repubblica Ceca, Slovacchia, Polonia e Romania.

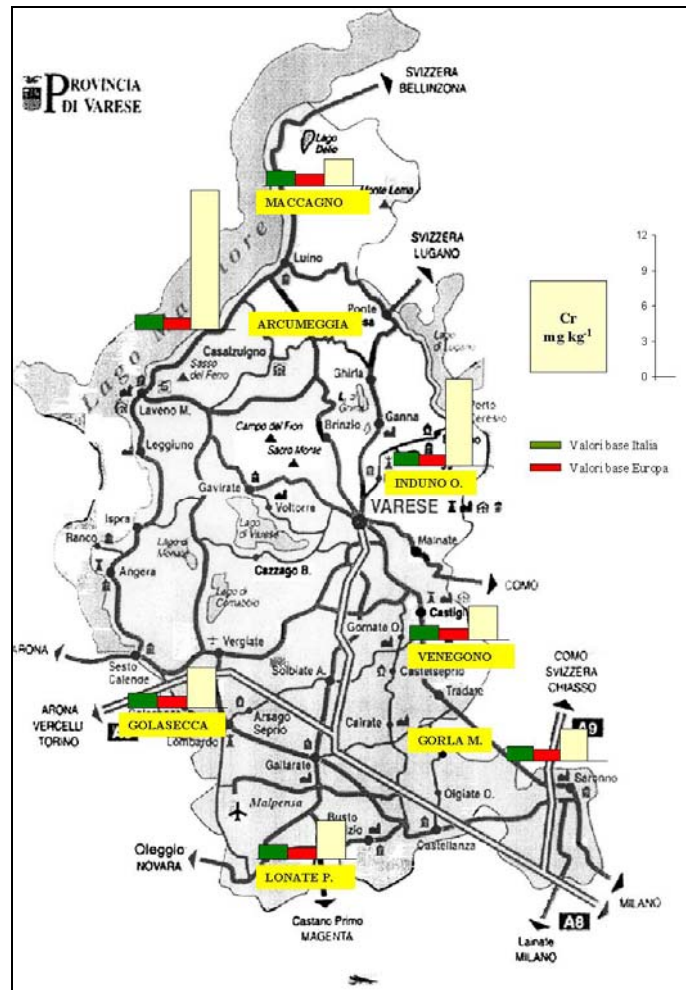


Figura 26 - Distribuzione della concentrazione di Cr nella Provincia di Varese utilizzando muschio indigeno (*Hypnum cupressiforme*) e valori base italiani ed europei

La stazione di Arcumeggia registra un valore ridotto di Pb, pari a 5 mg kg<sup>-1</sup>; tale valore, se raffrontato al contesto generale, non permette di formulare i motivi di una così ridotta concentrazione.

Una ipotesi potrebbe venire dal minor traffico veicolare dell'area di Arcumeggia rispetto alle altre aree indagate, ma questa rimane una ipotesi che meriterebbe di essere ulteriormente investigata.

Nella restante parte le concentrazioni (Figura 27) sono sovrapponibili ai valori medi europei con il valore più elevato nella stazione di Venegono Superiore (45 mg kg<sup>-1</sup>).

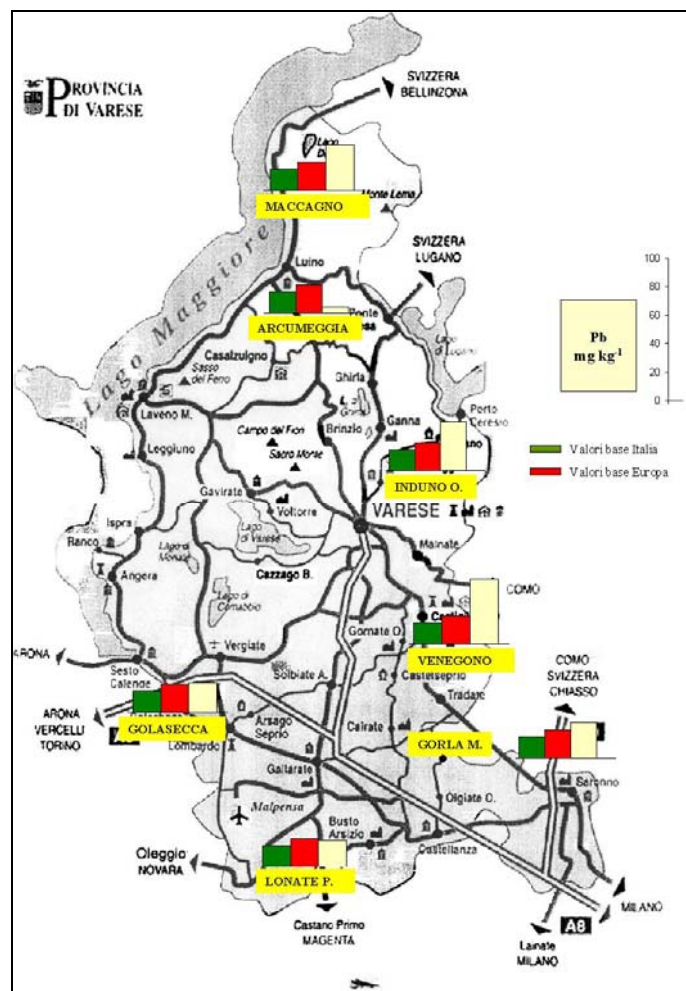


Figura 27 - Distribuzione della concentrazione di Pb nella Provincia di Varese utilizzando muschio indigeno (*Hypnum cupressiforme*) e valori base italiani ed europei

Il traffico veicolare gioca sicuramente un ruolo importante valutabile attorno al 20-30% della concentrazione totale.

Le aree più contaminate in Europa sono in Romania, Slovacchia e Polonia e in alcune zone di Svizzera, Portogallo, Inghilterra e Scandinavia.

In Italia nella Provincia di La Spezia, in una ristretta area (comune di Arcola), sono stati registrati valori superiori a 835 mg kg<sup>-1</sup> (Cenci *et al.*, 1998), occorre ricordare che l'area di Arcola presentava, al momento dell'indagine, una fonderia per piombo.

### 3.4.4 - Mercurio

L'elevata volatilità del mercurio fa sì che la stragrande maggioranza sia presente nel comparto aria (Balarama Krishna *et al.*, 2003). Ne consegue che le ricadute al suolo siano alquanto costanti alle varie latitudini.

L'utilizzo del mercurio vede applicazioni nell'agricoltura (come antiparassitario), nell'industria farmaceutica e nella produzione di apparecchiature elettriche e pile.

In bibliografia i valori di riscontro sono scarsi e sono riferibili agli ultimi anni (Bargagli *et al.*, 1994).



Le ricadute al suolo nella Provincia di Varese, per questo elemento, presentano un quadro alquanto uniforme (Figura 28) se si considera che il coefficiente di variazione è pari al 22 %.

Unica eccezione viene fornita dalla concentrazione riscontrata nella stazione di Venegono, il cui valore è risultato pari a 0,27 mg kg<sup>-1</sup>: tale concentrazione potrebbe essere imputata alla presenza, nell'area, di ditte che utilizzano il mercurio oppure potrebbe trattarsi di un errore avvenuto durante le fasi di campionamento sino all'analisi. Una indagine supplementare potrebbe dissipare ogni dubbio relativo all'elevato valore di concentrazione dell'elemento mercurio.

Nel complesso la situazione nella Provincia di Varese risulta confortante, rispecchiando una buona qualità dell'aria, riferita al mercurio.

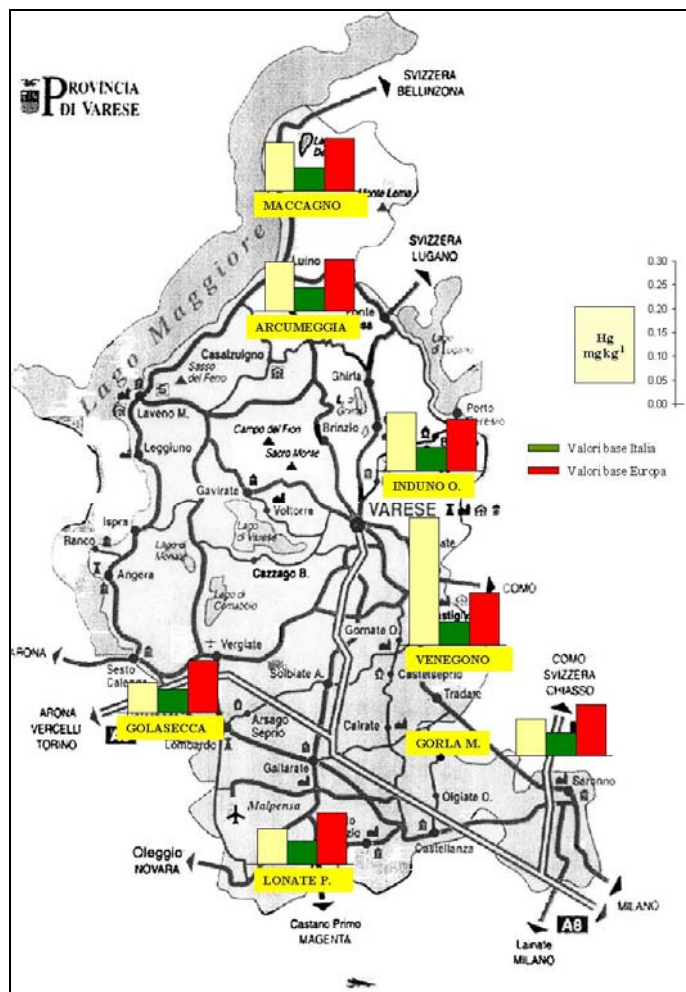


Figura 28 - Distribuzione della concentrazione di Hg nella Provincia di Varese utilizzando muschio indigeno (*Hypnum cupressiforme*) e valori base italiani ed europei

Per un quadro conoscitivo immediato e completo i valori medi ottenuti analizzando i muschi indigeni e trapiantati in questo monitoraggio ambientale sono raffrontati con i valori medi di concentrazione riscontrati in aree italiane a differente grado di utilizzo e di antropizzazione e nazioni europee (Tabella 10).

Tabella 10 – Confronto dei risultati con valori italiani ed europei

valore medio	Cd	Cr	Cu	Hg	Ni	Pb	Zn	Fe	V
	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg
<b>Provincia Varese</b>	<b>0.58</b>	<b>4.9</b>	<b>13</b>	<b>0.12</b>	<b>18</b>	<b>26</b>	<b>110</b>		
<b>CCR Ispra muschi indigeni</b>	<b>0.51</b>	<b>2.84</b>	<b>13.4</b>	<b>0.114</b>	<b>4.6</b>	<b>27.3</b>	<b>84</b>	<b>1090</b>	<b>3.10</b>
<b>CCR Ispra valore iniziale</b>	<b>0.3</b>	<b>1.93</b>	<b>7.5</b>	<b>0.069</b>	<b>3.4</b>	<b>9.7</b>	<b>28.6</b>	<b>514</b>	<b>2.23</b>
<b>CCR Ispra primo campion.</b>	<b>0.40</b>	<b>2.57</b>	<b>10</b>	<b>0.07</b>	<b>5.4</b>	<b>23.7</b>	<b>50</b>	<b>1820</b>	<b>5.06</b>
<b>CCR Ispra secondo campion.</b>	<b>0.39</b>	<b>6.80</b>	<b>10.89</b>	<b>0.079</b>	<b>18.8</b>	<b>26.9</b>	<b>61.9</b>	<b>4540</b>	
<b>(1) La Spezia</b>	0.6	8.7	24.6			46		2440	7.8
<b>(1) Arcola &lt; 300 m</b>	24.9	8.3	136			835		3060	10.1
<b>(2) Piemonte</b>	0.6	16	19	0.12	19.7	25.7	116		13
<b>(3) Valle d'Aosta</b>	0.4	36	17	0.08	31	19	99	4080	10
<b>(4) Vulcano Etna</b>	1.8	16	61	0.1	12.5	12.2	136	7300	28
<b>(5) Monti Sibillini</b>	0.6	4.3	6.3	0.06	4.3	6.2	60		
<b>(6) Trezzo d'Adda (Mi)</b>	0.9	13	61	0.17	16.4	35.5	284		11.2
<b>(7) Gorizia</b>	0.3	13	21	0.17	10.6	7.6	73		6.8
<b>(8) Toscana</b>	10					1.9	30.9	910	
<b>(8) Val di Fiemme</b>	0.26	0.98	6.9	0.07	1.57	16.0	31.3	420	
<b>(9) Italia</b>	0.26	3.6	9.1	0.07	3.8	9.4	48	1380	5.6
<b>(9) Austria</b>	0.18	0.73	6.1	0.05	1.26	5.7	31.5	409	1.3
<b>(9) Belgio</b>	0.75	8.2	9.7	0.127		23.8		111	5.8
<b>(9) Bulgaria</b>	0.38	2.4	14.5		3.3	18.9	32.6	1410	4.9
<b>(9) Finlandia</b>	0.12	1.1	3.4	0.042	1.4	2.9	27.6	210	1.2
<b>(9) Francia</b>	0.2	1.7	6.4	0.07	2.3	5.7	40.4	654	2.9
<b>(9) Germania</b>	0.21	0.9	7.1	0.041	1.1	4.6	41	343	1.1
<b>(9) Norvegia</b>	0.09	0.7	4.3	0.052	1.1	2.7	29.4	365	1.4
<b>(9) Polonia</b>	0.36	0.89	8		1.6	9.9	41.4	429	5.8
<b>(9) Romania</b>	0.41	8.5	21.5		3.3	14.3	79	2510	8
<b>(9) Rep. Ceca</b>	0.23	1.9	6.5	0.048	1.9	5.7	35	401	1.52
<b>(9) Slovacchia</b>	0.59	6.4	8.8	0.18	3.1	28.3	55	1560	5.7
<b>(9) Svezia</b>	0.18	0.68	4.4	0.017	1.41	4.3	39	228	1.3
<b>(9) Svizzera</b>	0.19	0.9	4.3	0.032	1.22	3.2	29.6	337	0.9
<b>(9) U.Kingdom</b>	0.11	1.4	4.3		0.8	2.9	22.7		1

(1) Cenci *et al.*, 1995; (2) Cenci *et al.*, 2003; (3) Cenci *et al.*, 2003; (4) Privitera *et al.*, 2003; (5) Cenci *et al.*, 2001; (6) Cenci *et al.*, 2001; (7) Cenci *et al.*, 2001; (8) Bargagli *et al.*, 1994; (9) UNECE, 2003

### 3.5 - RATEO DI DEPOSIZIONE

Per quanto riguarda il rateo di deposizione annuo ( $\text{g ha}^{-2} \text{ anno}^{-1}$ ) per la Provincia di Varese, esso è stato calcolato per i valori minimi e massimi per i 7 elementi ricercati. I ratei di deposizione sono stati ottenuti utilizzando il Fattore di Efficienza da noi calcolato e utilizzando per alcuni elementi i F.A. indicati da Rühling (1994). Il tasso di crescita è stato stimato in 7,5 mm/anno in accordo con Zechmeister (1995a, 1998). Avendo raccolto mediamente i 3 cm apicali di muschio, il tempo complessivo di crescita è risultato pari a 4 anni.

In tabella 11 vengono riportati i valori relativi al rateo di deposizione annuo per la Provincia di Varese. Essi sono raffrontati con valori italiani ed europei ricavati mediante l'utilizzo di muschi.

Tabella 11 – Rateo di deposizione annuo ( $\text{g ha}^{-2} \text{ anno}^{-1}$ ) per la Provincia di Varese

	<b>Cd</b>	<b>Cr</b>	<b>Cu</b>	<b>Hg</b>	<b>Ni</b>	<b>Pb</b>	<b>Zn</b>
<b>Varese minimo</b>	0,3	2,3	9	0,07	15	3	66
<b>Varese massimo</b>	0,8	12	18	0,34	55	28	182
<b>(1) Piemonte</b>	0,8	5,6	22	0,13	15	12	117
<b>(2) Sicilia</b>	0,2	6	12,1	0,07	10,9	46	55
<b>(3) Parona (PV)</b>	1,7	6	20	0,2	11,3	14,8	208
<b>(4) Trezzo D'Adda MI)</b>	0,9	8,1	64	0,2	18,4	28,1	386
<b>(5) Castano Primo</b>	0,6	8	31	0,17	42	17	98
<b>(6) Gorizia</b>	0,3	8	61	0,21	12	6	100
<b>(7) Austria</b>	2,7	6,2	100		2,1	8,5	500
<b>(8) Belgio</b>	7,3		73			110	440
<b>(9) Danimarca</b>	0,3	1,2	7,9		2,1	10,4	79,7
<b>(10) Germania</b>	2,5	7	52,6		11	57,2	540
<b>(11) Norvegia</b>	0,55	1,7	12,2		6	16,1	68,3
<b>(12) Regno Unito</b>	1,9	7,5	57		16	54	221
<b>(13) Svezia</b>	0,75	5	15		0,5	6,2	118
<b>(14) Svizzera</b>	0,8	3,7	18		11	28	119

(1) Cenci *et al.*, 2003 ; (2) Cenci *et al.*, 2001; (3) Cenci e Leva, 2001; (4) Cenci *et al.*, 2003; (5) Cenci *et al.*, 2001; (6) Cenci *et al.*, 2001; (7) Zechmeister, 1977, (8) VMM; (9) Hovmand e Chemp, 2000; (10) Muller *et al.*, 1991; (11) Steinnes *et al.*, 1997; (12) Alloway *et al.*, 1998, 1999; (13) Swedish EPA, 1993; (14) Herter e Kuelling, 2001.

Il raffronto con situazioni nazionali e internazionale pone i valori ottenuti per la provincia in una situazione alquanto simile ad alcune aree a valenza industriale, un esempio è dato dal Ni e dal Cr e in minor entità per lo zinco dove i valori ottenuti sono tra i più elevati. Per altri elementi, quale il Cu, i valori del rateo di deposizione sono simili a quanto riscontrato in Sicilia che presenta una spiccata vocazione agricola, oppure Svezia, Norvegia e Danimarca che hanno un rispetto ambientale molto più spiccato.

Per il Hg non vi sono raffronti internazionali, i valori di questa indagine sono simili a quanto riscontrato in aree ad elevata industrializzazione come Parona, Trezzo D'Adda o l'area di Gorizia che annovera la presenza di termodistruttori costruiti negli anni 60. I restanti elementi, Cd e Pb, non evidenziano significative differenze se raffrontati con i valori riscontrati con differenti tipologie. Quanto detto vale sia a livello italiano sia per alcune nazioni europee.



## Capitolo 4

### CONCLUSIONI

Il monitoraggio dell'area del Sito di Ispra e della Provincia di Varese, utilizzando suoli e muschi indigeni e trapiantati, ha fornito riscontri alquanto positivi, permettendo di valutare nello spazio e nel tempo quelle aree più soggette a deposizioni di elementi in traccia.

Il solo utilizzo dei suoli ha confermato l'inadeguatezza di questo metodo per valutare le deposizioni di metalli in quanto fattori non dipendenti dalle fonti inquinanti condizionano i suoli. L'impiego dei suoli non deve venire utilizzato come metodo unico bensì come supporto ad altre tecniche. Esso viene comunque consigliato, a chi intende utilizzare la tecnica dei muschi, per valutare eventuali contaminazioni prodotte dai suoli stessi e per identificare le origini delle deposizioni discriminando tra origine antropica e origine crostale.

La metodica che vede l'utilizzo del trapianto di muschi introduce un aspetto innovativo in quanto permette di ottenere informazioni, che riguardano le ricadute al suolo e quindi la qualità dell'aria, anche in quelle aree prive o carenti di muschio.

I muschi indigeni e trapiantati, utilizzati in questa ricerca applicando le norme A.N.P.A., hanno fornito indicazioni utili, sia per quanto riguarda la micro area del Sito di Ispra sia per l'intera area della Provincia di Varese, permettendo di valutare e interpretare l'entità delle ricadute al suolo di elementi in traccia. I muschi, inoltre, hanno consentito di discriminare vari livelli di contaminazione evidenziando differenti tipi di contaminanti. L'indagine effettuata nella Provincia di Varese ha

descritto fedelmente quanto avvenuto negli ultimi 4 anni in un'area fortemente urbanizzata e industrializzata. I valori di Cd, Ni e Zn, riscontrati nei muschi, collocano la provincia tra le aree europee a alta concentrazione.

Utilizzando muschi indigeni, che rappresentano la "memoria passata" degli ultimi 4 anni, non si è riscontrata alcuna importante contaminazione nell'area del Sito di Ispra; fanno eccezione due microaree nelle quali i valori di Pb e Cd sono raffrontabili ad aree europee a medio-alta concentrazione. Sempre nel Sito di Ispra, la conferma di una buona qualità dell'aria, per quanto riguarda i metalli, è stata ottenuta attraverso 8 mesi di controllo consecutivo con muschi trapiantati, che rappresentano la "memoria presente". Anche in questo caso i muschi hanno fornito informazioni riguardanti le ridotte deposizioni di elementi in traccia, evidenziando per i soli Cr e Ni elevati valori di concentrazione riscontrati in un solo campionamento (luglio 1998).

I ratei di deposizione hanno evidenziato l'elevato tasso di antropizzazione presente nella provincia di Varese, alcuni elementi presentano valori di deposizione alquanto elevati imputabili alle molteplici attività che vengono giornalmente svolte sul territorio.

La collaborazione con il Centro di ricerca di Saclay ha confermato l'accuratezza del lavoro svolto nei due laboratori: i risultati, dei campioni e degli standard, ottenuti dal lavoro di intercalibrazione sono sovrapponibili, fatta eccezione per il cromo.

Si può concludere affermando che i muschi indigeni hanno permesso di discriminare vari livelli di contaminazione non solo nell'area provinciale ma anche nell'area ridotta, evidenziando inoltre differenti tipi di contaminanti.

I muschi trapiantati hanno permesso di indagare aree prive di muschi fornendo variazioni di concentrazione nello spazio e nel tempo.

In generale la tecnica che vede l'utilizzo dei muschi si è dimostrata efficace, rapida ed economica.

Dai positivi risultati ottenuti in questa ricerca traspare l'importanza di un più largo utilizzo dei muschi per identificare quelle aree maggiormente a rischio, essendo questo metodo efficace, di facile impiego ed economico.

## Bibliografia

- Abollino, O., Aceto, M., Malandrino, M., Mentasti, E., Sarzanini, C., Petrella, F. (2002).** *Chemosphere*, **49**, 545-557 pp.
- Alloway, B. J., Zhang, P., Mott, C., Chambers, B. J., Nicholsons, F.A., Smith, S., Carlton Smith, C., Andrews, A. J. (1998).** Final Report MAFF, project SP0127.
- Anonimo. (1997).** Ministero dell' Ambiente. Relazione sullo stato dell' ambiente. 446 pp.
- Anschütz, I., Gessner, F. (1954).** *Flora*, **141**, 178-236 pp.
- Balarama Krishna, M.V., Kurunasagar, D., Arunachalam, J. (2003).** *Environmental Pollution*, **124**, 357-360 pp.
- Bargagli, R., Battisti, E., Cardaioli, E., Formichi, P. e Nelli, L. (1994).** *Inquinamento*, **2**, 45-58 pp.
- Beccaloni, E., Cenci, R.M., Dabergami, D., Musmeci L., Stacul, E.** Convegno annuale Società Italiana Scienza del Suolo. Qualità del suolo, impatto antropico e qualità dei prodotti agricoli. Siena 9-12 Giugno 2003.
- Beccaloni, E., Coccia, A.M., Musmeci, L., Stacul, E., Ziemacki, G. (2004).** *Microchemical Journal*
- Bell, P. R. (1959).** *Journal of Ecology*, **47**, 351-355 pp.
- Berg, T., Royset, O., Steinnes, E., Vadset, M. (1995).** *Environmental Pollution*, **88**, 67-77 pp.
- Berg, T., Steinnes, E. (1997).** *Environ. Pollution*, **98**, 61-71 pp.
- Berlekamp, J., Herpin, U., Matthies, M., Lieth, H., Markert, B., Weckert, V., Wolterbeek, B., Verburg, T., Zinner, H. J., Siewers, U. (1998).** *Water, Air and Soil Pollution*, **101**, 177-195 pp.
- Brown, D. H. (1984).** *The experimental biology of bryophytes*. Academic Press 1984, London.
- Burton, M. G. S. (1990).** *Bot J Linnean Soc.*, **104**, 267-280 pp.
- Carballeira, A., Couto, J.A., Fernandez, A. (2002).** *Water, Air and Soil Pollution*, **133**, 235-252 pp.
- Carson, B., Ellis, V., McCann, J. L. (1986).** *Toxicology and biological motoring of metals in humans. Including feasibility and need.*, Lewis Publisher, INC.

- Cattaneo, C., Varga, A., Cenci, R.M., Dabergami, D., Barbante, C.** VII Congresso Nazionale di Chimica Ambientale. Dal locale al globale: percorsi di sostenibilità. Venezia, 11-14 Giugno (2002).
- Cenci, R. M., Muntau, H.** (1993). *Inquinamento*, **25**, 42-48 pp.
- Cenci, R. M., Paracchini, L., Palmieri, F., Neri, R., Papucci, C., Benco, C.** (1995). Atti del Convegno "La città e l'Enel", Villa Marigola (SP).
- Cenci, R. M., Palmieri, F.** (1997). *Inquinamento*, **1**, 36-45 pp.
- Cenci, R. M., Dapiaggi, M.** (1998). *Biologi Italiani*, **11**, 26-30 pp.
- Cenci, R.M., Mousty F., Palmieri, F.** (1998). *Inquinamento*, **6**, 36-43 pp.
- 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 pp.
- 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, R. M., Aleffi, M., Leva, F., Trincherini, P., Corace, C., Di Nicolantonio, S., Allegroni, M.C.** (2001). EUR 19750 IT 24 pp.
- Cenci, R.M., Leva, F., D'Alberti, F., Dapiaggi, M., Geronimi A., Plooy, N.** (2001). EUR 19799 IT. 16 pp.
- Cenci, R.M., Soresini, A., Anelli, P., Leva, F., Sena, F., Dabergami, D., Trincherini, P.** Congresso Nazionale SItE. (2001).
- Cenci, R.M., Leva, F., Fornasier, F., Cantone, P., Dabergami, D., Sena, F., Menchini G., Matcovich, P.** (2001). *Inquinamento*, **33**, 44-51 pp.
- Cenci R.M.** (2002). Editorial Board R.M. Cenci and G. Lodigiani. Vol. 1. EUR 20260/IT. 72 pp.
- Cenci, R.M., Barbieri, M., Bidoglio, G., Bo, F., Corace, C., Cocheo, V., Contini, S., Dabergami, D., D'Alberti, F., D'Alessandro, M., De Saeger, E., Di Nicolantonio, S., Leita, L., Locoro, G., Leva, F., Mondini, C., Paracchini, B., Sena, F., Skejo-Andresen, H., Stella, S., Trincherini P., Umlauf, G.** (2003). EUR 20674 IT.
- Cenci, R.M.** (Responsabile del progetto), M. Bergonzoni, F. Bo, L. Canovi, S. Contini, V. Guberti, G. Locoro, E. Meglioli, L. Musmeci, B. Paracchini, V. Pedroni, M. Privitera, M. Puglisi, L. Roncari, F. Sena, N. Simonazzi e P. Trincherini. (2005). EUR 21561 IT. ISBN 92-894-9183-3. 82 pp.
- Couto, J.A., Fernandez, J.A., Aboal, J.A., Carballeira, A.** (2004). *Sci. Tot. Environ.*, **324**, 211-222.
- Dapiaggi, M., Leva, F., Rabuffetti, D., Ayrault, S., Gaudry G., Cenci, R.M.** (2001). *Environmental Thecnology*, **22**, 1183-1192 pp.
- Delfanti, R., Papucci, C., Benco, C.** (1999). *Sci. Total Environ.*, **227**: 49-56 pp.
- D'Alberti, F., Maranzana, E.** (1988). EUR 18136 IT.
- Folkesson, L.** (1979). *Water, Air, and Soil Pollut.*, **11**, 253-260 pp.
- Frontasyeva, M. V., Steinnes, E.** (1995). *Analyst*, **120**, 1437-1440 pp.
- Gailey, F.A.Y., Lloyd, O.L.L.** (1986). *Environ. Pollut. Ser. B*, **12**, 85-109 pp.



- Galsomies**, L. Ayrault, S., Carrot, F., Dechamps, C., Letrouit-Galunou, M. A. (2003). *Atmospheric Environment*, **37**, 241-251 pp.
- Gerdol**, R., Degetto, S., Mazzotta, D., Vecchiati, R. (1994). *Water, Air and Soil Pollution*, **75**, 93-106 pp.
- Gerdol**, R., Bragazza, L., Marchesini, G., Aber, R., Sonetti, L., Lorenzoni, G., Achilli, M., Buffoni, A., De Marco, N., Franchi, M., Pioson, S., Giaquinta, S., Calmieri, F., Spezzano, P. (2000). *Environ. Pollut.*, **108**, 201-208 pp.
- Gerdol**, R., Bragazza, L., Marchesini, R. (2002). *Environ. Pollut.*, **116**, 129-135 pp.
- Gerola**, F. M. (1988). *Biologia vegetale. Sistematica filogenetica*. UTET (1988), seconda edizione, 351-364 pp.
- Giovani**, C., Nimis, P.L., Bolognini, G., Padovani, R., Usco, A. (1994). *Sci. Total Environ.*, **157**, 35-43 pp.
- Gjengedal**, E., Steinnes, E. (1990). *Environ. Monit. Assess.*, **14**, 77-87 pp.
- Goltsova**, N., Vasina, T. (1993). *J. Ecol. Chem.*, **1**, 51-60 pp.
- Goodman**, G. T., Roberts, T. M. (1971). *Nature*, **231**, 287-292 pp.
- Gorham**, E., Tilton, D. L. (1978). *Can. J. Bot.*, **56**, 2755-2759 pp.
- Grodzinska**, K. (1978). *Water, Air, and Soil Pollut.*, **9**, 83-97 pp.
- Grodzinska**, K. (1982). *Proc.*, 33 pp.
- Grodzinska**, K., Szarek, G., Godzik, B. (1990). *Water, Air, and Soil Pollut.*, **49**, 409-419 pp.
- Grodzinska**, K., Godzik, B., Cieslinski, S. (1991). *Phytocenosis*, **3**, 35-38 pp.
- Grodzinska**, K., Szarek-Lukaszewska, G. (2001) *Environ. Pollut.* **114**, 443-451 pp.
- Herpin**, U., Berlekamp, J., Markert, B., Wolterbeck, B., Grodzinska, K., Siewers, U., Lieth, H., Weckert, V. (1996). *Sci. Total Environ.*, **187**, 185-198 pp.
- Herpin**, U., Markert, B., Weckert, V., Berlekamp, J., Friese, K., Siewers, U., Lieth, H. (1997). *Sci. Total Environ.*, **205**, 1-12 pp.
- Herter**, U., Kuelling, D. (2001). Forschungsanstald für Agrarökologie und Landbau.
- Homand**, M., Kemp. (2000). Ministry of Environment and Energy, Report 331.
- Italia**. (1999). Decreto Ministeriale 25/10/99 numero 471: G.U. (Suppl. Ord) numero 218/L del 15/12/99, numero 293.
- Larcher**, S. (1998). *Tesi di Laurea*. Università degli studi di Milano. Scienze Biologiche.
- Liiv**, S., Sander, E., Eensaar, A. (1997). *Ecological Chem.*, **6**, 264-286 pp.
- Lindsay**, W. L. (1979). *Chemical equilibria in soil*. Wiley-Interscience, New York.
- Little**, P. e Martin, L. H. (1974). *Environ. Pollution*, **6**, 1-19 pp.
- Knulst**, J.C., Westling, H.O., Brorstrom-Lunden, F. (1995). *Environ. Monitoring Assessment*, **36**, 75-91 pp.
- Mäkinen**, A. (1983). *Teknisk rapport*, **85**, 80 pp.
- Malmer**, N., Horton, D. G., Vitt, D. H. (1992). *Ecography*, **15**, 114-128 pp.

- Manning**, W. J. e Feder, W. A. (1980). *Biomonitoring Air Pollutants with plants*, Applied Science Publishers, London, 285 pp.
- Markert**, B., Weckert, V. (1989). *Water, Air, and Soil Pollut.*, **43**, 177-189 pp.
- Markert**, B. (1993). VCH Publisher, Weinheim, 640 pp.
- Markert**, B., Herpin, U., Beriekamp, J., Ochlmann, J., Grodzinska, K., Mankovska, B., Suchara, I., Siewers, U., Weckert, V., Lieth, H. (1996). *Sci. Total Environ.*, **193**, 85-100 pp.
- McCune**, B. (1994). *The Bryologist*, **97**, 396-401 pp.
- Muller**, C., Lepschy, J., Süß, A., Wurzinger, A. (1991). VDLUFA-Schriftenreihe, **32**, 145-152 pp.
- Nimis**, P.L. (1996). *Studia Geobotanica*, **15**, 3-49 pp.
- Ötvös**, E., Pazmandi, I., Tuba, Z. (2003). *Sci. Total Environ.*, **309**, 151-160 pp.
- Pilegaard**, K. (1979). *Water, Air and Soil Pollution*, **11**, 77-91 pp.
- Pitea**, D., De Cesari, A. L., Marchetti, G. (1998). Fondazione Lombardia ambiente, 198 pp.
- Privitera**, M., Pugliesi, M., Cenci, R.M. (2003). Bollettino SISS, **52**, 789-800 pp.
- Puckett**, K. J., Finegan, E. J. (1980). *Can. J. Bot.*, **85**, 2073-2089 pp.
- Puustjärvi**, V. (1955). *Archivum societatis zoologicae botanicae Fennicae "Vanamo", Supplement*, **9**, 257-272 pp.
- Rasmussen**, L. (1978). *Lindbergia*, **4**, 209-218 pp.
- Rasmussen**, L., Johnsen, I. (1976). *Oikos*, **27**, 483-487 pp.
- Ross**, H. (1990). *Water, Air and Soil Pollution*, **50**, 63-76 pp.
- Rülhing**, A., Tyler, G. (1970). *Oikos*, **21**, 92-97 pp.
- Rühling**, A., Rasmussen, L., Pilegaard, K., Makinen, A., Steinnes, E. (1987). Nordisk Ministerrad Report, Nord 1987, **21**, 44 pp.
- Rühling**, A. (1994). Nord **9**, 53 pp.
- Rühling**, A., Steinnes, E. (1998). Nord **15**, 66 pp.
- Scaramagli**, S., Bregoli, A. M., Antognoni, F., Dinnella C., Bagni, N. (1993). *Inquinamento*, **9**, 66-70 pp.
- Shimwell**, D. W., Lauria, A. E. (1972). *Environmental Pollution*, **3**, 291-301 pp.
- Sienko-Plane** (1980). *Chimica principi e proprietà*, Piccin editore Padova, 744 pp.
- Steinnes**, E. (1985). *European monitoring and Evaluation of Pollutants*, EMEP/CCC-Report 3/85.
- Steinnes**, E., Ramback, J. P., Hanssen, J. E. (1992). *Chemosphere*, **25**, 735-752 pp.
- Steinnes**, E., Njastad, O. (1993). *Journal of Environmental Radioactivity*, **21**, 65-73 pp.
- Steinnes**, E., Johansen, O., Røyset, O. e Ødegård, M. (1993). *Environ. Monitoring and Assessment*, **25**, 87-97 pp.
- Steinnes**, E., Hanssen, J. E., Ramback, J. P., Vogt, N. B. (1994). *Water, Air, and Soil Pollut.*, **74**, 121-140 pp.
- Steinnes**, E. (1995). *Sci. Tot. Environ.*, **160/161**, 243-249 pp.
- Steinnes**, E., Rülhing, A., Lippo, H., Mäkinen, A. (1997). *Accred. Qual. Assur.*, **2**, 243-249 pp.

- Steinnes**, E., Berg, T., Vadset, M., Roeyset, O. (1977). Report 691/97, TA-436/1997.
- Strahler**, A. N. (1984). *Geografia Fisica*, Piccin 1984, 271-280 pp.
- Swedish EPA**. (1993). Swedish Environmental Protection Agency Report 4135.
- Taylor**, F. C., Witherspoon, J. P. (1972). *Health Physics*, **23**: 867-869 pp.
- Tyler**, G. (1990). *Bot. Journ. Linnean. Soc.*, **104**, 231-253 pp.
- Thomas**, W. (1984). *Water Air Soil Pollut.*, **22**, 351-371 pp.
- Ugur**, A., Özden, B., Sac, M. M., Yener, G. (2003). *Atmos. Environ.*, **37**, 2237-2245 pp.
- UNECE** (2003). UNECE ICP Vegetation, 45 pp.
- VVM**. (1996). *Leren om te keren*. Garant. 585 pp.
- Wolterbeek**, H. Th., Kuik, P., Verburg, T. G., Herpin, U., Markert, B., Thöni, L. (1995). *Environ. Monitoring and Assessment*, **35**, 263-286 pp.
- Wiersma**, G. B., Harmon, M. E., Backer, G. A., Greene, S. E. (1987). *Chemosphere*, **16**, 2631-2645 pp.
- Zechmeister**, H.G. (1995a) *J. Bryol.* **18**, 455-468 pp.
- Zechmeister**, H.G. (1997). Umweltbundesamt, Monographie Bd. 94, Wien.
- Zechmeister**, H.G. (1998). *Environ. Monit. Assess.* **52**, 441-451 pp.



# APPENDICE

## A.1 - ELEMENTI INDAGATI: ORIGINI, USI E TOSSICITÀ.

Gli elementi: **Cd, Cr, Cu, Fe, Hg, Ni, Pb, V e Zn.**

La maggior parte degli elementi esaminati sono presenti nella crosta terrestre in concentrazioni più o meno rilevanti.

La distribuzione degli elementi nei vari comparti dell'ambiente e nelle comunità viventi non è solo di origine naturale, ma è anche influenzata dalle molteplici attività operate dall'uomo: infatti fu proprio con l'avvento dell'era industriale e dell'attività mineraria su larga scala che si poté osservare una più ampia incidenza di malattie associabili all'esposizione a diversi metalli tossici.

Vengono considerate tossiche quelle sostanze per le quali è dimostrato l'effetto deleterio su uomini, animali e piante.

È opportuno ricordare che per le diverse sostanze le dosi necessarie per produrre effetti indesiderati variano considerevolmente tra loro. Bisogna inoltre valutare la tossicità acuta, espressa come LD<sub>50</sub>, cioè la dose (mgkg<sup>-1</sup> di peso corporeo) letale per il 50% degli animali esposti. Le misure di letalità acuta possono non riflettere accuratamente l'intero spettro di tossicità o il pericolo associato all'esposizione ad una sostanza. Pertanto si fa riferimento alla tossicità cronica, dovuta sia a esposizioni per un lungo periodo a dosi basse di sostanze tossiche, sia a esposizione a sostanze potenzialmente pericolose che hanno effetti solo a lungo termine; carcinogenesi, teratogenesi e mutagenesi costituiscono gli esempi più rappresentativi di effetti dannosi riferibili alla tossicità cronica.

Le più importanti vie attraverso cui gli agenti tossici hanno accesso all'organismo sono l'ingestione, l'inalazione e la via dermica.

Si considerano qui di seguito i 9 elementi indagati e per ciascuno di essi si esaminano brevemente alcune caratteristiche quali: abbondanza in natura, origine, proprietà chimico-fisiche, tossicità e cancerogenicità per gli organismi viventi. In questo elenco non vengono considerate le sinergie tra i vari elementi in quanto, al momento attuale, gli effetti sono poco conosciuti.

### A.1.1 - Cadmio (Cd)

Il cadmio è presente in natura nel minerale greenockite (CdS), ma viene ricavato anche come sottoprodotto nella produzione di altri metalli quali lo zinco, il piombo ed il rame dai minerali dello zolfo.

Il cadmio viene utilizzato per ricoprire i metalli così da inibirne la corrosione. Alcuni composti, quali CdS e CdSeS, sono soprattutto utilizzati per la preparazione di pigmenti, principalmente per l'industria plastica e come stabilizzatori della temperatura delle plastiche.

Diverse sono le leghe di cadmio utilizzate per le saldature e per la fabbricazione di contatti elettrici. Infine il cadmio è largamente impiegato nelle batterie Ni-Cd, nei fungicidi ed in altri usi minori.

Da studi condotti in Europa, i suoli sono risultati la maggior sorgente di cadmio, mentre concentrazioni inferiori sono state rilevate nei combustibili fossili, nei fertilizzanti fosfatici e nei prodotti dello zinco.

La presenza di cadmio rilevata nei corpi d'acqua si è ipotizzata provenire principalmente dalle manifatture di articoli contenenti l'elemento, seguite da quelle per la preparazione di fertilizzanti fosfatici e per la lavorazione dello zinco.

La concentrazione dell'elemento presente nell'atmosfera, è una conseguenza soprattutto delle emissioni delle acciaierie, delle centrali termoelettriche che utilizzano combustibili fossili e degli inceneritori di rifiuti, seguite dall'attività vulcanica, dai processi geochimici naturali e dalla preparazione dello zinco (Carson *et al.*, 1986).

Benchè il cadmio sia un elemento relativamente raro, esso costituisce uno degli inquinanti più pericolosi, inoltre per la grande volatilità è inevitabile che esso sfugga nell'ambiente.

L'ingestione nel corpo umano può avvenire per contaminazione dell'acqua, dei cibi e dell'aria; il cadmio si accumula nel fegato, nei reni e il suo meccanismo di azione sembra che implichi la inattivazione degli enzimi contenenti zolfo.

L'escrezione sia attraverso l'urina sia attraverso le feci è estremamente lenta, il che rende il cadmio un elemento particolarmente pericoloso.

Recentemente è stato suggerito che il fumo di tabacco sia un importante inquinante-veicolo di cadmio, per i fumatori come anche per i non fumatori.

Il cadmio è tossico sia per gli animali che per l'uomo con potere cancerogeno (Sienko-Plane, 1980).

### A.1.2 - Cromo (Cr)

La crosta terrestre contiene circa  $125 \text{ mg kg}^{-1}$  di cromo. La cromite è il solo minerale naturale importante, contenente cromo. La riduzione diretta del minerale dà il ferrocromo.

Il trattamento chimico di "high carbon ferrochromium" seguito dall'elettrolisi, libera cromo metallico. Il cromo può essere prodotto anche dalla riduzione dei composti dello stesso. Calcinando la cromite con il carbonato di sodio ridotto in polvere o carbonato di sodio in polvere e calce, si ottiene cromato e cromato di sodio impuro, sorgente di molti altri composti del cromo.

I composti di questo elemento sono contenuti negli abbronzanti, nei pigmenti nelle placcature e come catalizzatori, anticorrosivi e in diversi prodotti per proteggere il legno. Il cromo in forma metallica è la componente essenziale degli acciai inossidabili e di molte leghe (Carson *et al.*, 1986).

Il cromo è da considerarsi estremamente pericoloso, almeno in alcune sue forme. I cromati danno luogo ad avvelenamento acuto (se ingeriti), ad avvelenamento cronico soprattutto negli operai addetti alle operazioni di cromatura; in questo caso si ha una malattia professionale con disturbi all'apparato respiratorio, eczema alle mani e disturbi nervosi.

Particolarmente pericoloso è lo ione  $\text{Cr}^{6+}$  (cromo esavalente) che si trova negli scarichi di parecchie lavorazioni a base di cromo; insolubile passa dagli scarichi ai corsi d'acqua e quindi alla falda acquifera.

Molto tossico è lo stato di ossidazione VI che può provocare cancro all'apparato respiratorio e ulcerazioni alla pelle, la pericolosità del cromo trivalente risulta circa 1000 volte inferiore.

### **A.1.3 - Rame (Cu)**

L'elemento rame è stato il primo metallo utilizzato dall'uomo. Il bronzo, lega costituita da rame e stagno, è stato il primo metallo ad uso "industriale" il cui utilizzo risale alla fine "dell'età della pietra".

Il rame è presente un po' ovunque nella crosta terrestre, soprattutto nei solfuri e negli ossidi, come si riscontra anche da analisi geochimiche. I più importanti minerali con rame sono: la calcopirite ( $\text{CuFeS}_2$ ), la cuprite ( $\text{Cu}_2\text{O}$ ), la malachite ( $\text{CuO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$ ), l'azzurrite ( $2\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$ ) e la bornite ( $\text{Cu}_5\text{FeS}_3$ ). Il rame metallico viene preparato dalla fusione e dalla raffinazione elettrolitica.

L'elevata conducibilità dell'elemento permette che esso sia largamente impiegato nella fabbricazione di materiale elettrico. Inoltre il rame è impiegato nella formazione di molte leghe quali: rame-berillio, ottone e bronzo per diversi usi.

Composti del rame si trovano nei pesticidi, algicidi, fungicidi, in pigmenti di vernici speciali e nelle ceramiche.

Tutti i suoi composti solubili risultano generalmente tossici, scarsamente tossici per gli animali e per l'uomo, mentre possono esserlo per le piante anche a concentrazioni basse (Carson *et al.*, 1986).

### **A.1.4 - Ferro (Fe)**

Il ferro è uno degli elementi maggiormente distribuiti sulla crosta terrestre oltre ad essere uno dei più importanti costituenti del nucleo terrestre.

In natura il ferro può essere presente allo stato nativo, ma più comunemente si combina con altri elementi a formare importanti minerali quali siderite ( $\text{FeCO}_3$ ), ematite ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ), magnetite ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ), limonite ( $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ), pirite ( $\text{FeS}_2$ ) e pirrotina ( $\text{Fe}_{11}\text{S}_{12}$ ). È poi presente, a concentrazioni più o meno elevate, in numerosi minerali tra cui pirosseni, anfiboli, olivine, miche e feldspati.

È un elemento essenziale per tutti gli organismi, sia vegetali che animali, ed è il metallo in tracce più abbondante negli esseri viventi.

L'intossicazione acuta da ferro è quasi sempre dovuta all'ingestione accidentale di farmaci che lo contengono, e si verifica molto spesso nei bambini. I fumi o la polvere di ossidi di ferro inalati dai lavoratori nelle industrie metallurgiche possono dar luogo a depositi di particelle di questo elemento nei polmoni.

### **A.1.5 - Mercurio (Hg)**

È stata riscontrata la presenza del mercurio all'interno della crosta terrestre, principalmente legato ai solfuri.

Il più importante minerale del mercurio è il cinabro (alfa- $\text{HgS}$ ).

Il mercurio è prodotto dalla calcinazione del minerale con un eccesso di ossigeno, per distillazione si ottiene poi il metallo puro.

Questo metallo è maggiormente utilizzato nelle apparecchiature elettriche e dell'industria dei

prodotti cloro-alcalini, oppure può essere incluso come catalizzatore nel poliuretano, negli strumenti industriali e di controllo, nei medicinali, nei detonatori e come antiparassitario nelle sementi agricole.

Il mercurio è l'unico metallo liquido a temperatura ambiente. La sua solubilità in acqua varia da valori molto bassi a trascurabili.

La circolazione del mercurio è un fenomeno di ampia portata, soprattutto nell'atmosfera dove l'elemento è maggiormente presente, esso viene massivamente immesso nell'atmosfera attraverso l'estrazione del metallo e la combustione di combustibili fossili. Il mercurio elementare metallico non è molto tossico. I vapori di mercurio, d'altra parte, costituiscono un pericolo molto grave, particolarmente per esposizione molto prolungata.

Estremamente tossici sono i composti organici del mercurio, in particolare il dimetilmercurio,  $(\text{CH}_3)_2\text{Hg}$ , l'uso prolungato come fungicida, germicida e in preparati per prevenire la formazione di muffe, costituisce una continua minaccia all'ambiente.

### **A.1.6 - Nichel (Ni)**

La presenza del nichel nella composizione della crosta terrestre è scarsa. È stata rilevata infatti una concentrazione di nichel pari a 80 ppm con una prevalenza nelle rocce ignee.

Numerosi sono i minerali contenenti questo elemento, tra i più importanti vi sono i solfuri, la calcopirite e la pirrotite; i minerali dell'arsenico  $\text{NiAs}$ ,  $\text{NiAs}_2$  e  $\text{NiAsS}$ , oppure quelli dell'antimonio  $\text{NiSb}$  e  $\text{NiSbS}$ . Il processo di fusione e raffinazione dei minerali contenenti il nichel varia in base agli altri elementi che compongono il minerale, ma spesso comporta la calcinazione ad ossido  $\text{NiO}$  ed il passaggio al composto volatile  $\text{Ni}(\text{CO})_4$ , che viene poi ridotto a metallo puro. Altri processi richiedono la raffinazione elettrolitica.

Circa la metà del nichel disponibile in natura viene impiegato per la produzione di acciai, in particolare per gli "acciai inossidabili".

Un quarto del totale dell'elemento, per le sue caratteristiche di resistenza alla corrosione ed alle elevate temperature, viene utilizzato nella produzione di leghe.

In altri casi il nichel viene usato per placcare le superfici che devono resistere all'ossidazione oppure come rivestimento prima di placcare materiali preziosi. Infine l'elemento nichel può essere utilizzato come catalizzatore, nei pigmenti e nelle batterie Ni-Cd.

I maggiori quantitativi di nichel in atmosfera sembrano provenire dalla combustione del carbone e dai prodotti del petrolio.

Generalmente non è tossico per le piante che possono accumularne concentrazioni elevate ed è relativamente poco tossico per gli animali, sui quali però, ha effetti cancerogeni, tende ad accumularsi nei polmoni, nel fegato e nel rene (Carson *et al.*, 1986).

### **A.1.7 - Piombo (Pb)**

Il piombo è presente in molti minerali, quelli più frequenti e maggiormente utilizzati sono la galena ( $\text{PbS}$ ), l'anglesite ( $\text{PbSO}_4$ ) e la cerussite ( $\text{PbCO}_3$ ). Inoltre il piombo è presente anche nei minerali dell'uranio e del torio come prodotto di decadimento radioattivo.

Il piombo si trova principalmente nel minerale galena; si può inoltre recuperare dai rottami e dai magazzini di batterie per le automobili, dove viene ampiamente utilizzato sotto forma di solfato.

Le leghe contenenti piombo trovano impiego in diversi campi dalle guaine per i cavi, alla polvere da sparo, alla produzione di materiale meccanico o di schermi protettivi alle radiazioni.



L'uso di molti composti del piombo, ad esempio nei pigmenti inorganici per vernici o nelle benzine, sta diminuendo a causa della elevata tossicità.

Il quantitativo di piombo trasportato dalle acque è minimo, in quanto esso generalmente è presente nei solfuri difficilmente solubili.

Un'eccezione è però dovuta alla presenza nei corpi d'acqua di sistemi di cisterne e di condotte rivestite di piombo, che provocano un aumento di concentrazione nelle acque dolci.

Come per molti metalli pesanti, il piombo e i suoi composti sono velenosi. Con la rivoluzione industriale la contaminazione da piombo dell'ecosistema è diventata sempre più rilevante e la principale causa di questa diffusione è senza dubbio da riferire all'impiego di piombo tetrametile (TML) e tetraetile (TEL) nelle benzine come antidetonante.

Il piombo è tossico per gli animali e per le piante, ma il pericolo è aggravato dal fatto che esso tende ad accumularsi all'interno degli organismi. La sua tossicità è dovuta all'affinità dimostrata nei confronti dei gruppi sulfidrici delle proteine.

I danni maggiori dovuti ad esposizione da piombo sono a carico del sistema eritropoietico, nervoso, gastrointestinale e renale.

Circa il 30% del piombo inalato viene assorbito e circa il 10% del piombo ingerito viene assorbito dal tratto gastrointestinale. Il compartimento di maggiore deposito è l'osso, dove si trova circa il 90% del piombo e dove ha una emivita biologica di circa 20 anni (Sienko-Plane, 1980).

### **A.1.8 - Vanadio (V)**

Il vanadio raramente è contenuto nei minerali primari e pochi minerali lavorabili ne presentano più del 2%.

La maggioranza dei petroli grezzi contiene vanadio generalmente fino ad un massimo dello 0,07% in peso, anche se alcuni petroli nel Venezuela presentano quantità maggiori.

Il vanadio è utilizzato principalmente come additivo nella lega ferro-vanadio per gli acciai, nei quali svolge una importante funzione di stabilizzatore dei carburi. Attualmente le leghe costituite primariamente da vanadio vengono impiegate nel campo aereo-spaziale e dell'energia nucleare.

Il pentossido di vanadio è ampiamente usato quale catalizzatore nella produzione di vari intermedi organici.

Tutti i composti del vanadio sono potenzialmente tossici; in particolar modo l'inalazione di polvere di pentossido di vanadio, che può avvenire nell'utilizzo di catalizzatori o nella rimozione di ceneri o fuliggine da caldaie, può provocare gravi disturbi respiratori.

### **A.1.9 - Zinco (Zn)**

Lo zinco non è molto abbondante in natura (0,004% circa della crosta terrestre). I suoi minerali più importanti sono blenda ( $ZnS$ ), emimorfite ( $Zn_2SiO_4$ ), smithsonite ( $ZnCO_3$ ), willemite ( $Zn_2SiO_4$ ) e idrozincite ( $Zn_5[OH_3/CO_3]_2$ ).

La maggior parte dello zinco è usato per la zincatura protettiva del ferro e degli acciai, nei processi di pressofusione delle leghe e dell'ottone.

Circa il 10% dello zinco prodotto viene impiegato nelle batterie a secco, nella costruzione di vari tipi di materiali e nei processi di stampa.

È stato inoltre calcolato il relativo apporto antropico di zinco nell'atmosfera:

- il 32% proviene dalla produzione primaria dello zinco;

- il 24% dalla combustione di legna;
- il 12% si libera durante l'incenerimento dei rifiuti;
- l'11% deriva dai processi di lavorazione del ferro e degli acciai.

La combustione dei combustibili fossili non è stata ritenuta una delle principali fonti di zinco per la contaminazione ambientale.

L'aumento della concentrazione e quindi di una maggiore contaminazione da zinco sembra essere correlabile ad un aumento dei tumori nella popolazione (Carson *et al.*, 1986).

## A.2 – INDUSTRIE PRESENTI NELLA PROVINCIA DI VARESE

<b>Centrali Termoelettriche, Inceneritori e Cementifici</b>			
<b>Località</b>	<b>N°</b>	<b>Località</b>	<b>N°</b>
Busto Arsizio	1	Mornago	1
Caravate	1	Oggiona S. Stefano	1
Cassano Magnago	2	Olgiate Olona	1
Castellanza	3	Origgio	1
Gallarate	4	Rancio Valcuvia	1
Ispra	1	Somma Lombardo	1
Lonate Pozzolo	1	Ternate	1
Marchirolo	1	Varese centro	1

<b>Elettronica e Materiale Elettrico</b>			
<b>Località</b>	<b>N°</b>	<b>Località</b>	<b>N°</b>
Caravate	2	Malnate	2
Bedero Valcuvia	1	Olgiate Olona	1
Caronno Pertusella	1	Origgio	1
Castellanza	1	Samarate	1
Casciago	3	Sesto Calende	1
Cavaria Premezzo	1	Somma Lombardo	1
Comerio	1	Sumirago	1
Gallarate	2	Varese	4
Ispra	1	Vedano Olona	2
Laveno Mombello	1	Venegono Inferiore	1
Lonate Ceppino	1		

<b>Fonderie, Galvanica e Pulitura Metalli</b>			
<b>Località</b>	<b>N°</b>	<b>Località</b>	<b>N°</b>
Albizzate	2	Germignaga	1
Arcisate	1	Gorla Minore	2
Azzio	1	Jerago con Orago	1
Besnate	2	Lonate Pozzolo	6
Besozzo	1	Malnate	2
Biandronno	1	Morazzone	1
Brunello	3	Oggiona S. Stefano	4
Busto Arsizio	2	Olgiate Olona	2
Cardano al Campo	2	Origgio	2
Caronno Pertusella	6	Samarate	2
Caronno Varesino	1	Saronno	3
Cassano Magnago	1	Sesto Calende	2
Castigione Olona	1	Solbiate Arno	2
Cavaria Premezzo	3	Solbiate Olona	2
Cislago	1	Somma Lombardo	1
Daverio	1	Sumirago	2
Fagnano Olona	1	Taino	1
Ferno	1	Ternate	1
Gallarate	5	Tradate	2
Gazzada	1	Varese	3
Gemonio	1	Venegono Inferiore	1
Gerenzano	1	Vergiate	1

<b>Saldatura, Meccanica e Metallurgia</b>			
<b>Località</b>	<b>N°</b>	<b>Località</b>	<b>N°</b>
Albizzate	2	Laveno Mombello	2
Arsago Seprio	3	Lonate Ceppino	3
Barasso	1	Lonate Pozzolo	2
Bardello	1	Lozza	1
Besnate	3	Luino	1
Brunello	1	Malgesso	1
Busto Arsizio	7	Marchirolo	1
Cardano al Campo	2	Marnate	1
Carnago	1	Monvalle	1
Caronno Pertusella	10	Morazzone	3
Caronno Varesino	1	Mornago	4
Casale Litta	1	Oggiona S. Stefano	4
Casorate Sempione	1	Olgiate Olona	1
Cassano Magnago	3	Origgio	2
Castellanza	2	Samarate	6
Castigione Olona	1	Saronno	6
Castronno	2	Sesto Calende	4
Cavaria Premezzo	3	Solbiate Arno	5
Cislago	2	Solbiate Olona	2
Crosio della Valle	2	Somma Lombardo	1
Daverio	2	Sumirago	3
Fagnano Olona	2	Ternate	3
Gallarate	3	Tradate	3
Galliate Lombardo	1	Uboldo	1
Gavirate	1	Varese	10
Gemonio	1	Vedano Olona	1
Gerenzano	2	Venegono Inferiore	1
Germignaga	3	Venegono Superiore	3
Gorla Minore	4	Vergiate	3

<b>Calcestruzzo, Ceramica, Vetro, Carta e Conglomerati</b>			
<b>Località</b>	<b>N°</b>	<b>Località</b>	<b>N°</b>
Arcisate	1	Gallarate	1
Besozzo	1	Gorla Minore	1
Biandronno	1	Induno Olona	1
Cairate	2	Laveno Mombello	2
Caronno Pertusella	2	Lonate Pozzolo	1
Casciago	1	Origgio	2
Castelseprio	1	Samarate	1
Cavaria Premezzo	1	Solbiate Arno	1
Daverio	1	Tradate	1
Fagnano Olona	2	Uboldo	1
Ferno	1	Varese	3

<b>Calzature, Tessuti, Incollaggio e Pelli</b>			
<b>Località</b>	<b>N°</b>	<b>Località</b>	<b>N°</b>
Gorla Maggiore	2	Gorla Minore	4
Angera	1	Jerago con Orago	1
Arsago Seprio	2	Lonate Ceppino	2
Azzio	1	Lonate Pozzolo	2
Bardello	1	Luino	1
Bisuschio	1	Maccagno	1
Brescia	1	Malgesso	1
Bodio Lomnago	1	Marnate	2
Busto Arsizio	29	Mornago	3
Cairate	2	Olgiate Olona	3
Cardano al Campo	3	Saronno	3
Caronno Pertusella	5	Sesto Calende	1
Casorate Sempione	2	Solbiate Arno	3
Cassano Magnago	3	Solbiate Olona	1
Castellanza	6	Somma Lombardo	3
Castronno	1	Sumirago	3
Castelseprio	1	Taino	1
Crosio della Valle	1	Travedona Monate	1
Cuveglia	2	Valcuvia	1
Cuvio	1	Varano Borghi	1
Fagnano Olona	3	Varese	4
Gallarate	9	Vedano Olona	1
Gerenzano	1	Vergiate	1

<b>Verniciatura, Carrozzerie, Falegnamerie e Tipografie</b>			
<b>Località</b>	<b>N°</b>	<b>Località</b>	<b>N°</b>
Albizzate	2	Gallarate	10
Angera	5	Gavirate	1
Arcisate	3	Gazzada	4
Arsago Seprio	4	Gemonio	2
Azzate	3	Gerenzano	2
Barasso	2	Germignaga	2
Bardello	1	Golasecca	1
Bedero Valcuvia	1	Gorla Maggiore	2
Besano	1	Gorla Minore	5
Besnate	4	Inarzo	3
Besozzo	1	Induno Olona	4
Bisuschio	1	Ispra	2
Bodio Lomnago	3	Lavena Ponte Tresa	1
Brescia	4	Laveno Mombello	6
Brinzio	1	Lonate Ceppino	1
Brissago Valtravaglia	1	Lonate Pozzolo	9
Buguggiate	1	Lozza	1
Busto Arsizio	16	Luino	4
Cairate	2	Maccagno	1
Cantello	5	Malnate	7
Caravate	1	Marchirolo	2
Cardano al Campo	4	Marnate	3
Carnago	1	Mercallo	2
Caronno Pertusella	9	Morazzone	2
Casale Litta	2	Mornago	4
Casalzuigno	1	Oggiona S. Stefano	1
Casciago	3	Olgiate Olona	7
Casorate Sempione	2	Origgio	5
Cassano Magnago	9	Samarate	8
Castellanza	11	Saronno	13
Castelseprio	1	Sesto Calende	3
Castiglione Olona	2	Solbiate Olona	5
Cavaria Premezzo	1	Somma Lombardo	5
Cazzago Brabbia	2	Sumirago	7
Cislago	2	Taino	1
Cittiglio	2	Ternate	1
Clivio	3	Tradate	7
Cremenaga	1	Travedona Monate	2
Crosio della Valle	1	Uboldo	2
Cocquio Trevisago	2	Valganna	1
Cunardo	1	Varese	33
Daverio	1	Venegono Inferiore	7
Fagnano Olona	5	Vergiate	7
Ferno	1		



<b>Materie Plastiche, Chimica e Farmaceutica</b>			
<b>Località</b>	<b>N°</b>	<b>Località</b>	<b>N°</b>
Albizzate	3	Gallarate	7
Angera	1	Gazzada	1
Arcisate	1	Gerenzano	3
Arsago Seprio	1	Golasecca	1
Azzate	2	Gorla Maggiore	5
Azzio	1	Gorla Minore	5
Barasso	1	Gornate Olona	2
Besnate	2	Inarzo	2
Besozzo	2	Induno Olona	3
Bisuschio	1	Jerago con Orago	1
Bodio Lomnago	2	Lonate Pozzolo	4
Brescia	2	Maccagno	1
Brunello	2	Malgesso	2
Bugucciate	1	Malnate	1
Busto Arsizio	15	Marnate	4
Cairate	2	Monvalle	4
Cantello	3	Morazzone	5
Cardano al Campo	1	Mornago	3
Carnago	1	Oggiona S. Stefano	1
Caronno Pertusella	15	Olgiate Olona	6
Caronno Varesino	1	Origgio	2
Casale Litta	1	Osmate	1
Casciago	2	Samarate	3
Casorate Sempione	1	Saronno	2
Cassano Magnago	2	Sesto Calende	1
Castellanza	7	Solbiate Arno	1
Castelseprio	1	Solbiate Olona	5
Castiglione Olona	9	Somma Lombardo	3
Castronno	1	Sumirago	3
Cavaria Premezzo	3	Ternate	2
Cislago	1	Tradate	11
Cocquio Trevisago	1	Travedona Monate	1
Comabbio	1	Uboldo	3
Crosio della Valle	1	Varano Borghi	1
Cunardo	1	Varese	8
Cuvio	1	Vedano Olona	5
Daverio	1	Venegono Inferiore	2
Fagnano Olona	5	Venegono Superiore	4
Ferno	1	Vergiate	1

### A.3 – TABELLE

#### SUOLI (mg kg<sup>-1</sup> peso secco) nel Sito di Ispra

<b>campione</b>	<b>Cd</b>	<b>Cr</b>	<b>Cu</b>	<b>Fe</b>	<b>Hg</b>	<b>Ni</b>	<b>Pb</b>	<b>V</b>	<b>Zn</b>
	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg
1	0.42	141	76	26600	0.1	27.7	103.9	30.9	213
2	0.21	138	75	23000	0.054	25.6	61.6	26.9	172
3	0.12	138	63	1900	0.019	23.2	44.9	37.4	141
4	0.31	138	70	20400	0.077	23.1	69.3	22.6	178
5	0.24	140	78	23300	0.055	22.4	68.8	18.7	178
6	0.11	139	71	19500	0.028	23.0	53.1	21.1	152
7	0.25	136	91	19900	0.083	28.4	60.8	26.7	194
8	0.24	137	59	20100	0.066	19.6	56.6	16.4	144
9	0.28	137	69	23500	0.054	24.7	67.8	22.3	158
10	0.27	139	68	18800	0.074	140.0	95.4	6.3	162
11	0.19	139	70	18400	0.035	144.3	48.8	10.8	145
12	0.15	139	73	16200	0.022	93.7	43.2	21.1	145
13	0.34	136	72	18800	0.082	55.9	53.6	11.3	169

#### MUSCHI INDIGENI ( mg kg<sup>-1</sup> peso secco) nel Sito di Ispra

<b>campione</b>	<b>Cd</b>	<b>Cr</b>	<b>Cu</b>	<b>Hg</b>	<b>Ni</b>	<b>Pb</b>	<b>Zn</b>	<b>Fe</b>	<b>V</b>
	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg
1	0.55	1.53	15.4	0.092	1.9	18.5	64	742	2.28
2	0.26	3.04	13.8	0.122	2.5	67.9	47	1716	4.76
3	0.40	2.92	17.7	0.121	4.4	52.2	91	1681	5.19
4	0.57	2.37	13.6	0.095	5.0	23.1	153	679	2.12
5	0.81	2.52	17.4	0.151	4.1	17.8	85	780	1.89
6	0.27	3.07	8.8	0.126	4.1	40.4	58	1132	3.97
7	0.84	2.71	17.4	0.096	5.5	23.2	138	844	2.89
8	0.29	3.68	10.1	0.134	8.2	36.6	51	1065	3.19
9	0.36	5.41	10.2	0.098	7.0	13.5	150	2322	5.16
10	0.33	2.14	8.0	0.079	3.6	15.6	54	607	1.9
11	0.31	2.60	10.0	0.122	5.2	20.2	53	653	2.15
12	0.62	1.57	17.9	0.126	2.8	10.9	70	473	1.31
13	1.07	3.41	13.6	0.116	5.0	15.0	82	1543	3.48

**1° CAMPIONAMENTO (19/3/98) (*Hypnum cupressiforme*)**

Valore iniziale	0.3	1.93	7.54	0.069	3.38	9.75	28.6	514	2.23
stazione	Cd	Cr	Cu	Hg	Ni	Pb	Zn	Fe	V
	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg
1	0.45	2.9	11.0	0.076	4.5	26.5	62	1848	5.09
2	0.36	3.3	10.7	0.066	5.2	26.2	48	2181	6.03
3	0.40	3.4	11.0	0.067	6.1	28.1	44	2037	5.82
4	0.38	2.6	10.4	0.062	5.1	20.8	54	1332	5.02
5	0.31	2.8	9.7	0.059	6.6	16.8	43	1931	5.17
6	0.44	3.7	11.2	0.078	7.7	25.0	51	2777	6.42
7	0.39	3.4	9.8	0.063	5.7	27.2	55	2012	5.50
8	0.46	2.1	8.9	0.071	4.5	27.5	54	1386	4.53
9	0.54	2.2	10.1	0.068	4.6	24.7	52	1387	4.31
10	0.42	2.6	7.6	0.077	5.6	28.5	53	1640	4.79
11	0.37	2.7	8.4	0.062	5.4	21.9	43	1890	4.72
12	0.41	2.8	10.5	0.059	4.9	19.5	52	1945	4.66
13	0.31	1.9	10.1	0.055	3.7	15.5	41	1294	3.67

**2° CAMPIONAMENTO (1/7/98) (*Hypnum Cupressiforme*)**

Stazione	Cd	Cr	Cu	Hg	Ni	Pb	Zn	Fe
	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg
1	0.43	6.4	10.8	0.098	24.7	34.9	62.7	3841
3	0.41	7.1	11.6	0.073	19.1	27.5	58.9	4742
4	0.34	3.1	10.7	0.078	16.5	25.6	61.2	1756
5	0.37	9.8	12.5	0.072	24.5	27.5	67.2	6874
6	0.39	13.4	13.0	0.086	25.8	30.0	66.1	8814
7	0.32	6.1	10.8	0.078	18.2	27.8	81.1	3794
8	0.42	4.3	10.7	0.074	16.6	29.1	71.6	2593
9	0.42	6.6	11.2	0.103	16.0	25.2	56.2	4602
10	0.33	8.7	9.4	0.086	16.0	35.1	59.4	6268
11	0.34	4.7	9.2	0.065	16.6	22.6	55.0	3284
12	0.35	6.5	10.9	0.071	16.1	25.3	59.6	5073
13	0.54	4.5	9.2	0.065	14.7	11.4	44.1	2796

The mission of Joint Research Centre is to provide customer-driven scientific and technical support for the conception, development, implementation and monitoring of European Union policies. As a service of the European Commission, The JRC functions as a reference centre of science and technology for the Union. Close to the policy-making process, it serves the common interest of the Member States, while being independent of special interests, whether private or national.



ISBN-10 92-894-8622-8  
EUR LB-NA 22137 IT 2006