



LINEA PROGETTUALE 2

Organizzazione e realizzazione della sorveglianza ambientale nelle aree di indagine

AZIONE 9

Monitoraggio avanzato relativo al contenuto in metalli pesanti e microelementi nel sistema acqua-suolo-pianta

Rapporto finale

Responsabile: Gilmo Vianello (Università di Bologna-DISTA)

Settembre 2010

www.monitor.it

Il progetto Monitor: organizzazione di un sistema di sorveglianza ambientale e valutazione epidemiologica nelle aree circostanti gli impianti di incenerimento in Emilia-Romagna, è promosso dagli assessorati Politiche per la salute e Ambiente, riqualificazione urbana della Regione, in collaborazione con Arpa

GRUPPO DI LAVORO

Prof. Gilmo Vianello (Coordinamento)

Dr.ssa Livia Vittori Antisari (Responsabile analisi e trattamento dati)

Dr.ssa Serena Carbone

Dr. Massimo Gherardi

Dr.ssa Francesca Pontalti

Dr. Andrea Simoni

INDICE

	Pag
I. OBIETTIVI E RIFERIMENTI NORMATIVI	5
I1 Obiettivi e finalità della ricerca	5
I2 Impostazione della ricerca	5
I3 Riferimenti normativi	7
I4 Cronogramma delle attività	9
II. MATERIALI E METODI	10
II1 Localizzazione dei siti d'indagine	10
II2 Modalità di prelievo e di preparazione dei campioni di suoli e vegetali	11
II3 Metodologie analitiche	12
II4 Strumentazione	13
III. RISULTATI ATTIVITÀ 1	17
III1 Modalità di prelievo di suoli e vegetali	17
III2 Metalli pesanti e microelementi nei suoli	17
III3 Metalli pesanti e microelementi nei tessuti vegetali	21
III4 Protocollo analitico per la determinazione della biodisponibilità di EPT nei suoli	24
III5 Biodisponibilità di EPT nei suoli e relazione con la pianta	24
IV. RISULTATI ATTIVITÀ 2	27
IV1 Messa in opera dei siti.	27
IV2 Caratterizzazione fisico-chimica di soil technology e substrato (t0).	28
IV3 Concentrazione degli EPT nel "soil technology", substrato, muschi e vegetali (t0)	29
IV4 Concentrazione degli EPT nel soil technology nei diversi tempi di prelievo	29
IV5 Biomonitoraggio con muschi	32
IV6 Biomonitoraggio con piante superiori e cotico erboso (festuca/loietto)	36
IV7 Determinazione degli EPT nelle acque dei lavaggi fogliari	41
IV8 Concentrazione di diossine e furani in "soil technology" dopo esposizione (t0 e t4, aprile 2010)	42

Segue **INDICE**

	Pag
V. CONCLUSIONI	44
V1 Rispetto dei tempi e dei modi di espletamento del progetto	44
V2 I risultati più salienti	45
V3 Considerazioni finali	47
VI. BIBLIOGRAFIA CONSULTATA	49

I. FINALITÀ E ORGANIZZAZIONE DELLA RICERCA

I1 Obiettivi e finalità della ricerca

L'indagine si è prefissata di valutare l'effettiva ricaduta di inquinanti organici ed inorganici (Elementi Potenzialmente Tossici EPT sul suolo, e su alcune specie di vegetali, scelti come indicatori biologici, in un arco temporale limitato a due anni in una zona interessata da inceneritore.

L'attività 1 si è posta come obiettivo la determinazione della biodisponibilità dei metalli pesanti nella rizosfera e quindi la valutazione del metodo analitico di estrazione chimica in grado di simulare il processo di adsorbimento del metallo dal suolo alla radice della pianta.

L'attività 2 si è posta come obiettivo, invece, l'effettiva ricaduta al suolo di EPT utilizzando un suolo tecnologico (Soil Technology) e bioindicatori vegetali.

I2 Impostazione della ricerca

Le due attività indicate al paragrafo precedente sono state svolte in parallelo secondo le modalità di seguito riportate.

Attività 1. Studi di laboratorio e campo hanno dimostrato come gli effetti biologici legati al rischio di inquinamento da metalli pesanti nel sistema suolo-pianta non sia correlato alla concentrazione totale degli EPT nel suolo (prevista a tutt'oggi dal D. Lgs 152/2006). Pertanto un organismo risponde solamente alla frazione che è biologicamente disponibile (biodisponibile per quel determinato organismo). Questa affermazione diventa particolarmente vera nelle interazioni tra suolo e contaminante, quando l'EPT si presenta in forma non disponibile (identificando processi chimico-fisici di sequestro o di adsorbimento irreversibile). La frazione biodisponibile quindi dipende dalle proprietà fisico-chimiche e biologiche del suolo e da processi principalmente chimici e biologici.

La determinazione della frazione biodisponibile viene eseguita sul suolo (0-5 cm) prelevato da ognuno dei cinque siti. Al tempo iniziale (T0) il suolo veniva caratterizzato da un punto di vista chimico e biologico.

La biodisponibilità di EPT dal suolo può essere determinata con metodi di estrazione chimica e a seconda dell'estrattore usato si può identificare una diversa frazione di EPT presente nel suolo; tale determinazione ha lo scopo di predire la quantità di contaminante che può essere disponibile dal suolo versus l'organismo vegetale.

Si procede quindi ad un confronto tra alcune metodologie di estrazione per la quantificazione della biodisponibilità nei campioni di terreno e del bioaccumulo nei tessuti vegetali eseguendo test di laboratorio.

Metodi di estrazione ad uno-step sono frequentemente usati per determinare la biodisponibilità di metalli nel suolo.

DTPA (dietileneamminapentaacetica) e EDTA (etilendiammina tetracetica) sono stati molto usati per la loro stabilità, formando complessi con i cationi metallici ben definiti solubili in acqua. Il rapporto ISO/DIS 17402 del 2009 riguardante la qualità del suolo-linee guida in relazione alla selezione ed applicazione di metodi di valutazione della disponibilità di contaminati nei suoli, non raccomanda l'estrazione con tali agenti chelanti in quanto non viene trovata nessuna relazione con il quantitativo di metalli estratto dalla pianta e l'aliquota estratta con gli agenti EDTA e DTPA.

La soluzione di cloruro di calcio (CaCl_2) può essere considerato la soluzione elettrolitica di background del suolo. Così come l'equilibrio degli EPT tra la fase solida del suolo e quella liquida (acqua distillata) può essere in grado di valutare una frazione dei metalli prontamente solubile in acqua.

Low-molecular-weight-organic acids (LMWOAs) sono essudati dalle radici delle piante e prodotti da funghi e batteri, ed evidenzia che LMWOAs gioca un importante ruolo nel rifornimento di metalli da parte delle radici.

Attività 2. Le piattaforme, da collocare in ciascuno dei cinque siti, sono costituite da sei cassette delle spessore di circa 20 cm tali da occupare nell'insieme una superficie di circa un metro quadrato. Le cassette sono state riempite con un suolo ottenuto dalla miscelazione ed omogeneizzazione meccanica e setacciatura a 2 mm di campioni estratti da orizzonti poco profondi di terre brune naturali (*Soil technology*) poggiante su un substrato sabbioso estratto anch'esso da formazioni pedologiche naturali (*Substrato*). Per ogni sito due cassette vengono lasciate a suolo nudo, due vengono coltivate a loietto o festuca, mentre due, costituite da solo substrato ospitano muschi di bosco che hanno subito un trattamento di depurazione. La caratterizzazione iniziale (T_0) del "Soil technology" e del "Substrato", ha riguardato le proprietà chimico-fisiche oltre al contenuto in metalli pesanti ed in diossina. La successiva campionatura dei primi tre centimetri di "Soil technology" verrà effettuato per ciascun sito a nove mesi a partire dalla messa a dimora e al termine del periodo d'esposizione (18 mesi). Le campionature dei muschi e gli sfalci del loietto o della festuca verranno effettuate ad intervalli di cinque mesi a partire dalla messa

a dimora. Su tutti i campioni sia di suolo che vegetali viene eseguita la determinazione totale degli EPT. Gli sfalci di loietto o festuca verranno analizzati dopo lavaggio; le acque ottenute dai lavaggi (leaf-washing water) del cotico erboso dopo essere acidificate sono analizzate per determinare la concentrazione di EPT presenti. Sui campioni dei suoli verrà eseguita al termine del periodo di esposizione la determinazione degli inquinanti organici (diossine).

I3 Riferimenti normativi

I valori di concentrazione rilevati nella presente indagine sono stati confrontati con i limiti di legge esistenti, distinti per matrice ambientale analizzata. Quando questa corrispondenza non è presente, sono stati presi a riferimento i limiti di legge più affini o valori disponibili in bibliografia.

Il Decreto Ministeriale 25 ottobre 1999 n. 471 ha posto limiti per alcuni elementi considerati inquinanti nel suolo a seconda della sua destinazione d'uso.

A partire dal 29 aprile 2006 il DM 471/99 è stato abrogato con l'approvazione del vigente Decreto Legislativo 3 marzo 2006 n. 152 recante "Norme in materia di difesa del suolo e lotta alla desertificazione, di tutela delle acque dall'inquinamento e gestione delle risorse idriche". La tabella 1 dell'allegato 5 di tale decreto fornisce le concentrazioni soglia di contaminazione da metalli pesanti e inquinanti organici (diossine e furani) del suolo riferite a diverse specifiche destinazioni d'uso (tabelle 1.1 e 1.2).

Parametri	Siti ad uso verde pubblico, privato e residenziale (mg/Kg di sostanza di secca)	Siti ad uso commerciale ed industriale (mg/Kg di sostanza secca)	Tabella 1.1 <i>Valori di concentrazione limite accettabili di elementi e composti inquinanti nel suolo e sottosuolo riferiti alla specifica destinazione d'uso dei siti da bonificare (D.Lgs. 152/06, allegato 5, tabella 1)</i>
<i>Composti inorganici</i>			
Antimonio	10	30	
Arsenico	20	50	
Berillio	2	10	
Cadmio	2	15	
Cobalto	20	250	
Cromo totale	150	800	
Mercurio	1	5	
Nichel	120	500	
Piombo	100	1000	
Rame	120	600	
Selenio	3	15	
Stagno	1	350	
Tallio	1	10	
Vanadio	90	250	
Zinco	150	1500	

Diossine e Furani	Sito ad uso agricolo, verde pubblico e residenziale	Sito ad uso commerciale ed industriale	Tabella 1.2
Σ PCDD, PCDF (conversione T.E.) (mg I-TEQ/Kg s.s.) D.M. 25/10/1999, n.471, Tabella 1, Allegato 1	1. 10 ⁻⁵	1.10 ⁻⁴	Valori di concentrazione limite accettabile per diossine e furani
Σ PCDD, PCDF (conversione T.E.) (ng I-TEQ/Kg s.s.) Canadian Council of Ministers of the Environment	4	4	

I valori di concentrazione in metalli pesanti e microelementi riscontrati per le acque di lavaggio del cotico erboso e per i muschi sono stati confrontati con quelli disponibili in bibliografia, non esistendo riferimenti di legge specifici. Per quanto riguarda le matrici vegetali, sono stati infatti presi in considerazione valori di concentrazione individuati dall'Unione Europea nell'ambito di uno studio integrato mirato a valutare l'inquinamento dei suoli da metalli pesanti. A tale proposito in tabella 1.3 vengono riportati i valori comuni nelle piante ed i valori critici per la loro crescita individuati nel lavoro "Soil pollution by heavy metals" (PE-SO 89.5a, Strasbourg 24 April 1989).

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

Elemento	Valori comuni (espressi in mg/Kg)	Valori critici (espressi in mg/Kg)	Tabella 1.3
Cadmio	<0.1-1	5-10	<i>Valori di concentrazione comune e critica di alcuni metalli pesanti per la crescita delle piante</i>
Cobalto	0.01-0.5	10-20	
Cromo	<0.1-1	1-2	
Rame	3-15	15-20	
Mercurio	<0.1-0.5	0.5-1	
Nichel	0.1-5	20-30	
Piombo	1-5	10-20	
Tallio	<0.5-5	20-30	
Zinco	15-150	150-200	

I 4 Cronogramma delle attività

Attività 1 e 2	2008		2009				2010		
	L-S	O-D	G-M	A-G	L-S	O-D	G-M	A-G	L-S
III1 Primo prelievo in campo di suoli e vegetali (cotico erboso)	■								
IV1 Messa in opera dei cinque siti confinati	■								
IV2 Caratterizzazione fisico-chimica di "soil technology" e "substrato"	■								
III2 Caratterizzazione chimica dei metalli pesanti nei suoli e vegetali (cotico erboso)		■							
III3 Caratterizzazione biologica dei metalli pesanti nei suoli/vegetali		■							
IV3 Caratterizzazione chimica dei metalli pesanti in "soil technology", "substrato", vegetali e muschi		■							
IV4 Caratterizzazione biologica di diossine e furani in soil technology		■							
IV5 Primo prelievo di muschi, vegetali e "soil technology" confinati (dicembre 2008 – T1)		■	■						
IV6 Analisi chimica di metalli pesanti in muschi, vegetali e "soil technology" (Primo prelievo)			■	■					
Elaborazione dati e relazione intermedia				■					
IV7 Secondo prelievo di muschi, vegetali e soil technology confinati (giugno 2009 – T2)				■	■				
IV8 Analisi chimica di metalli pesanti in muschi, vegetali e soil technology (Secondo prelievo)					■	■			
III4 Secondo prelievo in campo di suoli e vegetali (cotico erboso)						■			
III5 Caratterizzazione chimica di metalli pesanti in suoli e vegetali (cotico erboso)						■	■		
III6 Caratterizzazione biologica dei metalli pesanti in suoli e vegetali (cotico erboso)						■	■		
IV9 Terzo prelievo di muschi, vegetali e "soil technology" confinati (dicembre 2009 – T3)						■	■		
IV10 Analisi chimica di metalli pesanti in muschi, vegetali e "soil technology" (Terzo prelievo)							■		
IV11 Secondo prelievo e caratterizzazione biologica di diossine e furani in "soil technology" (aprile 2010 – T4)								■	
IV12 Quarto prelievo di muschi, vegetali e "soil technology" confinati (aprile 2010 – T4)								■	
IV13 Analisi chimica di metalli pesanti in muschi, vegetali e "soil technology" (Quarto prelievo)									■
Elaborazione complessiva dei dati									■
Stesura e consegna relazione finale									■

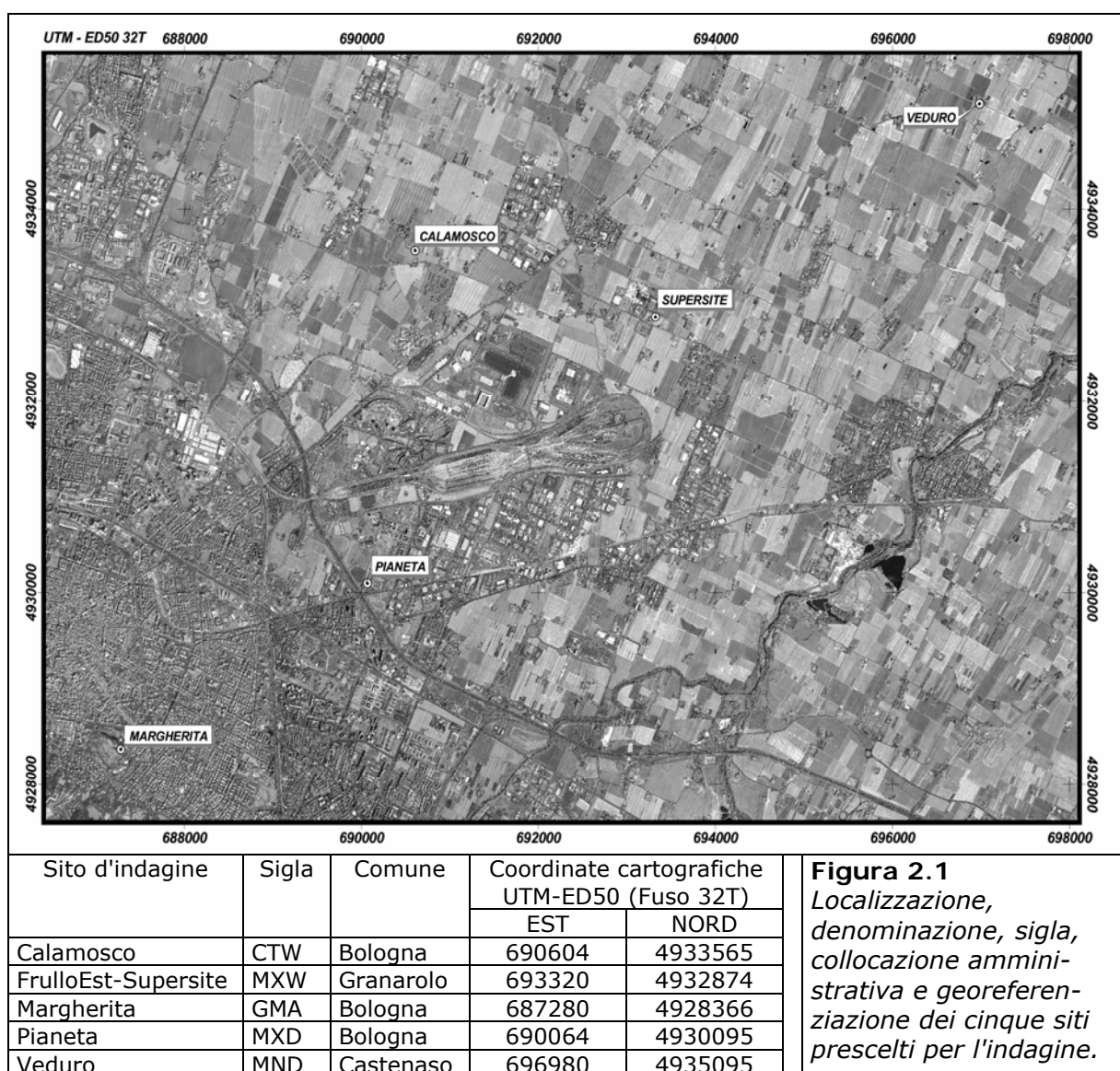
Attività 1
 Attività 2
 Elaborazione dati e relazioni di sintesi

II. MATERIALI E METODI

II.1 Localizzazione dei siti d'indagine

In accordo con la direzione del progetto sono stati individuati cinque siti d'indagine interni ed esterni al dominio interessato dall'impatto dell'inceneritore di via del Frullo; i siti ricadono tra quelli scelti nell'ambito del progetto Monitor per il campionamento dell'aria per la sua valutazione quali-quantitativa.

In figura 2.1 vengono riportate la localizzazione, la denominazione e la relativa siglatura dei cinque siti di indagine.



II2 Modalità di prelievo e di preparazione dei campioni di suoli e vegetali

II2a Modalità di prelievo. I campioni di suolo vengono prelevati con palette di materiale plastico, per evitare contaminazioni. I campioni di cotico erboso vengono prelevati direttamente sul campo mediante recisione con forbici in acciaio. I campioni così raccolti vengono conservati in sacchetti di plastica, opportunamente etichettati. I campioni di muschio vengono separati integralmente dal supporto terrigeno mediante palette in teflon ed adagiati su vassoi in plastica interponendo fogli di carta assorbente.

I campioni di suolo da sottoporre alla determinazione delle diossine vengono raccolti tal quali in flaconi di vetro e protetti dalla radiazioni luminose con involucro costituito da fogli d'alluminio.

II2b Preparazione dei campioni di suolo per analisi fisico-chimica. Si procede alla essiccazione all'aria, successiva macinazione e setacciatura con vaglio a 2 mm (terra fine).

Un'aliquota di terra fine è stata ulteriormente macinata in mortaio d'agata per una maggiore uniformità del campione ed 250 mg sono stati mineralizzati in forno a microonde in Aqua Regia (MiPAF, 2000).

II2c Preparazione dei campioni di vegetale e muschi per analisi chimica dei metalli pesanti e microelementi. I campioni di cotico erboso sono stati puliti, pesati e posti in stufa a 70°C fino al raggiungimento di un peso costante, quindi finemente macinati. La parte apicale dei muschi è stata tagliata con forbici in acciaio, seccata e macinata per ottenere una maggiore uniformità del campione. La mineralizzazione dei campioni dei tessuti vegetali è avvenuta in forno a microonde (Milistone 1200) con una miscela ossidante di HNO₃ e H₂O₂.

II2d Preparazione dei campioni di acque di lavaggio per analisi chimica dei metalli pesanti e microelementi. Un aliquota di cotico erboso è stata lavata con una soluzione di HCl 0,01M, per simulare una possibile pioggia acida dilavante le superficie esposte delle piante (*leaf-washing water*); l'acqua di lavaggio, ridotta di volume, è stata poi filtrata e acidificata (HNO₃ suprapure, Merck).

II 3 Metodologie analitiche

Le analisi sui suoli vengono eseguite in accordo con le linee guida del Ministero delle Politiche Agricole e Forestali (2000).

II 3a *Analisi chimica dei campioni di suolo.* La determinazione dei metalli pesanti e microelementi "totali" nei campioni di suolo viene eseguita mediante mineralizzazione in Acqua Regia (3 HCl:1 HNO₃) utilizzando un forno a microonde (Milestone 1200); 250 mg di campione di suolo, macinato finemente, vengono pesati in appositi contenitori in teflon da utilizzare nel forno a microonde con 8,0 mL di AR che, una volta chiusi, resistono alla pressione interna di 100 bar. La potenza massima del forno a microonde, per la mineralizzazione del campione, è stata fissata a 750 W. La mineralizzazione dei suoli in forno a microonde avviene in 20' in quattro fasi secondo la seguente successione: 2 minuti alla potenza di 250 W, 2 minuti alla potenza di 400 W, 1 minuto alla potenza di 0 W, 3 minuti alla potenza di 750 W. L'ultima fase è rappresentata dalla ventilazione durante la quale si ha un raffreddamento del campione.

La mineralizzazione di ogni singolo campione viene eseguita in triplo e ad intervalli regolari vengono effettuate le mineralizzazioni di campioni standard internazionali della Commission of the European Communities (Certified Reference Material BCR 141, BCR 142, BCR 143) e di campioni "bianchi". Il campione di suolo mineralizzato viene raccolto quantitativamente in matracci da 20 mL e quindi filtrato.

II 3b *Analisi delle diossine dei campioni di suolo.* Con il termine "diossina" si fa riferimento ad un gruppo di 210 composti chimici organici aromatici policlorurati divisi in due famiglie e simili per struttura consistente di due anelli benzenici legati da due atomi di ossigeno e con legati uno o più atomi di cloro. Dei 210 composti 75 congeneri hanno struttura chimica simile a quella della tetraclorodibenzo-p-diossina indicata con l'abbreviazione TCDD (formula bruta o molecolare C₁₂H₄Cl₄O)₂ e 135 hanno struttura simile al policlorodibenzo-furano, indicata con l'abbreviazione PCDF. Diciassette di questi congeneri sono considerati tossicologicamente rilevanti e rappresentano sostanze inodori, termostabili, insolubili in acqua e fortemente liposolubili.

Nella presente indagine la determinazione delle diossine eseguite sui campioni di suolo vagliati a 2mm è stata eseguita mediante il Metodo EPA 1613B 1994 + Dir CEE 76/2000 4/12/2000 GU CE L332 28/12/2000 All. 1 utilizzando la Tecnica analitica GC - MS alta

risoluzione. L'unità di misura adottata è il ng/kg s.s.. Le analisi sono state eseguite dall'Istituto di Ricerca Gruppo CSA di Rimini.

II3c *Analisi chimica dei campioni di vegetali* Per l'analisi della composizione in microelementi dei tessuti vegetali e muschi si è inizialmente proceduto ad una loro accurata ripulitura con eliminazione dei residui di terreno e successiva essiccazione in stufa ventilata alla temperatura di 40°C. A ciascun campione finemente macinato è stata aggiunta una miscela ossidante di HNO₃ e di H₂O₂ (rapporto 6:1.5). La miscela è stata quindi mineralizzata in forno a microonde e la soluzione limpida, filtrata, è stata analizzata in spettrometria ad emissione al plasma (ICP-OES).

II3d *Analisi della biodisponibilità dei metalli pesanti nel suolo*
CaCl₂ 0.01M. 2 g di suolo sono estratti con 20 mL di soluzione di CaCl₂ 0.01 M, agitata per 3 ore, quindi filtrata.

LMWOAs "metodo della rizosfera". 2 g di suolo sono miscelati con 20 mL della soluzione combinata di acidi organici (acidi acetico, lattico, citrico, malico e formico) in tubi da centrifuga. La concentrazione totale di questi acidi organici era 10 mM, e il loro rapporto molare era 4:2:1:1:1. La miscela viene agitata per 16 h e quindi centrifugata a 3000 g per 10 minuti. Una aliquota di 5 mL del surnatante viene immediatamente prelevata con una pipetta di precisione in un matraccio da 10 mL e portata a volume con HNO₃ al 2%. L'estratto ottenuto era usato per la determinazione dei metalli pesanti.

II4 Strumentazione

I metalli pesanti, macro e microelementi sono stati analizzati nei campioni di suolo, di vegetale e nel lavaggio dei vegetali mediante spettrometria in emissione al plasma, ICP-OES (*Inductive Coupled Plasma Optical Emission Spectroscopy*) della Spectro (Circular Optical System Argos^{CCD})(fig. 2.2).

La configurazione strumentale della spettrometria di emissione al plasma della Spectro, consente di determinare gli elementi simultaneamente, di operare in un ampio spettro di lavoro (125-770 nm) con elevata sensibilità, oltre che semplicità e rapidità di analisi. Lo strumento è dotato di torcia assiale fissa, gruppo ottico isolato dall'atmosfera esterna, che permette di coprire lo spettro compreso fra 125 e 200 nm per la quantificazione di alcuni elementi fra cui Al, S, P. lo strumento può essere accoppiato, a seconda della matrice in cui è disciolto il campione, con la camera di nebulizzazione ciclonica modello "Lichte modificata", che permette una maggiore sensibilità

strumentale alle basse concentrazioni in quanto il nebulizzato che giunge in torcia è in quantità superiore rispetto ad altri modelli di nebulizzatore. L'utilizzo dell'acido fluoridrico per la mineralizzazione dei campioni prevede l'accoppiamento della camera di Scott in teflon con torcia in teflon ed allumina.



Figura 2.2

Particolare della strumentazione ICP-OES utilizzata per la lettura dei metalli pesanti e microelementi

Prima dell'analisi dei campioni viene eseguito il riprofilaggio del gruppo ottico; infatti a causa di cambiamenti dipendenti dal fattore tempo, la posizione del picco spettrale può variare e quindi la procedura del riprofilaggio assicura che siano assegnate corrette lunghezze d'onda alle intensità misurate. Questa procedura è assolutamente necessaria per eseguire analisi di elementi in tracce; inoltre, vengono ottimizzate le condizioni operative dello strumento, quali centratura ed ottimizzazione della distanza della torcia rispetto all'interfaccia ottico, nonché ottimizzazione del flusso di nebulizzazione con soluzione di Mn 1 mg/l.

Un ulteriore controllo di routine viene effettuato con l'adozione di matrici di campioni standard a certificazione ISO, con cui viene calibrato lo strumento; in tal senso si rimanda ad ogni capitolo di analisi delle diverse matrici (acqua, vegetali e suolo).

La valutazione delle concentrazioni medie dei differenti elementi nei campioni e delle diverse matrici utilizzate permette di effettuare la calibrazione dello strumento in un range di concentrazione vicino al valore medio presente nei campioni, abbassando i limiti di rilevabilità (DL). Le soluzioni multistandard utilizzate per la costruzione delle

rette di calibrazione (CPI International - Amsterdam) riproducono l'effetto matrice presente nei campioni e ne permettono la parziale riduzione.

Il DL è la concentrazione che viene ottenuta quando il segnale misurato differisce significativamente dal "background"; il limite di rilevabilità così determinato è spesso chiamato teorico o strumentale, infatti i calcoli del limite di rilevabilità teorico sono basati su un background di breve periodo, quindi possono essere troppo ottimistici per riflettere il limite di rilevabilità reale. Il limite di rilevabilità pratico molto spesso quindi differisce da quello teorico, in quanto è possibile che si verifichino perdita del background, errori casuali durante la standardizzazione, effetti memoria e altro. Il termine "limite di determinazione" viene usato per descrivere il limite più basso a cui è possibile effettuare analisi affidabili, pertanto il limite di rilevabilità strumentale (DL) differisce spesso dal limite di determinazione per un fattore compreso fra 2 e 5 (definito come intervallo di confidenza).

Infine sono state individuate le linee di emissione più adatte alle esigenze applicative; sono state prese in considerazione le lunghezze d'onda raccomandate da organismi di ricerca internazionali (EPA - Environmental Protection Agency - e APHA - American Public Health Association) e dalla casa costruttrice dello strumento (Spectro). Lo strumento lavora con emissioni ottiche, quindi per ogni analita possono essere utilizzate più lunghezze d'onda; per effettuare le quantificazioni previste vengono selezionate le lunghezze d'onda che rappresentano un buon compromesso tra la sensibilità massima e la possibilità di determinare un ampio intervallo di concentrazioni. Sono stati analizzati gli spettri relativi a ciascun elemento e scelte le rispettive linee di emissione in base alla sensibilità di rilevazione ed alle interferenze

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

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

La stabilità dello strumento durante la lettura dei campioni è stata regolarmente controllata tramite la misura di uno degli standard utilizzati nella calibrazione, come previsto dalle metodiche EPA.

La ripetibilità dei risultati strumentali, che sono già il valore medio di tre repliche, viene controllata, calcolando il coefficiente di variazione fra i risultati dell'analisi di 2 o 3 ripetizioni dello stesso campione.

L'accuratezza dei risultati ottenuti verrà verificata mediante analisi di campioni standard certificati di suolo e vegetali (BCR-Certified Reference Material).

I dati ottenuti dalle analisi dei diversi campioni sono stati convertiti, elaborati e ulteriormente controllate le scansioni per verificare l'eventuale presenza di interferenze di matrice o spettrali.

III. RISULTATI ATTIVITÀ 1

III.1 Modalità di prelievo di suoli e vegetali

I campioni naturali di suolo dei cinque siti di indagine prelevati nell'intervallo di profondità 0-5 cm, formati da più sub-campioni (campione composto), sono stati omogeneizzati prima di essere sottoposti alle analisi di laboratorio. Un campionamento è stato eseguito alla profondità di 50-70 cm per ottenere i valori di background.

I campioni di cotico erboso sono stati formati anch'essi da diversi sub-campioni.

Le epoche di campionamento sono state luglio 2008 e giugno 2010. Nell'ultimo campionamento i campioni di vegetali sono stati suddivisi nella parte ipogea (apparato radicale, che è stato lavato con acqua distillata per togliere qualsiasi residuo di terra) e parte epigea (le foglie del cotico erboso, che sono state pulite da possibili inquinamenti terrigeni).

Le analisi eseguite sui campioni di suolo e di vegetali hanno riguardato sia la determinazione delle aliquote totali degli EPT, sia di quelle derivate dalle estrazioni legate alla biodisponibilità di EPT.



Figura 3.1

Modalità di prelievo di campioni di suolo e di cotico erboso.

III.2 Metalli pesanti e microelementi nei suoli

Nella tabella 3.1 viene riportato un sommario statistico relativo ai valori di background dei 5 siti.

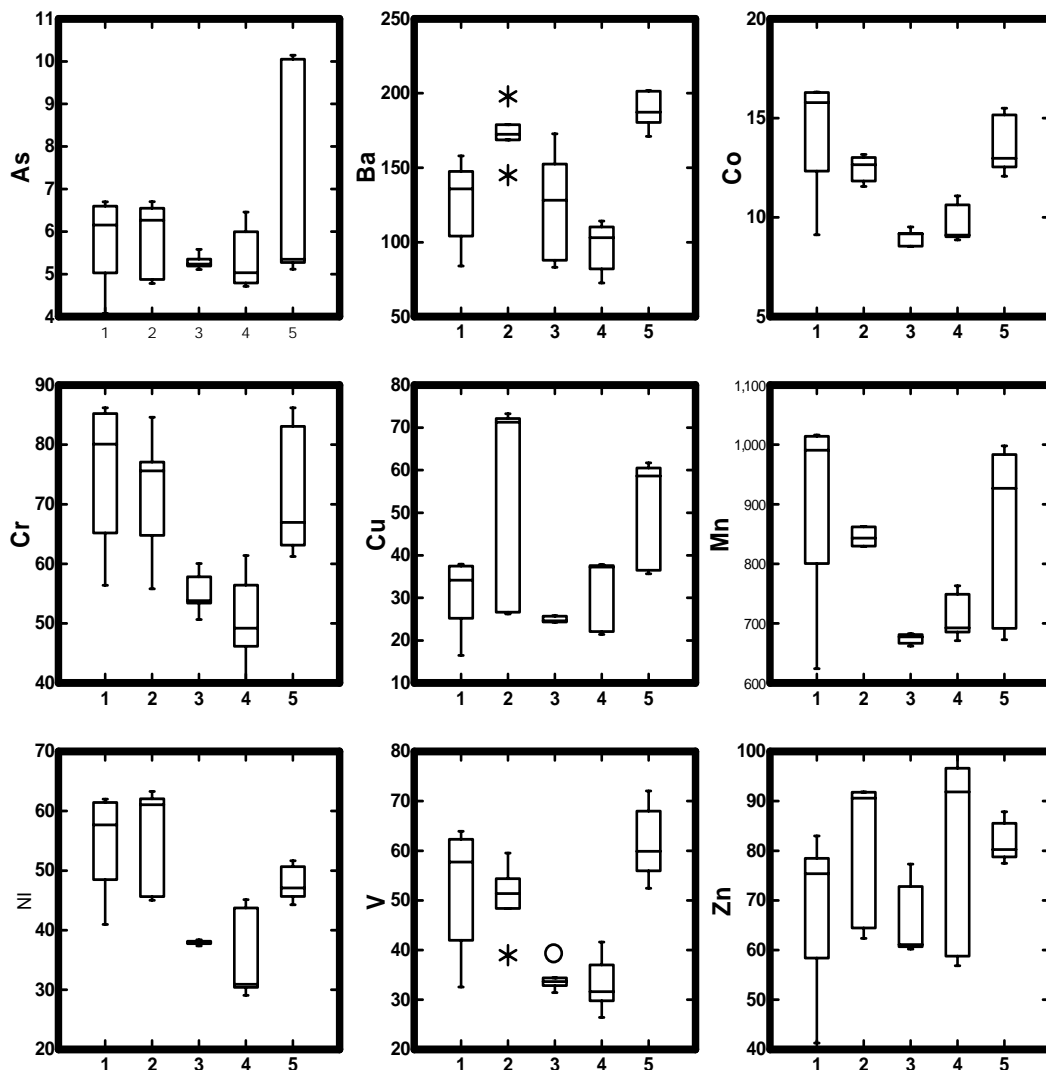
Mentre nella figura 3.1 vengono riportati i boxplot relativi agli EPT determinati nei campioni del top-soil (0-5 cm) di entrambe le campagne: luglio 2008 e di giugno 2010.

	Media	DS	Max	Min
As	4.5	0.6	5.2	3.6
B	26.1	10.7	41.5	13.2
Ba	125.6	46.5	191.1	85.5
Cd	0.3	0.2	0.7	0.13
Co	10.3	1.9	12.9	8.5
Cr	56.4	8.2	65.2	43.1
Cu	30.6	13.9	53.2	16.5
Mn	753.4	154.5	990	629.5
Ni	40.5	6.7	47.1	30.1
Pb	23.1	5.6	30.6	15.6
V	38.7	8.3	49.2	28.1
Zn	66.8	18.2	88.3	41.6

Tabella 3.1

Sommario statistico del contenuto di EPT nei campioni di suolo prelevati alla profondità di 50-70 cm (n=3). (Valori espressi in mg/kg)

Figura 3.1 *Boxplot costruito con i dati di EPT determinati nella superficie del suolo. I luoghi di monitoraggio sono rispettivamente 1-Frullo Est, 2_Veduro, 3- Pianeta, 4- Colamosco, 5 Giardini Margherita (Valori espressi in mg/kg)..*



I valori di background sono più bassi di quelli superficiali evidenziando quindi un accumulo di EPT nel suolo durante gli anni. L'accumulo non è valutabile in tempi brevi, infatti il test ANOVA (Tukey test $p < 0.05$) non ha mostrato differenze significative tra le due campagne di prelievo, mettendo in evidenza come il suolo sia una matrice estremamente complessa tale da rendere difficile l'evidenza di accumuli di EPT di grandi entità nel breve periodo. Si notano invece differenze nel contenuto di EPT tra i diversi siti di monitoraggio. Da segnalare come il suolo del Pianeta sia da considerare costituito per lo più da materiale di riporto e quindi scarsa attendibilità.

È stato calcolato per ogni sito l'indice di geoaccumulo (Igeo) tra i valori di background e l'arricchimento che si è valutato nel top-soil. L'indice di Geoaccumulo (Igeo) è stato usato già dagli anni sessanta ed è stato ampiamente impiegato negli studi di contaminazione di elementi in traccia in Europa. Originariamente è nato per lo studio dei sedimenti (Müller, 1969) e successivamente applicato per quantificare la contaminazione dei suoli (Loska *et al.*, 2003). Negli studi di contaminazione l'indice Igeo è in grado di valutare la contaminazione comparando i dati attuali con le concentrazioni pre-industriali (background), anche se la difficoltà di avere suoli/sedimenti di origine pre-industriale è alta. In questo studio l'indice di Geoaccumulo (Igeo) viene utilizzato per valutare l'arricchimento degli epipedon nei diversi siti rispetto al background iniziale. I dati con cui è stato calcolato sono le medie degli elementi determinati dopo 2 anni di esposizione (tre repliche) ottenuti dalla stessa sequenza analitica del background e dei campioni di suolo esposti, per cercare di diminuire la variabilità analitica.

L'equazione utilizzata è la seguente:

$$I_{geo} = \log_2 (C_n / 1.5 \cdot B_n)$$

Dove C_n è la misura della concentrazione degli elementi presenti nel top-soil (0-5 cm) dopo 2 anni di esposizione, mentre B_n è il valore delle concentrazioni presenti nel substrato (50-70 cm). La costante 1.5 viene utilizzata per analizzare le fluttuazioni naturali di una determinata sostanza e la valutazione di molto piccole influenze antropiche. L'indice di Geoaccumulo viene diviso in 7 classi in accordo con Muller, (1981) ed è riportato nella tabella 3.2.

Tabella 3.2 - Sei classi di contaminazione individuate dall'indice di geoaccumulo (Igeo)

Classe	Igeo	Qualità del suolo
0	0	Praticamente incontaminato
1	0 < Igeo < 1	Non contaminato a moderatamente contaminato
2	1 < Igeo < 2	Moderatamente contaminato
3	2 < Igeo < 3	Moderatamente a fortemente contaminato
4	3 < Igeo < 4	Fortemente contaminato
5	4 < Igeo < 5	Fortemente a estremamente contaminato
6	5 < Igeo	Estremamente contaminato

L'arricchimento superficiale calcolato con l'indice di geoaccumulo è riportato in tabella 3.3 dove vengono riportati solo i casi positivi e quindi sensibili. Si può notare come la maggiore frequenza dei casi positivi riportati nei diversi siti sia di classe 1 (indice di geoaccumulo compreso tra 0 e 1) equivalente a una valutazione di qualità del suolo che va da non contaminato a moderatamente contaminato per tutti i siti e quasi tutti gli elementi. Ambiente moderatamente contaminato (classe 2) è presente nel sito Frullo est per il Cd; il Pb è l'elemento che presenta gli indici di geoaccumulo più elevati con il seguente ordine decrescente:

Pianeta < Frullo est < Veduro < Calamosco < Giardini Margherita.

	Calamosco	G. Margherita	Pianeta	Frullo est	Veduro	Tabella 3.3
As		0.34				<i>Indice di geoaccumulo (Igeo) calcolato tra i valori di background e il top-soil nei campioni di suolo naturale prelevato nei diversi siti di monitoraggio.</i>
B	0.07					
Ba						
Cd				1.42	0.22	
Co				0.23		
Cr						
Cu	0.21	0.12		0.46	0.87	
Mn						
Ni						
Pb	2.42	1.62	5.05	4.21	2.47	
V						
Zn	0.22			0.28		

La frequenza maggiore di indici positivi si riscontra nel sito Frullo est, seguita da Calamosco, Veduro e Giardini Margherita e quindi Pianeta. La non omogeneità del suolo riscontrato in questo ultimo sito non permette di trarre conclusioni attendibili.

Le emissioni del traffico veicolare del passato hanno contribuito in maniera notevole all'aumento di Pb nell'ambiente. Ora tali emissioni dovrebbero risultare trascurabili, ma l'alto flusso di Pb che ugualmente viene riscontrato nell'ambiente può essere imputato a mobilizzazioni dalla superficie del suolo per fenomeni erosivi, tali da contribuire notevolmente a mantenere il suolo inquinato (Ji et al, 2008).

La caratterizzazione dei suoli è stata fatta nel luglio 2008 anche dal punto di vista della presenza di diossine e furani. I campioni di suoli superficiali hanno evidenziato che non ci sono emergenze di accumulo di tali contaminanti organici (tabella 3.4).

Parametri	Suolo					
	MXW Frullo est	MND Veduro	CTW Calamosco	MXD Pianeta	GMA Margherita	
Policloro dibenzo diossine PCDD	2,3,7,8 – Tetraclorodibenzodios.	< 0.1	< 0.1	< 0.1	< 0.1	< 0.1
	1,2,3,7,8 – Pentaclorodibenzodios.	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5
	1,2,3,4,7,8 – Esaclorodibenzodios.	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5
	1,2,3,6,7,8 – Esaclorodibenzodios.	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5
	1,2,3,7,8,9 – Esaclorodibenzodios.	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5
	1,2,3,4,6,7,8 – Eptaclorodibenzodios.	4	6.4	4.2	< 0.5	< 0.5
	Octaclorodibenzodiosina	18	36	20	16	13
	Policloro dibenzo furani PCDF	2,3,7,8 - Tetraclorodibenzofurano	< 0.1	< 0.1	< 0.1	< 0.1
1,2,3,7,8 - Pentaclorodibenzofurano		< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5
2,3,4,7,8 - Pentaclorodibenzofurano		< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5
1,2,3,4,7,8 - Esaclorodibenzofurano		< 0.5	0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5
1,2,3,6,7,8 - Esaclorodibenzofurano		< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5
2,3,4,6,7,8 - Esaclorodibenzofurano		< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5
1,2,3,7,8,9 - Esaclorodibenzofurano		< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5
1,2,3,4,6,7,8 – Eptaclorodibenzofur.		8.7	4.5	5.8	5.9	5.1
1,2,3,4,7,8,9 – Eptaclorodibenzofur.		2.2	0.6	< 0.5	< 0.5	< 0.5
Octaclorodibenzofurano		23	12	15	19	11
Sommatoria PCDD, PCDF (conversione T.E.) (ng I-TEQ/Kg s.s.)	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	

Tabella 3.4 – Concentrazione di diossine e furani nei **suoli** (campionatura luglio 2008). Valori espressi in (ng/Kg s.s.).

III 3 Metalli pesanti e microelementi nei tessuti vegetali

I campioni vegetali sono stati campionati a giugno 2008 e luglio 2010. In questo ultimo campionamento si è separata la parte vegetale epigea da quella ipogea.

Nella tabella 3.5 è riportato il valore medio e la deviazione standard dei valori di EPT nei tessuti della parte epigea del cotico erboso campionato nei diversi siti.

La variabilità tra la concentrazione degli elementi riscontrata nei due anni di campionamento è alta. Questo fatto può dipendere sia dal diverso comportamento stagionale (piovosità, insolazione, freddo) e da come la stagione influenzi le condizioni chimico-fisiche del suolo e l'adsorbimento degli elementi da parte delle piante. Le proprietà del suolo, la speciazione dell'elemento e la specie della pianta, principalmente nell'interazione suolo-pianta, determina la biodisponibilità dell'elemento nel suolo (Ehiken e Kirchner, 2002).

Infatti il fattore di concentrazione degli elementi potenzialmente tossici dal suolo alla pianta è influenzato dalle condizioni di crescita, legate quindi all'andamento stagionale.

La deviazione standard elevata per alcuni elementi mette in evidenza una diversa concentrazione nei due diversi campionamenti.

Tabella 3.5 - Contenuto totale metalli pesanti nei vegetali (cotico erboso) dei cinque siti d'indagine. (I valori in grassetto sono le medie dei due campionamenti con accanto in corsivo i valori della deviazione standard). Valori espressi in mg/kg.

Elemento	MXW		MND		MXD		GMA		CTW	
	Frullo est		Veduro		Pianeta		G. Margherita		Calamosco	
As	0.5	0.5	0.4	0.1	0.23	0.1	0.295	0.0	0.43	0.2
B	25.3	11.2	28.9	14.5	18.25	16.8	8.5	1.3	23.95	6.4
Ba	51.4	36.1	31.8	8.6	47.15	35.4	30.45	2.2	25.55	21.3
Cd	1.3	1.4	0.1	0.0	0.04	0.1	0.085	0.0	0.095	0.0
Co	2.0	0.4	1.3	0.1	0.665	0.8	1.5	0.4	4.9	5.2
Cr	2.8	1.0	4.3	4.4	1.3	0.0	2.9	2.3	8.25	8.3
Cu	23.1	3.0	25.9	3.2	19	4.1	15.6	0.6	29.85	12.5
Hg	0.7	0.1	0.5	0.0	0.5	0.0	0.485	0.0	0.425	0.1
Mn	122.5	37.9	83.8	47.2	55	11.2	82.3	37.5	126.3	9.9
Ni	9.4	4.5	3.9	1.3	10.05	11.1	22.75	29.5	7.25	4.2
Pb	6.9	4.0	4.5	2.3	4.6	2.1	4.8	0.8	6.3	2.7
Se	0.2	0.0	0.5	0.5	0.255	0.1	0.31	0.2	0.27	0.2
V	3.6	2.9	1.8	2.0	0.905	0.7	1.07	1.0	3.09	3.4
Zn	52.0	15.2	71.6	43.3	56.45	22.1	36.6	4.7	54.1	17.7

Nella tabella 3.6 sono riportati i valori degli EPT determinati nelle radici che sono state separate durante l'ultimo campionamento.

Elemento	MXW Frullo est	MND Veduro	CTW Calamosco	MXD Pianeta	GMA Margherita	Tabella 3.6 Contenuto totale metalli pesanti negli apparati radicali dei cinque siti d'indagine. (Secondo campionamento - giugno, 2010). Valori espressi in mg/kg.
As	0.23	0.24	0.24	0.22	0.23	
B	13.4	5.1	3.5	4.6	6.3	
Ba	20.2	16.8	25.9	25.6	21.3	
Cd	< DL	< DL	< DL	< DL	< DL	
Co	< DL	1.1	0.02	0.1	0.24	
Cr	2.2	3.4	4.7	0.51	1.4	
Cu	14.0	15.1	13.8	11.9	17.1	
Hg	0.20	0.23	0.26	0.26	0.27	
Mn	30.5	38.2	65.1	40.9	59.2	
Ni	70.6	75.4	81.8	91.9	115.9	
Pb	2.8	2.3	4.4	3.0	2.9	
Se	0.55	0.55	0.55	0.56	0.56	
Sr	32.9	13.1	17.6	17.9	16.2	
V	3.7	2.0	1.4	1.7	3.0	
Zn	23.9	37.4	43.2	32.6	32.9	

Nelle tabelle 3.7a e 3.7b vengono riportati dati di letteratura di EPT riscontrati nei tessuti vegetali di alcune piante.

Tabella 3.7a - Valori di EPT(As, Cd, Co, Cr, Cu), espressi in mg/kg, riscontrati nei tessuti vegetali di alcune specie.

Siti	Vegetables	As	Cd	Co	Cr	Cu
Spain (a)	Herbage*	0.14	0.03	ND	0.59	ND
	Herbage**	0.37	0.07	ND	0.54	ND
Greece (b) industrial area	Cabbage	0.01-0.37	0.26-1.03	0.14-2.84	0.20-7.73	1.01-1.87
	Lettuce	0.04-0.29	0.4-0.64	0.05-1.93	0.68-9.72	0.89-3.89
	Endive	0.13-0.19	0.44-0.72	0.11-2.76	0.5-5.5	2.62-4.49
Spain (c)	Chard*	0.03	0.09	ND	0.48	ND
	Chard**	0.05	0.1	ND	0.19	ND
Spain (d)	Herbage*	0.08	0.02	ND	0.31	ND
	Herbage**	0.07	0.02	ND	0.33	ND
Bologna, Italy (e)	evergreen	ND	0.05	0.26	2.9	13.1
	broad-leaf	ND	0.05	0.17	3.2	11.5
	herbage	4.1	0.3	1.5	10.3	35.1

Tabella 3.7b - Valori di EPT (Mn, Ni, Pb, V, Zn), espressi in mg/kg, riscontrati nei tessuti vegetali di alcune specie.

Siti	Vegetables	Mn	Ni	Pb	V	Zn
Spain (a)	Herbage*	49.2	1.29	3.68	0.73	35.7
	Herbage**	51.9	0.79	1.28	0.33	ND
Greece (b) industrial area	Cabbage	5.23-28.4	ND	0.49-15.5	ND	13.7-258
	Lettuce	25.5-42.9	ND	0.17-15.3	ND	13.1-75
	Endive	25.6-65.9	ND	1.42-24.2	ND	20.1-140
Spain (c)	Chard*	81.7	ND	0.71	1.7	ND
	Chard**	87.6	ND	0.5	0.98	ND
Spain (d)	Herbage*	51.5	0.57	0.58	0.38	ND
	Herbage**	42.6	0.59	0.8	0.37	ND
Bologna, Italy (e)	evergreen	140	3.5	5.3	1.3	35.9
	broad-leaf	141	3.9	2.8	0.9	36.9
	herbage	107.5	8.4	9.7	7.5	79.7

Note alle tabelle 3.7a e 3.7b:

a) Herbage* collected in 1996 at Montcada (Barcelona, Spain) in the vicinity of a MSW incinerator plant. Herbage** collected in 1996 in the rural area of Catalonia (Constantí, Spain) (Meneses et al., 1999).

b) Composite samples of vegetables cabbage (*Brassica oleracea capitata*), lettuce (*Lactuca sativa*) and endive (*Cichorium endivia*), respectively, were collected in October 1993 and in march 1994 in industrial area (Thessaloniki, Greece) (Voutsas and Samara, 1998).

c) Chard samples were collected in winter 2002 in Terragona Country in the industrial (*) and urban-residential area (**) (Nadal et al., 2004).

d) Herbage samples collected in 2003 near the incinerator plant (**) and in rural country (*) in Contatní (Terragona, Spain) (Nadal et al., 2005).

e) The average values determined in plant tissues surroundings MSW incinerator plant of Bologna city, Italy (dati raccolti nel 2005).

I valori riscontrati nei tessuti del cotico erboso sono molto simili a quelli già evidenziati nella campagna di monitoraggio 2005 dall'unità di ricerca del CSASS-DiSTA e sono molto simili a quelli determinati in Grecia in una area industriale.

III4 Protocollo analitico per la determinazione della biodisponibilità di EPT nei suoli

Sono stati testati tre metodi di estrazione per determinare la biodisponibilità di EPT su suoli che presentano caratteristiche chimico-fisiche diverse.

In particolare sono stati confrontati i risultati ottenuti dalle determinazioni di Cd, Cr, Cu, Ni, Pb e Zn con tre diverse estrazioni: CaCl₂ 0.01 M, LMWOAs 10 mM e acqua bidistillata.

I criteri adottati per la valutazione dei metodi è stata la capacità estrattiva, la ripetibilità e precisione delle misure, l'accuratezza che è stata stimata come recupero. Inoltre è stata determinata la stabilità dell'estratto nel tempo, valutata sia sull'estratto tal quale, sia su quello acidificato.

In tabella 3.8 vengono riassunti i confronti tra i metodi. I migliori sono quelli che prevedono l'estrazione con acidi organici a basso peso molecolare, simulando l'emissione.

Tipo di Estragente	Validazione			
	Tempo di contatto	Capacità estrattiva	Ripetibilità nel tempo	Precisione
Acidi organici a basso peso molecolare (LMWOAs)	In agitazione 12 h	Ottima	Ottima	Buona
CaCl ₂ 0.01 M	In agitazione 2 h	Scarsa	Scarsa	Scarsa
Acqua Millipore	In agitazione 24 h	Discreta	Buona	Ottima

Tabella 3.8 - Confronto tra i metodi di estrazione ad una-via per determinare la biodisponibilità di EPT nel suolo.

Fin dalle prime prove di standardizzazione il metodo estrattivo con CaCl₂ si è dimostrato notevolmente impreciso nei risultati analitici e nella loro ripetibilità; pertanto tale metodo non è stato preso in considerazione. Sono stati pertanto applicate le due metodologie di estrazione in acqua e con acidi organici a basso peso molecolare (LMWOAs). L'estrazione con acidi organici, come del resto evidenziato dalla letteratura scientifica, ha mostrato importanti interferenze nella determinazione in ICO-OES di alcuni elementi quali As, B, Ba, Hg, Li, Se, Sr e V; di conseguenza non si è ritenuto corretto riportare i valori ottenuti.

III5 Biodisponibilità di EPT nei suoli e relazione con la pianta

I campioni di suolo opportunamente trattati sono stati sottoposti ad analisi per la determinazione delle aliquote biodisponibili di EPT nei suoli. In tabella 3.9 vengono riportati i dati relativi alla estrazione in acqua ed in tabella 3.10 quelli relativi all'estrazione con LMWOAs.

Elemento	MXW Frullo est	MND Veduro	CTW Calamosco	MXD Pianeta	GMA Margherita
As	0.050	0.045	0.031	0.043	0.044
B	0.056	0.308	0.023	0.023	0.023
Ba	0.273	0.157	0.201	0.503	0.391
Cd	< DL	< DL	< DL	< DL	< DL
Ce	0.058	< DL	< DL	0.053	< DL
Co	0.022	0.004	0.019	0.001	0.014
Cr	0.051	0.008	0.017	0.010	0.024
Cu	0.299	0.343	0.372	0.184	0.294
Hg	0.002	0.002	0.003	0.003	0.003
Li	0.046	0.033	0.018	0.026	0.042
Mn	2.840	0.091	2.620	0.417	0.913
Ni	0.186	0.119	0.111	0.055	0.054
Pb	0.044	< DL	< DL	< DL	< DL
Se	< DL	< DL	< DL	< DL	< DL
Sr	0.840	1.140	0.560	1.510	1.280
V	0.076	0.046	0.032	0.021	0.043
Zn	0.109	0.025	0.270	0.029	0.069

Tabella 3.9

Contenuto in EPT estratti in acqua dai suoli (0-5cm) dei cinque siti d'indagine. Valori espressi in mg/kg.

Elemento	MXW Frullo est	MND Veduro	CTW Calamosco	MXD Pianeta	GMA Margherita
Cd	0.03	0.04	0.05	0.01	0.02
Co	0.03	0.04	0.07	0.06	0.01
Cr	5.05	2.01	3.33	1.05	3.07
Cu	6.20	2.53	4.19	1.31	3.77
Fe	6.90	14.80	24.70	3.72	4.54
Mn	5.30	14.60	24.38	11.44	2.24
Ni	0.70	1.04	1.17	0.31	0.33
Pb	1.21	1.09	3.38	0.79	0.82
Zn	1.70	1.60	10.55	2.45	2.49

Tabella 3.10

Contenuto in EPT estratti con LMWOAs dai suoli (0-5 cm) dei cinque siti d'indagine. Valori espressi in mg/kg.

La biodisponibilità degli EPT nel suolo in relazione al cotico erboso è stata valutata dalla correlazione del contenuto di EPT nella parte epigea e ipogea dei tessuti e la frazione di EPT determinata con il metodo detto della "rizosfera" (LMWOAs) e l'estrazione in acqua. I risultati sono riportati nella tabella 3.11.

Il metodo della rizosfera (estrazione con acidi organici a basso peso molecolare, che simulano l'azione delle radici) presenta correlazioni con le radici del cotico per gli elementi Cr, Cu, Ni e Zn come riportato anche per altro tipo di piante (Feng et al., 2005). I valori assoluti riscontrati negli estratti di suolo dei cinque siti monitorati sono inferiori a quelli riportati in letteratura (Feng et al., 2005).

Generalmente la concentrazione dei metalli nella parte epigea è più bassa rispetto a quella determinata nelle radici (Chaignon et al., 2003; Feng et al., 2005) ed è per questo che le radici sono considerate un migliore indicatore di biodisponibilità rispetto alla parte epigea.

		LMWOAs	Acqua	Tabella 3.11
As		ND	-0.14	<i>Coefficienti di correlazione lineare ottenuti tra i valori di EPT estratti dal suolo con i due metodi e il contenuto di EPT valutato nella parte epigea e nelle radici del cotico erboso (n=18)</i>
Cd		ns	ns	
Co		-0.87***	0.12	
Cr	Cotico erboso	0.30	-0.45	
Cu		0.29	0.97***	
Ni		-0.67**	-0.83***	
Pb		0.89***	-0.26	
Zn		0.73***	0.47	
As		ND	-0.41	
Cd		ns	ns	
Co		-0.20	-0.51	
Cr	radici	0.91***	-0.02	
Cu		0.49*	0.40	
Ni		0.53**	-0.41	
Pb		ns	ns	
Zn		0.93***	0.06	

, **, * indicano un valori di significatività al livello di probabilità p<0.1, p<0.05 e p<0.01*

IV. RISULTATI ATTIVITÀ 2

IV1 Messa in opera dei siti

IV1a Preparazione del soil technology. Si è proceduto alla omogeneizzazione di circa 600 kg di suolo prelevato dagli orizzonti superficiali di terre brune naturali per la preparazione di un "soil technology" a reazione neutra, a tessitura franca, a buon contenuto in carbonio organico e limitata presenza in carbonati.

IV1b Preparazione del substrato. Si è proceduto alla omogeneizzazione di circa 400 kg di un substrato pedogenetico sabbioso ad elevato contenuto in quarzo e feldspati potassici per la preparazione di un substrato a basso grado di alterabilità e di buona porosità.

IV1c Predisposizione dei contenitori. In ognuno dei cinque siti sono stati messi a dimora sei contenitori (dimensione cm 33x50x20h); ciascuno provvisto nella base interna di un setto permeabile ricoperto da circa 3 cm di "substrato" sul quale è stato depositato il soil technology per uno spessore di circa 12 cm (Figura 4.1).

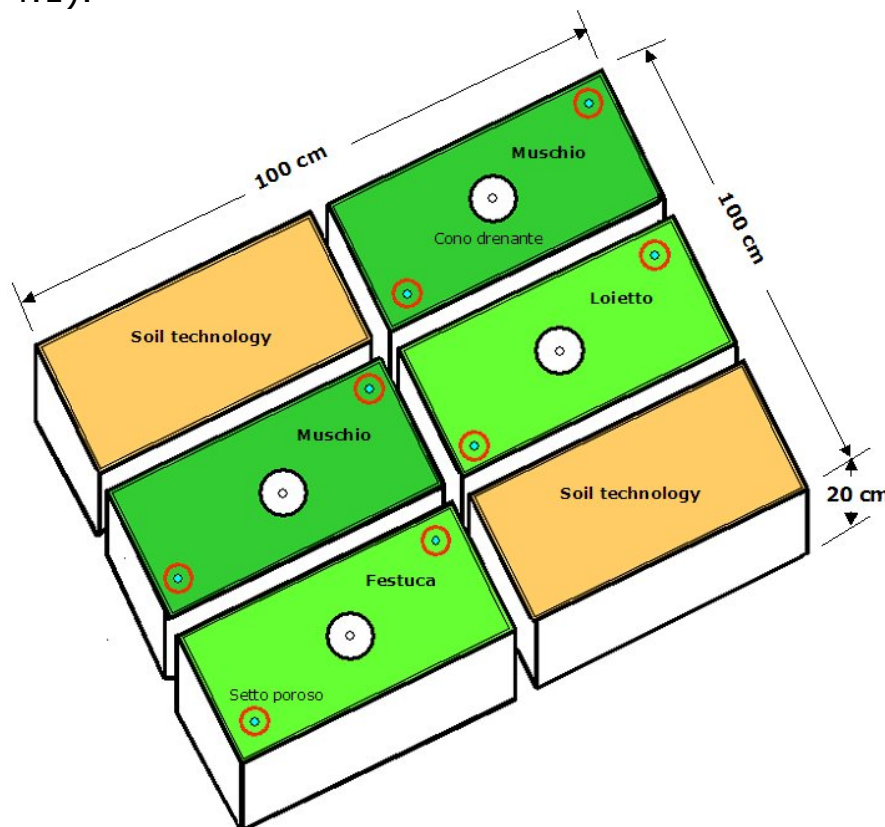


Figura 4.1

Rappresentazione schematica dei contenitori predisposti per valutare l'accumulo nel tempo di Elementi potenzialmente tossici (EPT) per ricaduta atmosferica su "soil technology" e su vegetali assunti come bioindicatori

Per quattro di questi contenitori il setto permeabile è stato collegato alla superficie con un cono drenante per potere mantenere umido il substrato, mentre il soil technology è stato umidificato mediante

setto poroso. In entrambe i casi l'acqua utilizzata per un corretto mantenimento dell'umidità è sempre stata deionizzata. Due di tali contenitori sono stati approntati a supporto delle colture di muschi, due per la semina a loietto ed a festuca.

Due contenitori sono stati esposti all'ambiente privi di cono drenante, di setto poroso e di copertura vegetale.



Figura 4.2 - Allestimento dei siti per valutare l'accumulo nel tempo di EPT per ricaduta atmosferica su soil technology e su vegetali assunti come bioindicatori

IV2 Caratterizzazione fisico-chimica di soil technology e substrato (T0)

In tabella 4.1 vengono riportati le informazioni relative alle caratteristiche chimico-fisiche dei suoli (soil technology e substrato) utilizzati per l'allestimento dei cinque siti d'indagine.

Parametro		Soil Technology	Substrato	Tabella 4.1 <i>Caratteristiche chimico-fisiche del "Soil Technology" e del "Substrato" utilizzati per l'allestimento dei cinque siti</i>
Tessitura (g/Kg)	Sabbia grossa (\emptyset 2000-250 μ)	80	350	
	Sabbia media (\emptyset 250-125 μ)	180	290	
	Sabbia fine (\emptyset 125-50 μ)	130	190	
	Limo (\emptyset 50-2 μ)	220	170	
	Argilla (\emptyset < 2 μ)	390	90	
pH	(H₂O)	7,4	5,2	
	(KCl)	5,3	4,3	
Carbonati totali (CaCO ₃ g/Kg)		50,5	0	
TOC (g/Kg)		4,8	3,02	
N tot (g/Kg)		0,31	0,29	
C/N		14,4	10,4	
C.C.S. (Cmol ₍₊₎ /kg)		36,2	7,6	
Basi di scambio (Cmol ₍₊₎ /kg)	Ca	31,8	5,8	
	Mg	2,8	0,5	
	K	1,0	0,4	
	Na	0,3	0,3	
	Al	0,08	0,02	
H		0,2	0,5	
G.S.B. (%)		99,0	92,5	

IV3 Concentrazione degli EPT nel "soil technology", substrato, muschi e vegetali (t0)

Le preparazioni dei suoli, dei vegetali e del lavaggio del cotico erboso sono già state riportate nel paragrafo II2. Le concentrazioni di EPT nei campioni di suolo, muschi e vegetali vengono riportati in tabella 4.2.

Elemento	Metalli pesanti e microelementi totali al T0				Tabella 4.2
	Soil technology	Substrato	Muschi	Vegetali	
As	6.0	3.0	5.6	0.99	<i>Contenuto in metalli pesanti in soil technology, substrato, muschi e vegetali (luglio 2008). Valori espressi in mg/kg.</i>
B	55.1	20.7	12.4	7.4	
Ba	92.8	21.4	37.1	17.3	
Cd	1.1	0.11	0.3	0.25	
Co	6.8	2.1	3.7	0.95	
Cr	30.7	9.6	4.8	2.3	
Cu	33.9	13.0	20.0	8.4	
Mn	403	139	223.9	47.3	
Ni	26.4	8.3	7.8	3.98	
Pb	32.6	10.5	10.9	1.05	
V	33.2	11.5	3.9	0.87	
Zn	68.6	32.4	45.7	17.3	

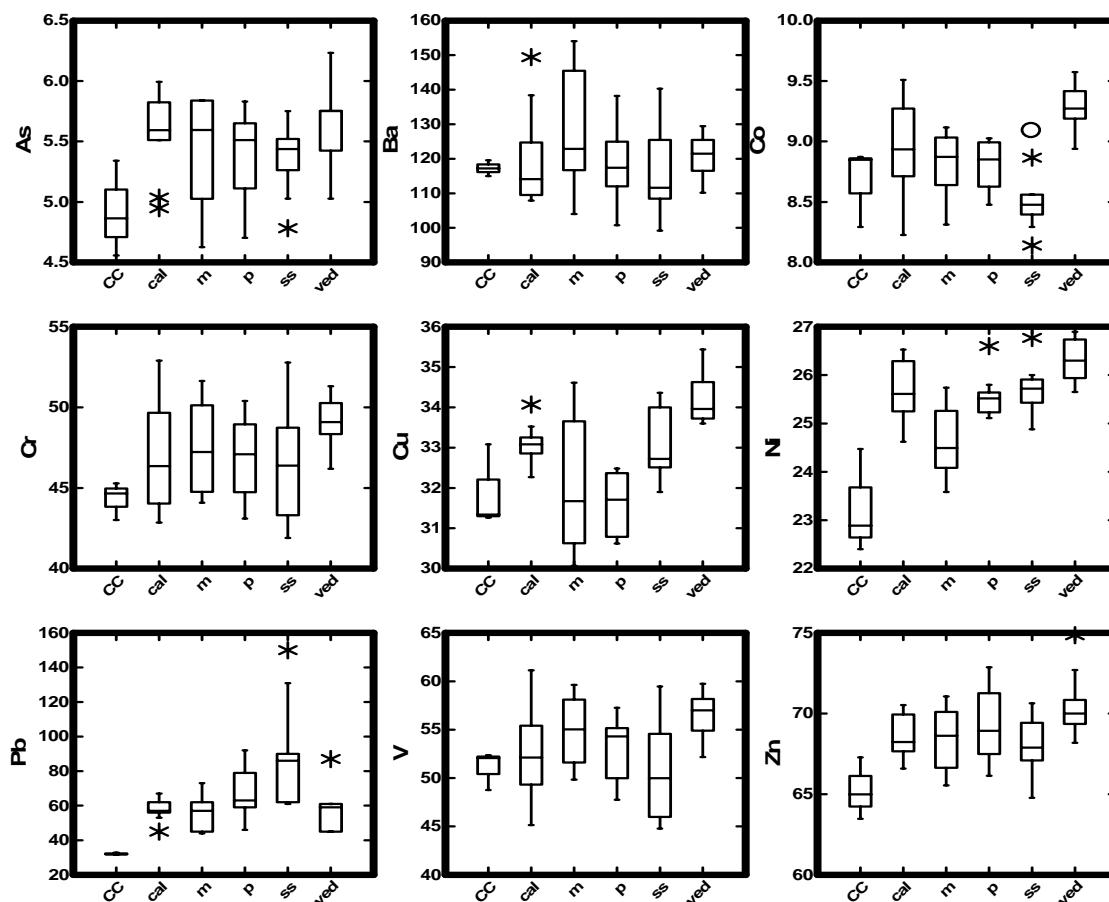
IV4 Concentrazione degli EPT nel soil technology nei diversi tempi di prelievo.

Il campionamento del soil technology è stato fatto in 4 diversi tempi ed in particolare nel dicembre 2008, giugno 2009, dicembre 2009 e aprile 2010, dopo 18 mesi di esposizione nei diversi siti.

La figura 4.3 rappresenta i boxplot costruiti con le diverse repliche (n=3) per ogni campionamento e i diversi tempi di campionamento (n=12). Infatti l'analisi di confronto statistico tra le medie (ANOVA, Tukey test con $p < 0.05$) non evidenzia nessuna differenza significativa tra i diversi siti e i diversi tempi di campionamento. La rappresentazione con il boxplot mette invece in evidenza delle distribuzioni diverse per specifico elemento e per diverso sito. In particolare si può evidenziare valori più alti nel sito di Veduro mentre ci sono valori di hot spot principalmente nel sito Frullo est (Co, Pb e Ni).

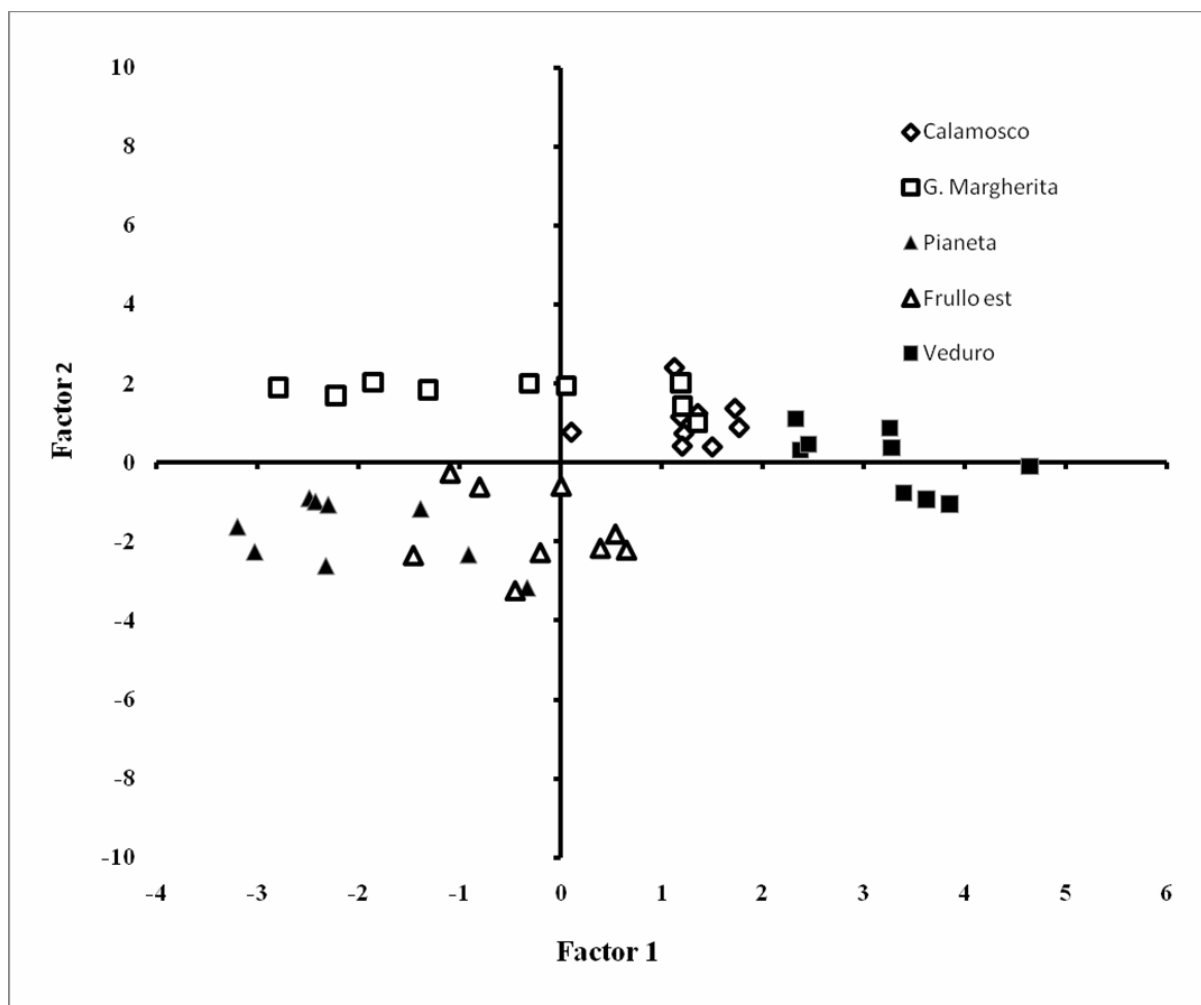
L'analisi degli EPT nel suolo dopo l'esposizione mette in evidenza la presenza di particolato che ricade al suolo sottoforma di deposizioni secche e umide. Inoltre l'instaurarsi di processi di distribuzione degli EPT nel suolo è influenzato dalle situazioni microclimatiche del sito.

Figura 4.3 Boxplot di alcuni EPT determinati nei cinque siti di monitoraggio. In particolare le sigle rappresentano CC = soil technology al tempo 0; cal = Calamosco, m = Giardini Margherita, p = Pianeta, ss = Frullo est, ved = Veduto considerando tutti i tempi di campionamento. I valori segnati con il cerchio e con l'asterisco sono degli hot spot (valori outlier) che non vengono presi in considerazione per la costruzione del boxplot. I valori estremi dei "baffi" rappresentano il valore minimo e massimo, mentre la linea interna è la mediana. I dati sono espressi in **mg/kg**.



L'analisi delle discriminanti viene riportata in figura 4.4. Si può notare come i campioni di suolo dei siti Frullo est e Pianeta siano discriminati dagli altri per i fattori Ba, Ni, Pb e V e il gran numero di campioni dei G. Margherita, Veduro e Calamosco per As, Co, Cr e Cu. Alcuni campioni di Veduro e Frullo est vengono discriminati invece per il Cd, mentre alcuni dei Giardini Margherita per lo Zn. Questa analisi mette in evidenza quindi una diversità di apporto di EPT al suolo in base alla localizzazione. Solitamente alcuni di questi elementi quali Ba, Co, Cr, Ni, V vengono considerati litogenici, quindi apportati dalla crosta terrestre. Deposizioni che possono contenere particelle di suolo, mentre altri sono per definizione antropogenici quali principalmente Cd, Pb e Zn.

Figura 4.4 Analisi delle discriminanti tra i diversi siti di monitoraggio e gli EPT totali determinati nei campioni di suolo in tempi diversi di esposizione.



Il diverso apporto e quindi la diversa speciazione dell'elemento nel suolo è stata valutata con l'estrazione in acqua al tempo t4. La tabella 4.3 riporta i valori di EPT estratti in acqua. Il sito Frullo est presenta maggiori concentrazioni nelle acque estratte del suolo di Cd, Pb, il Pianeta invece per As, Ba, Co, Cu, Mn.

Elemento	MXW	MND	CTW	MXD	GMA	Tabella 4.3 Contenuto in EPT estratti in acqua dai soil technology dei cinque siti d'indagine. Valori espressi in mg/kg.
	Frullo est	Veduro	Calamosco	Pianeta	Margherita	
As	0.007	0.046	0.057	0.064	0.053	
Ba	0.259	0.160	0.199	0.344	0.181	
Cd	0.007	<DL	<DL	<DL	<DL	
Co	0.006	0.004	0.005	0.012	0.006	
Cr	0.004	0.004	0.006	0.005	0.005	
Cu	0.231	0.166	0.178	0.283	0.239	
Mn	1.980	0.846	0.691	2.980	1.280	
Ni	0.066	0.044	0.050	0.067	0.068	
Pb	0.014	0.007	< DL	< DL	< DL	
V	0.017	0.010	0.024	0.016	0.019	
Zn	0.056	0.025	0.068	0.033	0.042	

IV5 Biomonitoraggio con muschi

Il biomonitoraggio viene considerato per valutare la concentrazione degli elementi in traccia nelle deposizioni e negli aerosol. Questo implica che il tipo di essere utilizzato per il biomonitoraggio dovrebbe avere specificità l'elemento di interesse e quantitativamente riflettere l'ambiente in cui vive (Wolterbeek, 2002). Vari materiali sono stati utilizzati per programmi di monitoraggio degli elementi in traccia come licheni, muschi, felci, cotico erboso, corteccia e legno di alberi oltre all'utilizzo della diagnostica fogliare. Per tutti questi materiali (biomonitors) usati non è ancora chiaro il meccanismo di adsorbimento degli elementi in traccia (Sloof, 1993). Per gli alberi e il cotico erboso altre sorgenti, oltre quella atmosferica possono entrare in gioco, principalmente la composizione del suolo.

Di tutte le specie usate nei biomonitoraggi licheni e muschi sono stati maggiormente usati. La loro morfologia non varia con le stagioni, in questa maniera si può valutare l'accumulo attraverso i gli anni. I muschi e i licheni sono longevi e per tale motivi sono utilizzati come integratori di informazioni sulle deposizioni atmosferiche (Sloof, 1993). I metodi di valutazione del bioaccumulo possono essere divisi in due gruppi: attivi e passivi. Il monitoraggio attivo include l'esposizione di specie ben definite sotto condizioni controllate, mentre il monitoraggio passivo si riferisce ad osservazioni o analisi chimiche di piante indigene. Il biomonitoraggio con muschi è sicuramente il metodo più popolare (Bargagli et al., 1999; Berg and Steinnes, 1997a; Čeburnis et al., 1999; Figueira et al., 2002; Galsomiès et al., 1999; Grodzińska and Szarek-Łukaszewska, 2001; Grodzińska et al., 1999; Kubin and Lippo, 1996; Sucharová and Suchara, 1998) in quanto presentano questi vantaggi:

- ❖ Molte specie sono geograficamente diffuse e crescono in differenti condizioni ambientali anche in aree industriali e urbane,
- ❖ I muschi non hanno epidermide e cuticola, così li ioni metallici penetrano la parete cellulare;
- ❖ I muschi non hanno il sistema radicale, così adsorbono gli elementi nutritivi (anche minerali) solamente dall'atmosfera;
- ❖ Il trasporto di minerali tra i segmenti è limitato a causa della mancanza del tessuto vascolare;
- ❖ I muschi accumulano metalli in maniera passiva, facente funzioni di scambiatore di ioni;
- ❖ Per molti metalli i muschi mostrano una correlazione tra la quantità determinata nei loro tessuti e le concentrazioni delle

deposizioni umide (Berg and Steinnes, 1997a, b; Stainnes, 1995).

I metalli pesanti trovati nei muschi potrebbero essere originati da sorgenti primarie che possiamo dividere in locali e a lungo-raggio e da quelle secondarie che possono derivare da processi naturali che presentano emissioni bio-geniche o di sali come quelli di ambiente marino (Li, B, Na, Cl, Ca, Se, Br, Sr, I), che possono derivare sia dal suolo che da piante del sistema terrestre in cui vivono i muschi (Mg, Ca, Mn, Cu, Zn, Rb, Sr, Cs, Ba) e particelle minerali che possono essere trasportate dal suolo (Li, Al, Ca, Sc, Ti, V, Fe, Co, Ga, Ge, Rb, Sr, Y, Zr, Nb, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Ga, Tb, Dy, Ho, Br, Tm, Yb, Lu, Hf, Ta, Th, U) (Berg and Steinnes, 1997a, b; Stainnes, 1995). Non si devono dimenticare altri meccanismi che influenzano il contenuto di metalli nei muschi:

- ❖ Trasporto di composti solubili dal suolo ai tessuti dei muschi durante il periodo di esteso contatto suolo/acqua, particolarmente durante le nevicate;
- ❖ Scambio ionico con cationi che derivano da sali marini e H⁺ che deriva dalle precipitazioni acide.
- ❖ Ridistribuzione interna di elementi all'interno dei tessuti dei muschi (Berg and Steinnes, 1997a, b).

Per rimuovere le fluttuazioni di valori assoluti e per dare una traccia di individuazione della sorgente dei metalli trovati nei tessuti dei muschi, le concentrazioni crude sono normalizzate al suolo o all'abbondanza della crosta Terrestre per potere calcolare il fattore di arricchimento (EF) (Bargagli et al., 1999):

$$EF = (X/AI)_{\text{muschio}} / (X/AI)_{\text{suolo}}$$

dove X è la concentrazione dell'elemento nei tessuti dei muschi e l'altra è quella riscontrata nel suolo normalizzate entrambi ai valori di Al. Molti autori hanno proposto questo fattore per evidenziare altre sorgenti di metalli rispetto al suolo. Tenendo presente tutte le possibili interferenze da quelle analitiche e quelle di incubazione viene considerato arricchito un campione di muschio se l'indice è superiore a 3. Nella tabella 4.4 vengono riportati gli intervalli delle classi in base all'indice di arricchimento (EF) in accordo con Fernández e Carballeira (2001).

Classe	Qualità dell'ambiente
1 EF < 1	Non inquinato
2 1 < EF < 2	Segni di inquinamento
3 2 < EF < 3.5	Debolmente inquinato
4 3.5 < EF < 8	Moderatamente inquinato
5 8 < EF < 27	Fortemente inquinato
6 27 < EF	Estremamente inquinato

Tabella 4.4
Indici di arricchimento (EF) per la definizione di classi di qualità ambientale in accordo con Fernández e Carballeira (2001).

Nella tabella 4.5 viene riportato l'indice di arricchimento (EF) calcolato per il prelievo effettuato al tempo 4 (Aprile 2010) per i muschi e suolo.

	Calamosco	G.Margherita	Pianeta	Frullo est	Veduro	Tabella 4.5
Ag	-	-	-	7.7	-	<i>Indice di arricchimento (EF) calcolato in accordo con Fernández e Carbailleira (2001) per i diversi siti di indagine e vengono riportati solamente i dati superiori a 3.5</i>
As	-	-	-	4.2	-	
Ba	-	-	-	5.4	-	
Cd	6.9	14.5	4.4	45.5	8.6	
Cr	-	-	-	5.0	-	
Cu	7.4	8.8	8.6	12.8	4.3	
Mn	-	-	-	17.2	-	
Ni	-	-	-	8.8	-	
Pb	130.7	211.3	151.5	175.0	232.9	
V	-	-	-	-	-	
Zn	9.1	8.5	8.3	22.1	3.9	

La maggiore frequenza di indici di arricchimento sono presenti nel sito Frullo est con gli indici estremamente alti per Cd e Pb. L'indice di qualità dell'ambiente molto negativo per il Pb è un dato diffuso in tutti i siti.

In particolare il calcolo dell'indice di arricchimento (EF) mette in evidenza una qualità ambientale con un inquinamento da moderato a severo per tutti i casi positivi.

La figura 4.5 mostra i boxplot calcolati in base ai diversi campionamenti e si può evidenziare una diversa concentrazione totale nei tessuti dei muschi in base alla stagione di campionamento. Infatti l'estate 2009 (giugno 2009) ha concentrazioni assolute di EPT superiori a quelle invernali (dicembre 2008 e 2009), che si possono ascrivere ad un diverso stadio di accrescimento delle briofite.

La figura 4.6 mostra invece i boxplot calcolati in base alle diverse stazioni di monitoraggio. Non si evidenziano differenze significative tra i diversi siti e i valori elevati (outlayer) sono dovuti al campionamento estivo del 2009.

Figura 4.5 *Boxplot* costruiti con le concentrazioni di EPT determinate nei tessuti dei muschi nei diversi tempi di campionamento. Valori espressi in **mg/kg**.

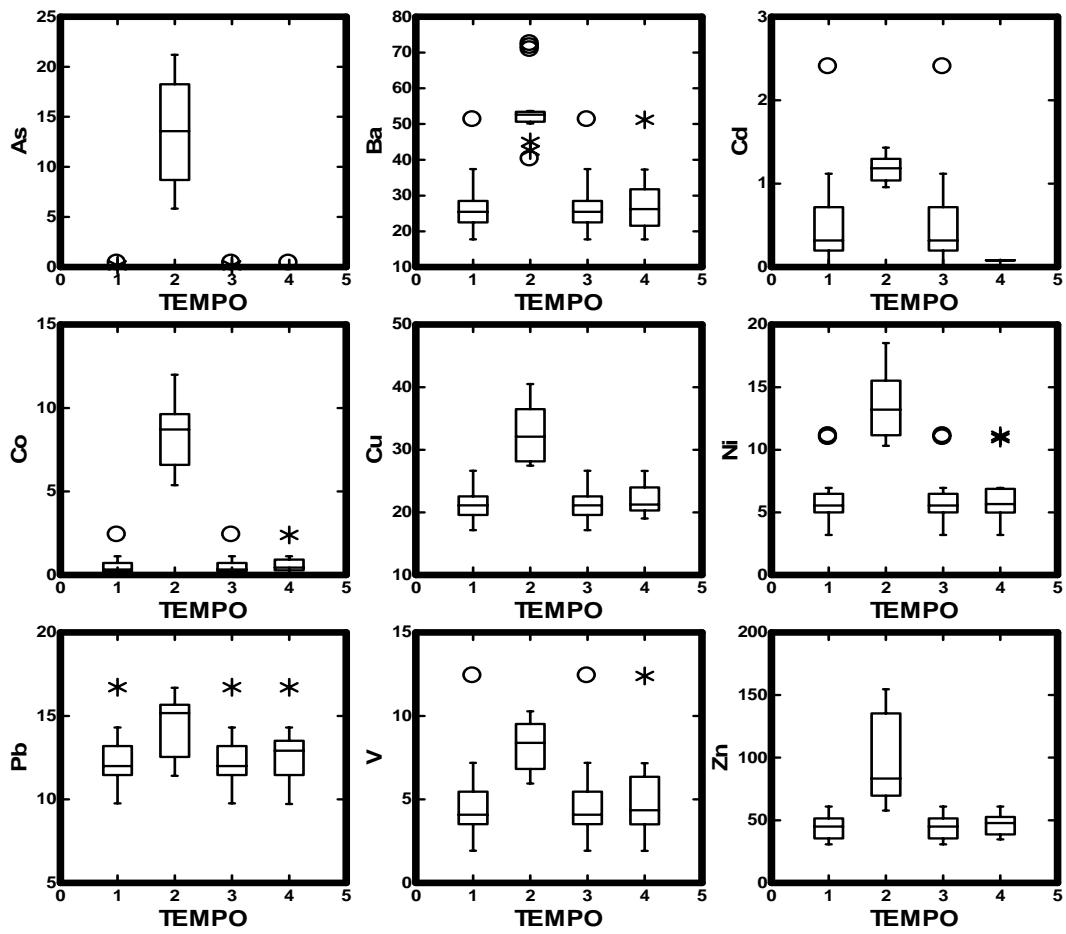
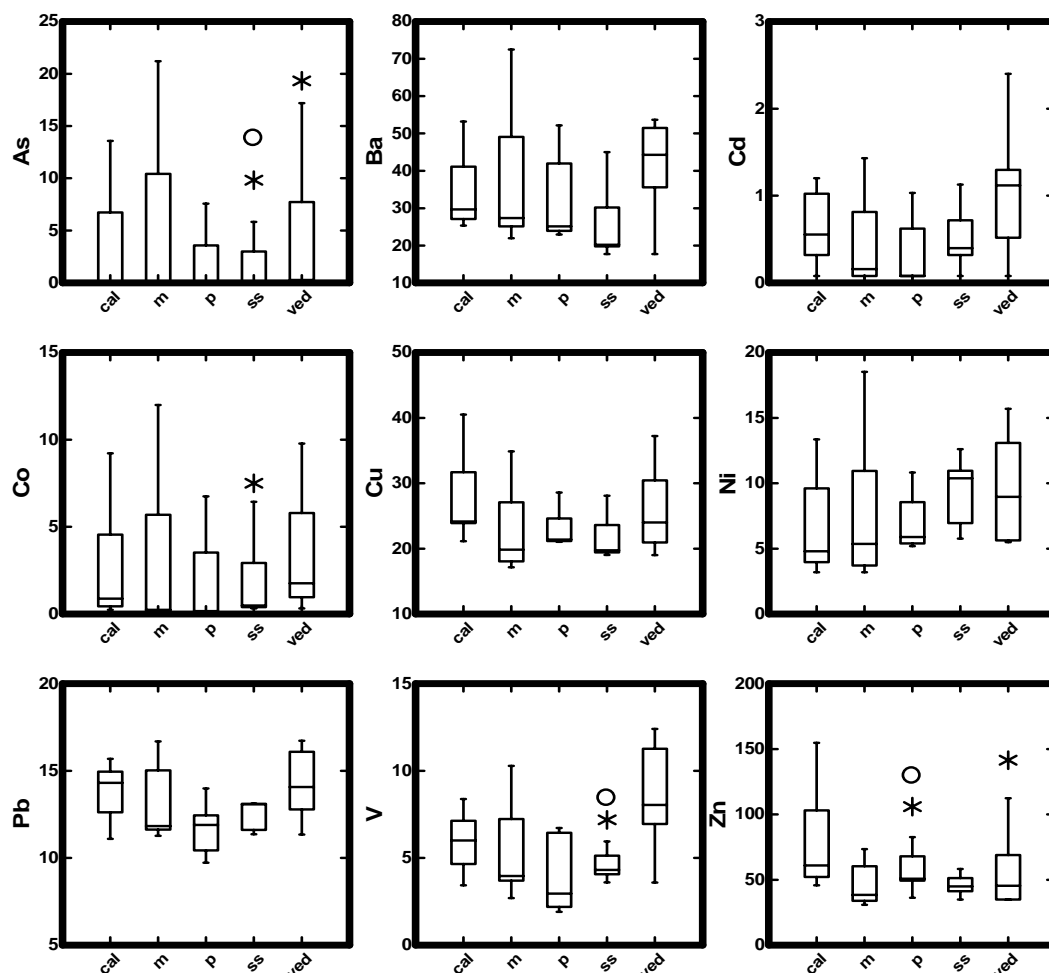


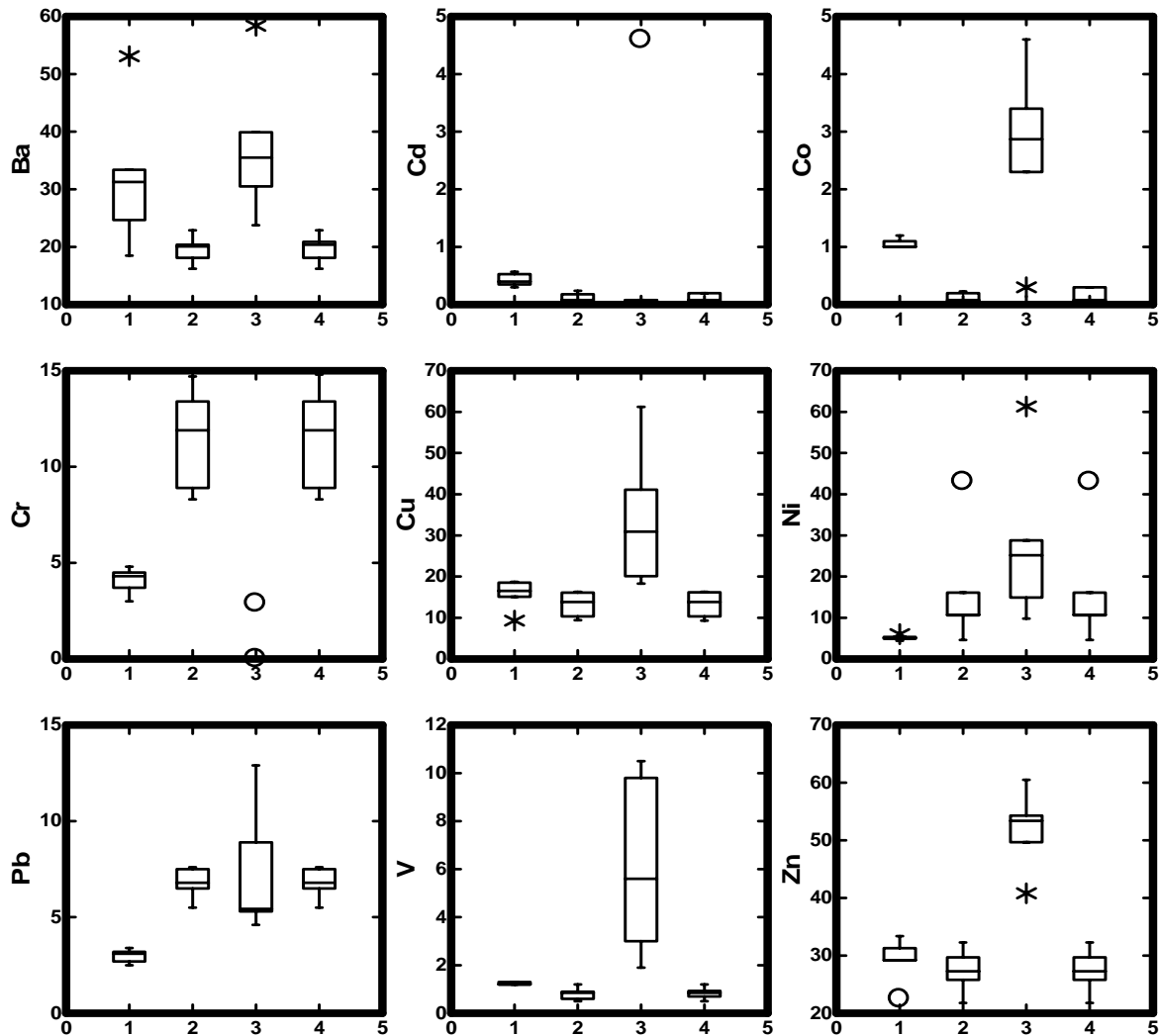
Figura 4.6 Boxplot costruiti con le concentrazioni di EPT determinate nei tessuti dei muschi in funzione delle diverse stazioni di monitoraggio. In particolare cal= Calamosco, m = Giardini Margherita, p = Pianeta, ss= Frullo est, ved = Veduro. Valori espressi in mg/kg.



IV6 Biomonitoraggio con piante superiori e cotico erboso (festuca/loietto)

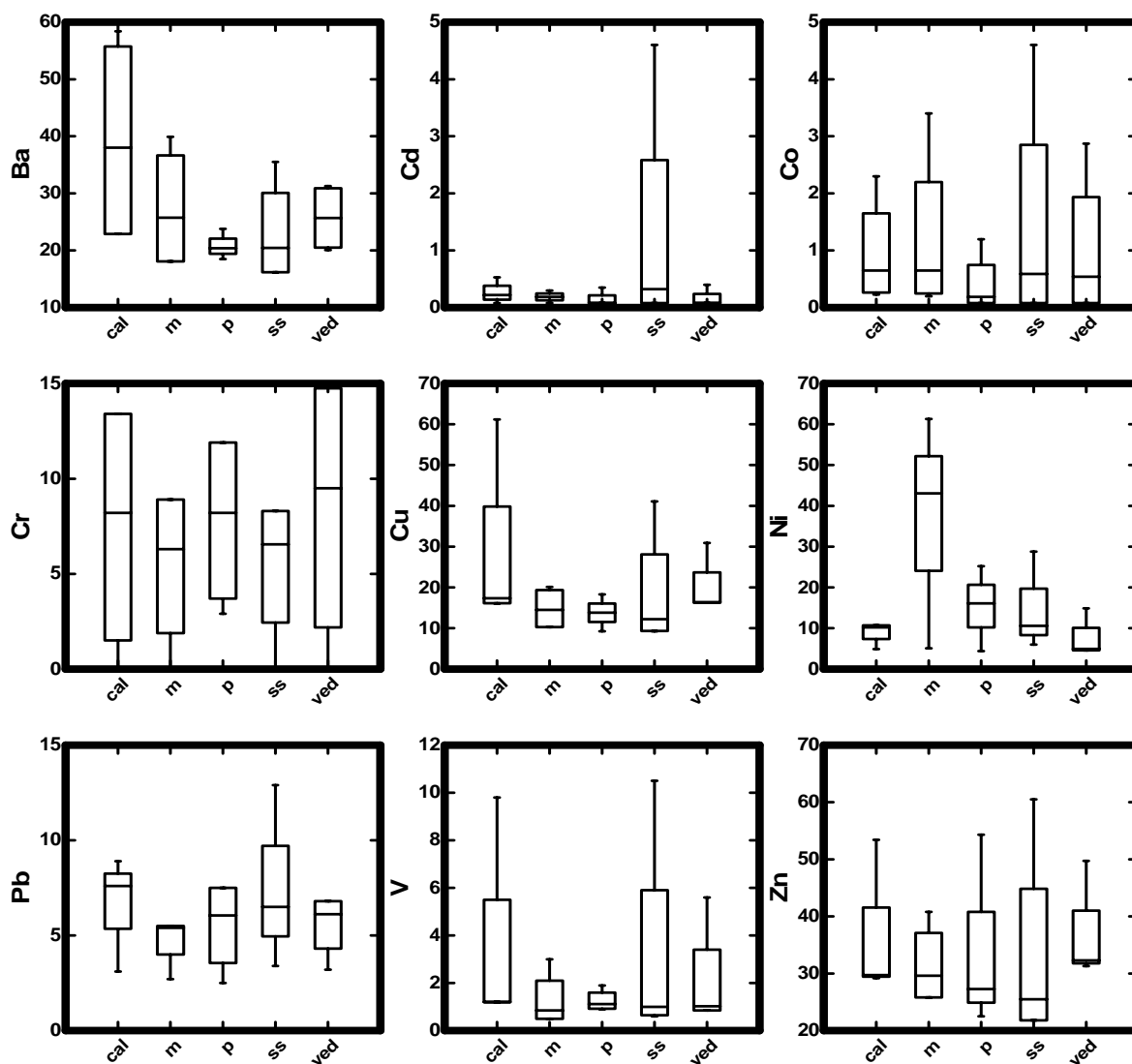
Il soil technology è stato coltivato con festuca/loietto ed è stato campionato nelle quattro epoche (dicembre 2008 e 2009, giugno 2009 e aprile 2010). La figura 4.7 rappresenta i boxplot costruiti con i dati ottenuti dalle concentrazioni di EPT nei tessuti vegetali in relazione al diverso tempo di campionamento. In questo caso la maggiore concentrazione di EPT nei tessuti del loietto/festuca è in dicembre 2009 e in generale i dati più elevati si riscontrano nei tessuti invernali rispetto ai primaverili. Tale fenomeno può essere ascrivito al rinnovo del loietto nel periodo primaverile- estivo.

Figura 4.7 Boxplot costruiti con le concentrazioni di EPT determinate nei tessuti di loietto/festuca in tempi di campionamento diversi e rispettivamente 1 = dicembre 2008, 2 = giugno 2009, 3 = dicembre 2009, 4 = aprile 2010. Valori espressi in mg/kg.



La figura 4.8, invece, mette in evidenza le differenze riscontrate tra le diverse stazioni di monitoraggio, che non sono statisticamente significative. Dal confronto tra i due grafici si può evidenziare come i valori di EPT più elevati presenti principalmente nel campionamento di dicembre 2009 siano localizzati nel sito Frullo est.

Figura 4.8 Boxplot costruiti con le concentrazioni degli EPT determinati nei tessuti vegetali di festuca/loietto. I siti di monitoraggio sono rispettivamente cal= Calamosco, m = Giardini Margherita, P = Pianeta, ss = Frullo est, Ved = Veduto. Valori espressi in mg/kg.



La tabella 4.6 mostra i dati medi di EPT determinati nei tessuti delle piante superiori che sono state campionate nei diversi siti di monitoraggio. Il confronto con i dati di letteratura evidenzia valori di background di EPT superiori alla media riportata in letteratura internazionale. I valori di Cd, Co e Pb sono molto alti nei tessuti delle colture erbacee nel sito di Frullo est nel prelievo effettuato nel dicembre 2009.

Tabella 4.6 Concentrazioni medie degli EPT determinati nei tessuti fogliari delle piante superiori campionate nei diversi siti di monitoraggio

	Calamosco		G. Margherita		Pianeta		Frullo Est		Veduro	
	media	std	media	std	media	std	media	std	media	std
As	0.2	0.0	0.2	0.0	0.2	0.0	0.2	0.0	0.2	0.0
Ba	5.6	0.1	8.0	2.7	5.6	0.4	4.5	1.8	11.5	9.5
Cd	0.08	0.0	0.08	0.0	0.08	0.0	0.08	0.0	0.08	0.0
Co	0.07	0.0	0.07	0.0	0.07	0.0	0.07	0.0	0.07	0.0
Cr	11.0	1.0	9.8	1.7	8.2	1.1	9.7	4.7	4.5	0.4
Cu	10.6	0.3	10.6	1.2	8.6	0.3	10.0	5.4	5.3	0.4
Mn	36.9	2.1	28.1	11.1	25.7	1.1	30.0	22.1	12.0	5.8
Ni	1.9	0.2	2.1	0.9	1.8	0.1	3.3	2.8	1.2	0.5
Pb	6.8	0.6	8.4	0.7	6.0	0.4	5.9	0.8	8.7	0.9
V	0.2	0.0	0.5	0.3	0.2	0.0	0.3	0.1	0.3	0.0
Zn	37.7	1.1	27.8	3.8	35.3	0.9	36.0	26.3	14.0	1.6

Le tabella 4.7a e 4.7b riportano alcuni dati di EPT determinati nei tessuti di piante erbacee e piante arboree in condizioni urbane, distribuite vicino ad impianti di incenerimento dei rifiuti solidi urbani oppure in aree industriali.

Tabella 4.7a - Concentrazioni di EPT (As, Cd, Co, Cr, Cu) nei tessuti di piante superiori (latifoglie e sempreverdi) e piante erbacee trovate nella letteratura internazionale. I dati sono espressi in mg/kg.

Sites	Vegetables	As	Cd	Co	Cr	Cu
Italy MSWI (a)	Holm-oak	ND	0.03	ND	0.09	3.3
	Cyprss	ND	0.02	ND	0.14	2.23
	Lettuge	ND	0.05	ND	0.04	0.5
	Cyprss	ND	0.02	ND	0.04	2.8
	Olive	ND	0.02	ND	0.04	2.8
North Europe (b)	Blueberry	0.03	0.009	0.04	<0.2	6.4
	Cowberry	0.03	<0.005	0.05	<0.2	5.2
	Birch	0.03	0.25	0.36	<0.2	5.7
	Willow	0.02	0.68	1.76	<0.2	7.7
	Pine	0.03	0.07	0.07	<0.2	2.7
	Spruce	0.02	0.03	0.07	<0.2	2.1
Spain (c)	Herbage*	0.14	0.03	ND	0.59	ND
	Herbage**	0.37	0.07	ND	0.54	ND
Greece (d) industrial area	Cabbage	0.01-0.37	0.26-1.03	0.14-2.84	0.20-7.73	1.01-1.87
	Lettuce	0.04-0.29	0.4-0.64	0.05-1.93	0.68-9.72	0.89-3.89
	Endive	0.13-0.19	0.44-0.72	0.11-2.76	0.5-5.5	2.62-4.49
Spain (e)	Chard*	0.03	0.09	ND	0.48	ND
	Chard**	0.05	0.1	ND	0.19	ND
Spain (f)	Herbage*	0.08	0.02	ND	0.31	ND
	Herbage**	0.07	0.02	ND	0.33	ND
Bologna, Italy(g*)	evergreen	ND	0.05	0.26	2.9	13.1
	broad-leaf	ND	0.05	0.17	3.2	11.5
	herbage	4.1	0.3	1.5	10.3	35.1

Tabella 4.7b - Concentrazioni di EPT (Mn, Ni, Pb, V, Zn) nei tessuti di piante superiori (latifoglie e sempreverdi) e piante erbacee trovate nella letteratura internazionale. I dati sono espressi in mg/kg.

Sites	Vegetables	Mn	Ni	Pb	V	Zn
Italy MSWI (a)	Holm-oak	15.2	ND	1.46	ND	3.8
	Cyprss	10.7	ND	1.31	ND	1.5
	Lettuge	4.8	0.06	0.05	ND	0.3
	Cyprss	3.45	0.06	0.28	ND	4.3
	Olive	8.5	0.08	0.62	ND	4.3
North Europe (b)	Blueberry	1900	1.0	0.13	0.06	14
	Cowberry	1510	2.6	0.35	0.18	13
	Birch	1470	3.9	0.31	0.10	205
	Willow	310	9.0	0.21	0.05	125
	Pine	535	1.1	0.32	0.16	40
	Spruce	805	1.3	0.14	0.05	41
Spain (c)	Herbage*	49.2	1.29	3.68	0.73	35.7
	Herbage**	51.9	0.79	1.28	0.33	ND
Greece (d) industrial area	Cabbage	5.23-28.4	ND	0.49-15.5	ND	13.7-258
	Lettuce	25.5-42.9	ND	0.17-15.3	ND	13.1-75
	Endive	25.6-65.9	ND	1.42-24.2	ND	20.1-140
Spain (e)	Chard*	81.7	ND	0.71	1.7	ND
	Chard**	87.6	ND	0.5	0.98	ND
Spain (f)	Herbage*	51.5	0.57	0.58	0.38	ND
	Herbage**	42.6	0.59	0.8	0.37	ND
Bologna, Italy(g*)	evergreen	140	3.5	5.3	1.3	35.9
	broad-leaf	141	3.9	2.8	0.9	36.9
	herbage	107.5	8.4	9.7	7.5	79.7

Note alle tabelle 4.7a e 4.7 b

a) In each of six sampling sites a type of seasonal or evergreen vegetation was sampled at 2000 (Morselli et al., 2002).

b) 9 Catchement with a 1500000 km² area in Northern Europe were visited and during the summer 1996 the leaves of different plant species were collected: blueberry (*Vaccinium myrtillis*, *V. Uliginasum*), cowberry (*Empetrum nigrum*) Birch (*Betula pubescens*, *B. Nana*), willow (*Salix spp*), Pine (*Pinus sylvestris*), Spuce (*Picea abies*) according to Reiman et al., 2001.

c) Herbage* collected in 1996 at Montcada (Barcelona, Spain) in the vicinity of a MSW incinerator plant. Herbage** collected in 1996 in the rural area of Catalonia (Constantí, Spain) (Meneses et al., 1999).

d) Composite samples of vegetables cabbage (*Brassica oleacea capitalia*), lettuce (*Lactuce sativa*) and endive (*Cichorium endivia*), respectively, were collected in October 1993 and in march 1994 in industrial area (Thessaloniki, Greece) (Voutsas and Samara, 1998).

e) Chard samples were collected in winter 2002 in Terragona Country in the industrial (*) and urban-residential area (**) (Nadal et al., 2004).

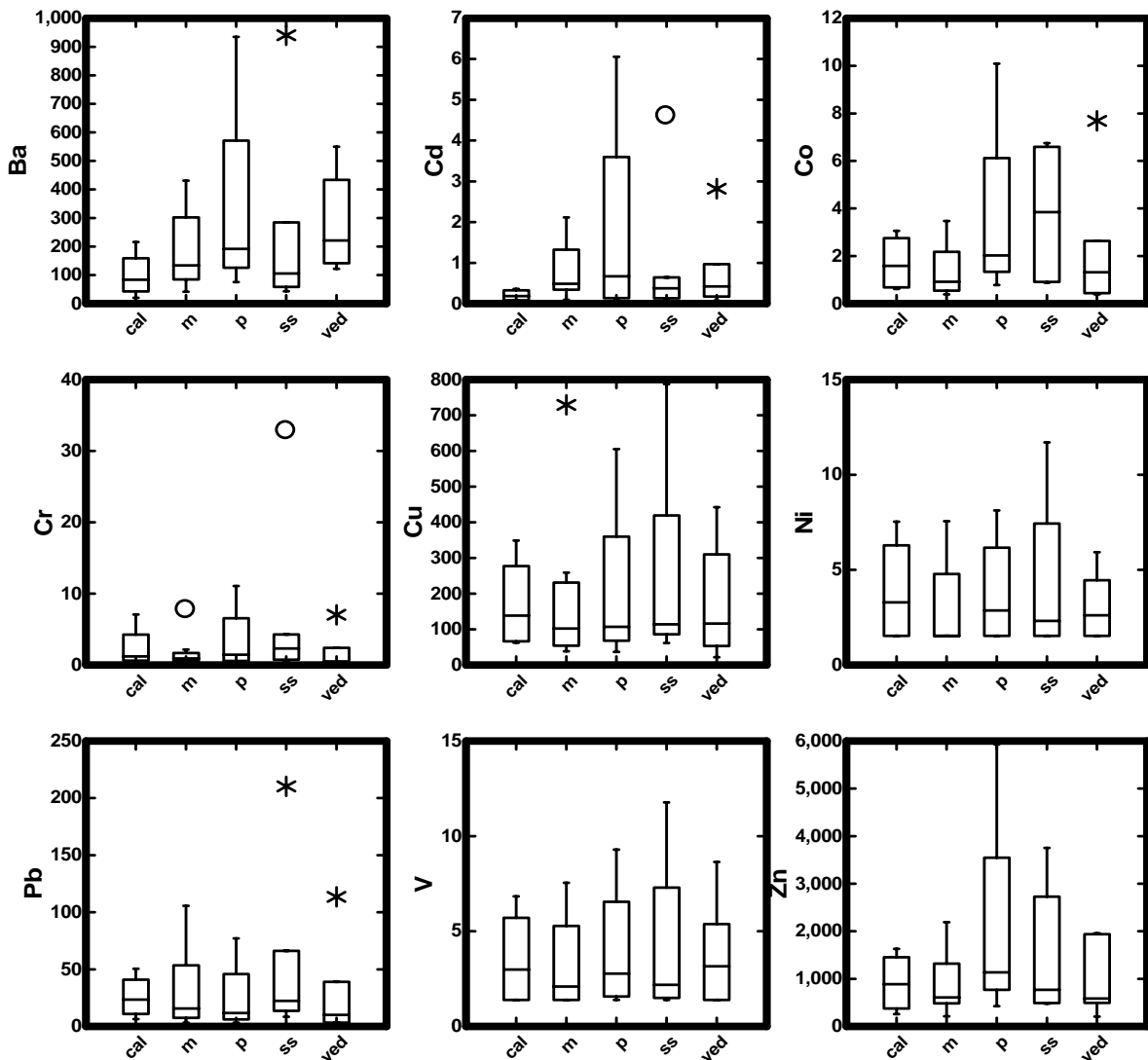
f) Herbage samples collected in 2003 near the incinerator plant (**) and in rural country (*) in Contatntí (Terragona, Spain) (Nadal et al., 2005).

g) The average values determined in plant tissues surroundings MSW incinerator plant of Bologna city, Italy

IV7 Determinazione degli EPT nelle acque dei lavaggi fogliari

La concentrazione di EPT è stata determinata nelle acque di lavaggio delle foglie di alberi campionate nei diversi siti e delle colture erbacee (loietto/festuca) coltivate nelle cassette del soil technology. Le concentrazioni superiori sono riscontrate al Pianeta, anche se si sono registrati alcuni valori outlier nel sito Frullo est. Il test ANOVA non ha mostrato nessuna differenza statisticamente significativa tra i diversi siti di monitoraggio. La figura 4.9 mette in evidenza il comportamento delle deposizioni atmosferiche sulla vegetazione.

Figura 4.9 Boxplot costruiti con le concentrazioni degli EPT determinate nelle acque di lavaggio dei campioni di vegetali nei diversi siti. In particolare cal = Calamosco, m = Giardini Margherita, p = Pianeta, ss = Frullo est, ved = Veduto. Valore espressi in $\mu\text{g/L}$.



IVs Concentrazione di diossine e furani in "soil technology" dopo esposizione (t0 e t4, aprile 2010)

Un campione di "soil technology" al tempo T_0 opportunamente campionato è stato sottoposto alla determinazione delle Diossine e dei Furani. I risultati ottenuti, regolarmente certificati, sono stati riportati in tabella 4.15.

I campioni di "soil technology" esposti nei cinque siti sono stati campionati 16 mesi dopo la messa a dimora (Aprile 2010) ed inviati al Gruppo di Ricerca CSA di Rimini per la determinazione delle Diossine e dei Furani. I risultati ottenuti, regolarmente certificati, vengono riportati in tabella 4.16; si evidenzia come i valori per diossine e furani risultino ben al di sotto dei limiti di legge e rispetto al tempo zero non si riscontrano significative variazioni.

Tabella 4.15 - Determinazione di diossine e furani nel *Soil technology* e nel *Substrato* al tempo T_0

Parametri	Soil technology	Substrato
	2,3,7,8 - Tetraclorodibenzodiossina	< 0.1
	1,2,3,7,8 - Pentaclorodibenzodiossina	< 0.5
Policloro dibenzo diossine	1,2,3,4,7,8 - Esaclorodibenzodiossina	< 0.5
	1,2,3,6,7,8 - Esaclorodibenzodiossina	< 0.5
PCDD	1,2,3,7,8,9 - Esaclorodibenzodiossina	< 0.5
	1,2,3,4,6,7,8 - Eptaclorodibenzodiossina	3.0
(ng/Kg s.s.)	Octaclorodibenzodiossina	11
	2,3,7,8 - Tetraclorodibenzofurano	< 0.1
	1,2,3,7,8 - Pentaclorodibenzofurano	< 0.5
Policloro dibenzo furani	2,3,4,7,8 - Pentaclorodibenzofurano	< 0.5
	1,2,3,4,7,8 - Esaclorodibenzofurano	< 0.5
PCDF	1,2,3,6,7,8 - Esaclorodibenzofurano	< 0.5
	2,3,4,6,7,8 - Esaclorodibenzofurano	< 0.5
(ng/Kg s.s.)	1,2,3,7,8,9 - Esaclorodibenzofurano	< 0.5
	1,2,3,4,6,7,8 - Eptaclorodibenzofurano	5.2
	1,2,3,4,7,8,9 - Eptaclorodibenzofurano	< 0.5
	Octaclorodibenzofurano	10
Sommatoria PCDD, PCDF (conversione T.E.)		
(ng I-TEQ/Kg s.s.)	0.5	< 0.5

Tabella 4.16 - Concentrazione di diossine e furani dopo esposizione del suolo nei diversi siti di monitoraggio (t4)

Parametri	T4 (aprile 2010)					
	MXW Frullo est	MND Veduro	CTW Calamos co	MXD Pianeta	GMA Margher ita	
Policloro dibenzo diossine PCDD	2,3,7,8 - Tetraclorodibenzodios.	0.2	0.1	0.2	0.2	0.2
	1,2,3,7,8 - Pentaclorodibenzodios.	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5
	1,2,3,4,7,8 - Esaclorodibenzodios.	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5
	1,2,3,6,7,8 - Esaclorodibenzodios.	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5
	1,2,3,7,8,9 - Esaclorodibenzodios.	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5
	1,2,3,4,6,7,8 - Eptaclorodibenzodios.	3.7	3.1	3.2	3.1	3.2
	Octaclorodibenzodiosina	16	14	15	13	17
Policloro dibenzo furani PCDF	2,3,7,8 - Tetraclorodibenzofurano	0.6	0.6	0.5	0.6	0.7
	1,2,3,7,8 - Pentaclorodibenzofurano	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5
	2,3,4,7,8 - Pentaclorodibenzofurano	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5	0.5
	1,2,3,4,7,8 - Esaclorodibenzofurano	0.9	0.7	0.8	0.7	0.8
	1,2,3,6,7,8-Esaclorodibenzofurano	0.6	0.6	0.7	0.6	0.6
	2,3,4,6,7,8-Esaclorodibenzofurano	0.6	0.6	0.5	0.5	0.6
	1,2,3,7,8,9-Esaclorodibenzofurano	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5	0.5
	1,2,3,4,6,7,8-Eptaclorodibenzofur.	5.8	5.3	5.5	5.6	5.4
	1,2,3,4,7,8,9 - Eptaclorodibenzofur.	0.6	0.5	0.5	< 0.5	0.5
Octaclorodibenzofurano	13	11	13	11	13	
Sommatoria PCDD, PCDF (conversione T.E.) (ng I-TEQ/Kg s.s.)	0.6	0.6	0.6	0.6	0.8	

In due anni di esposizione del terreno si ha una positività in tutte le stazioni, con una maggiore frequenza all'interno della città rispetto alla periferia.

V. CONCLUSIONI

V1 Rispetto dei tempi e dei modi di espletamento del progetto

In data 11/06/2008 era stato definito un protocollo di collaborazione (Prot. N. 1340, Rep. N. 30-2008) tra l'Agencia Regionale per la Prevenzione e l'Ambiente dell'Emilia-Romagna, sezione provinciale di Bologna (ARPA-BO) e l'Università di Bologna, Dipartimento di Scienze e Tecnologie Agroambientali (DISTA) - Centro Sperimentale per lo Studio e l'Analisi del Suolo (CSSAS) per la realizzazione di una ricerca su aspetti di interesse comune relativi ai rischi ambientali e sanitari in aree con la presenza di inceneritori con particolare riferimento alla valutazione dell'effettiva ricaduta di inquinanti organici ed inorganici (Elementi Potenzialmente Tossici EPT) sul suolo, e su alcune specie di vegetali, scelti come indicatori biologici, in un arco temporale limitato a due anni.

L'indagine è stata condotta sviluppando due attività svolte in parallelo; la prima (Attività 1) finalizzata alla determinazione della biodisponibilità degli EPT su un sistema suolo-pianta naturale e la seconda (Attività 2) per evidenziare l'effettiva ricaduta di EPT su un sistema suolo-pianta confinato.

Lo studio è stato condotto su cinque siti di monitoraggio (denominati CTW=Calamosco; MXW=Frullo Est; GMA=Margherita; MXD=Pianeta; MND=Veduro) individuati in base al dominio dell'inceneritore e alla presenza di altre fonti di emissioni antropiche.

Tutte le azioni necessarie per il conseguimento dei risultati previsti dalle attività 1 e 2 sono state svolte nei tempi (dal luglio 2008 all'agosto 2010) e secondo le modalità indicate nel protocollo di collaborazione (si veda par. I4 "Cronogramma delle attività" a pag. 9 della presente relazione).

Nel corso dell'indagine questa Unità di ricerca ha ritenuto opportuno svolgere azioni aggiuntive per una migliore comprensione e completezza dei risultati da conseguire. Nello specifico:

- nell'ambito dell'Attività 1 sono stati prelevati campioni di suolo ad una profondità compresa tra 70-80 di profondità in tutti i cinque i siti per la determinazione dei valori di background di EPT da porre a confronto con quelli dei topsoils e quindi potere ricavare l'arricchimento superficiale applicando opportuni indici. Sui topsoils dei cinque siti è stata effettuata la caratterizzazione biologica di diossine e furani;
- nell'ambito dell'Attività 2 il campionamento sia dei suoli che dei vegetali confinati è stato effettuato dopo esposizione di 6, 12, 18 e 24 mesi, quindi con un raddoppio dei campioni da sottoporre ad analisi di laboratorio rispetto a quanto previsto dal protocollo.

V2 I risultati più salienti

L'attività 1 si era posta come obiettivo la determinazione della biodisponibilità dei metalli pesanti nella rizosfera e quindi la valutazione del metodo analitico di estrazione chimica in grado di simulare il processo di adsorbimento del metallo dal suolo alla radice della pianta.

Il calcolo per ogni sito dell'Indice di Geoaccumulo (Igeo), in grado di confrontare i valori di background con l'eventuale arricchimento che si potrebbe essere verificato nel top-soil, ha messo in evidenza come la maggiore frequenza dei casi positivi riportati nei diversi siti sia di classe 1 (indice di geoaccumulo compreso tra 0 e 1) equivalente a una valutazione di qualità del suolo che va da non contaminato a moderatamente contaminato per tutti i siti e quasi tutti gli elementi. Ambiente moderatamente contaminato (classe 2) è presente nel sito Frullo est per il Cd; il Pb è l'elemento che presenta gli indici di geoaccumulo più elevati con il seguente ordine decrescente: Pianeta < Frullo est < Veduro = Calamosco < Giardini Margherita.

La frequenza maggiore di indici positivi è del Frullo est, seguita da Calamosco, Veduro e Giardini Margherita e quindi Pianeta (Tabella 5.1).

Appare evidente come le emissioni da parte del traffico veicolare abbiano contribuito nel tempo alla concentrazione di Pb parzialmente immobilizzato nella parte superficiale del suolo, contribuendo alla definizione di suolo inquinato.

Inoltre, le analisi specifiche sulla superficie del suolo evidenziano che non ci sono emergenze di accumulo di diossine e furani.

La biodisponibilità degli EPT nel suolo in relazione al cotico erboso è stata valutata dalla correlazione del contenuto di EPT nella parte epigea e ipogea dei tessuti e la frazione di EPT nel suolo determinata sia mediante estrazione con acidi organici a basso peso molecolare (LMWOAs - Metodo della rizosfera), sia con estrazione in acqua. Con il metodo della rizosfera (estrazione con acidi organici a basso peso molecolare, che simulano l'azione delle radici) si evidenziano correlazioni con le radici del cotico per gli elementi Cr, Cu, Ni e Zn; i valori assoluti riscontrati negli estratti di suolo dei siti monitorati sono inferiori a quelli riportati in letteratura. Questo dato evidenzia quindi una bassa frazione di EPT che può essere disponibile nel suolo e quindi assimilata dalle piante.

L'attività 2 si era posta come obiettivo la possibilità di valutare in un arco temporale limitato l'effettiva ricaduta nell'ambiente di EPT utilizzando un suolo tecnologico e bioindicatori vegetali in un sistema confinato.

Dalle piattaforme, collocate in ciascuno dei cinque siti, sono stati effettuati campionamenti di suolo, di muschi e di loietto e festuca ad intervalli di circa sei mesi a partire dalla messa a dimora. Gli sfalci di loietto o festuca sono stati sottoposti a lavaggio mediante il metodo del "leaf-washing water". Su tutte le matrici, trattate analiticamente in maniera opportuna, è stata effettuata la determinazione della concentrazione di EPT presenti.

Per quanto riguarda l'esposizione del suolo tecnologico si è notato rispetto al tempo zero un incremento in tutti i siti di alcuni EPT quali As, Cr, Cu, Ni, Pb e Zn. Tuttavia l'analisi di confronto statistico tra le medie (ANOVA, Tukey test con $p < 0.05$) non ha evidenziato nessuna differenza significativa tra i diversi siti e i diversi tempi di campionamento. La distribuzione dei dati nel tempo ha mostrato uno spostamento verso i valori più alti per il sito di Veduro per Co, Cr, Cu, Ni V e Zn, mentre il sito Frullo est ha molti valori di "hot spot", per quanto concerne Ni e Pb.

L'analisi delle discriminanti ha messo in evidenza come i campioni di suolo dei siti Frullo est e Pianeta si differenzino dagli altri per i fattori Ba, Ni, Pb e V e quelli di G. Margherita, Veduro e Calamosco per As, Co, Cr e Cu. Alcuni campioni di Veduro e Frullo est vengono discriminati invece per il Cd, mentre alcuni dei Giardini Margherita per lo Zn. Questa analisi mette in evidenza quindi una diversità di apporto di EPT al suolo in base alla localizzazione.

Il biomonitoraggio eseguito mediante muschi per valutare la concentrazione degli elementi in traccia nelle deposizioni e negli aerosol, ha permesso di calcolare il fattore di arricchimento EF dove la concentrazione di un EPT presente nel tessuto dei muschi, normalizzata al valore dell'Al, viene posta a confronto con quella riscontrata nel suolo, anch'essa normalizzata; in modo da evitare arricchimenti dovuti dalla matrice litogenica. Tenendo presente tutte le possibili interferenze da quelle analitiche a quelle di incubazione viene considerato arricchito un campione di muschio se l'indice è superiore a 3,5 tale da evidenziare un livello di inquinamento da moderato a severo.

La maggiore frequenza di indici di arricchimento nei tessuti dei muschi è risultata nel sito Frullo est con valori estremamente alti per Cd e Pb. L'indice di qualità dell'ambiente negativo per un forte arricchimento di Pb è un dato diffuso in tutti i siti (tabella 5.1).

Per quanto riguarda le concentrazioni di EPT nei tessuti del loietto/festuca le differenze riscontrate (Test ANOVA, Tukey test $p < 0.005$) tra le diverse stazioni di monitoraggio non sono risultate statisticamente significative. I valori di EPT più elevati si sono

riscontrati principalmente nel campionamento di dicembre 2009 ed in particolare nel sito Frullo est, per gli elementi Cd, Co e Pb.

In generale l'analisi dei tessuti fogliari campionate nei diversi siti evidenzia come il confronto con i dati di letteratura evidenzia valori di background di EPT superiori alla media riportata in letteratura internazionale.

Per quanto concerne le acque di lavaggio delle colture erbacee (loietto/festuca) coltivate il calcolo delle concentrazioni degli EPT nelle acque mediante il test ANOVA non ha mostrato nessuna differenza statisticamente significativa tra i diversi siti di monitoraggio. Le concentrazioni superiori sono state riscontrate nel sito "Pianeta" in particolare per Ba, Cd e Zn. Mentre valori outlier per Cd, Co, Cr e Pb si sono riscontrati nei siti "Veduro" e "Frullo est".

Dopo esposizione di 18 mesi i campioni di "soil technology" collocati nei cinque siti sono stati sottoposti alla determinazione delle Diossine e dei Furani; i risultati ottenuti hanno messo in evidenza come i valori per diossine e furani siano ben al di sotto dei limiti di legge e rispetto al tempo zero non si riscontrino significative variazioni.

V3 Considerazioni finali

Sulla base dei risultati conseguiti si può confermare che le procedure sperimentate ed impiegate per la valutazione della ricaduta di Elementi Potenzialmente Tossici (EPTs) sul sistema suolo-pianta si sono dimostrate particolarmente efficaci e sensibili.

L'indice di geoaccumulo (Igeo) ha evidenziato la persistenza della presenza di Pb in tutti i siti indagati con maggiore evidenza nei siti Pianeta e Frullo est; ed in quest'ultimo con moderata contaminazione in Cd (tabella 5.1).

Il biomonitoraggio effettuato mediante l'utilizzo dei muschi ha mostrato, attraverso il calcolo dell'indice di arricchimento (EF), un peggioramento da moderato a severo della qualità ambientale in tutti i siti indagati con particolare riferimento alla presenza di Pb, Zn, Cu e Cd (tabella 5.1).

Appare quindi evidente che seppur contenuto entro i limiti di legge il fenomeno della ricaduta di EPT al suolo è in atto con distribuzione diffusa da ascrivere principalmente all'azione inquinante del traffico veicolare; alcuni siti divengono poi più vulnerabili di altri quando a tale contaminazione diffusa si vanno sovrapponendo fenomeni puntuali con emissione di EPT tipici della struttura che li produce, in particolare impianti artigianali, industriali, di incenerimento e di riscaldamento.

Tabella 5.1 – Valori positivi superiori a 1 dell'Indice di Geoaccumulo (Igeo) calcolato in accordo con Muller (1979) e Loska et al. (2003) e superiori a 5,3 del Fattore di arricchimento (EF) calcolato in accordo con Fernández & Carballeira (2001).

EPT	CTW		MXW		GMA		MXD		MND	
	Calamosco		Frullo Est		Margherita		Pianeta		Veduro	
	Igeo	EF	Igeo	EF	Igeo	EF	Igeo	EF	Igeo	EF
As				7.7						
B				4.2						
Ba				5.4						
Cd		6.9	1.4	45.5		14.5		4.4		8.6
Cr				5.0						
Cu		7.4		12.8		8.8		8.6		4.3
Mn				17.2						
Ni				8.8						
Pb	2.4	130.7	4.2	175.0	1.6	211.3	5.1	151.9	2.5	232.9
Zn		9.1		22.1		8.5		8.3		3.9
Igeo					EF					
	Classe 1-3 inquinamento da moderato a forte.				Classe 3.5-8.0 inquinamento moderato.					
	Classe 3-4 inquinamento forte.				Classe 8.0-27 inquinamento forte.					
	Classe > 4 inquinamento da forte ad eccessivo.				Classe > 27 inquinamento eccessivo.					

La dinamicità del fenomeno impone quindi di seguire due percorsi paralleli:

- rendere permanente il monitoraggio con le stesse metodologie sperimentate per valutare quali-quantitativamente il grado di arricchimento in EPT che la superficie del territorio indagato dovrà sopportare nel tempo;
- localizzare le diverse sorgenti di prodotti inquinanti mediante studi di dettaglio riguardanti ad esempio le forme isotopiche di alcuni elementi, la determinazione chimica dei PGEs, la distribuzione delle terre rare.

A raccordo di tali indagini diventa importante la raccolta e l'analisi delle acque di precipitazione che costituiscono uno dei principali apporti sulla copertura vegetale e sulla superficie del suolo di particolato e di elementi presenti in forma ionica, l'arricchimento delle acque piovane di EPT potrà evidenziare flussi di inquinanti e valutarne la provenienza.

VI. BIBLIOGRAFIA CONSULTATA

- Abbott, J., Baker, S., Coleman, P., Dyke, P., Watterson, J., 1997. A study of dioxins and trace elements in soil around four municipal waste incinerator in Hampshire: Part 2. Trace metals. Culham, UK: Environment Agency.
- Adamo, P., Dudka, S., Wilson, M.J., Mchardy, W.J., 2002. Distribution of trace elements in soils from the Sudbury smelting area (Ontario, Canada). *Water Air Soil Pollution* 137, 95-116.
- Adriano, D.C., 2001. Trace elements in the terrestrial environments. Geochemistry, bioavailability and risk of metals. Springer-Verlag, New York.
- Alloway, B.J., 1990. Heavy metals in soils. Their origins. Chemical behaviour and bioavailability. London: Wiley John and Sons.
- Alloway, B.J., 1999. Atmospheric deposition of heavy metals onto agricultural land in England and Wales. In: Wenzel, W.W., Adriano, D.C., Alloway, B.J. (Eds). Fifth International Conference on the Biogeochemistry of trace elements. Vienna, Austria; pp. 414-415.
- Azimi, S., Ludwig, A., Thévenot, D.R., Colin, J.-L., 2003. Trace metal determination in total atmospheric deposition in rural and urban areas. *Sci. Total Environ.* 308, 247-256.
- Azimi, S., Rocher, V., Muller, M., Moilleron, R., Thevenot, D.R., 2005. Sources, distribution and variability of hydrocarbons and metals in atmospheric deposition in an urban area (Paris, France). *Sci. Total Environ.* 337, 223-239.
- Berg, T., Steinnes, E., 1997. Use of mosses (*Hylocomium splendens* and *Pleurozium Schreberi*) as biomonitors of heavy metals deposition from relative to absolute deposition values. *Environ. Pollut.* 98, 61-71.
- Berg, T., Røyset, O., Steinnes, E., Vadset, M., 1995. Atmospheric trace element deposition: principal component analysis of ICP-MS data from moss samples. *Environ. Pollut.* 88, 67-77
- Berthelsen, B.O., Steinnes, E., Solberg, W., 1995. Heavy metals concentrations in plants in relation to atmospheric heavy metal deposition. *J. Environ. Qual.* 24, 1018-1026. ,
- Blaser, P., Zimmerman, S., Shotvk ,L.W., 2000. Critical examination of trace elements and depletions in soils: As, Cr, Cu, Ni, Pb and Zn in Swiss forest soils. *Sci. Total Environ.* 249, 257-280.

- Cadle, S.H., Mulawa, P.A., Ball, J., Donase, C., Weibel, A., Sagebiel, J.C., Knapp, K.T., Snow, R., 1997. Particulate emission rates from in-use high-emitting vehicle recruited in Orange County, California. *Environ. Sci. and Technol.* 31, 3405-3412.
- Capuano, F., Cavalchi, B., Martinelli, G., Pecchini, G., Renna, E., Scaroni, I., Bertacchi, M., Bigliardi, G., 2005. Environmental protection for PCDD/PCDF, PAH, PCB and heavy metals around the incinerator power plant of Reggio Emilia town (Northern Italy) and surrounding main roads. *Chemosphere* 58, 1563-1569.
- Čeburnis, D., Valiulis, D., 1999. Investigation of absolute metal uptake efficiency from precipitation in moss. *Sci. Total Environ.* 226, 247-253.
- Collett, R.S., Oduyemi, K., Lill, D.E., 1998. An investigation of environmental concentrations of cadmium and lead in airborne matter and surface soils within the locality of a municipal waste incinerator. *Sci. Total Environ.* 209, 157-167.
- De Temmerman, L., Vandermeiren, K., 1987. Biological monitoring of lead fallout as an intermediate step for the assessment of the contamination level of lead in vegetables, in Thornton I. and Culbard E. (Eds.), *Lead in the home environment*, Science Reviews Limited, Northwood, pp 61-70.
- De Temmerman, L., Hoenig, M., 2004. Vegetable crops for biomonitoring lead and cadmium deposition. *J. Atmos. Chem.* 49, 121-135.
- Duzgoren-Aydin, N.S., Li, X.D., Wong, S.C., 2004. Lead contamination and isotope signatures in the urban environment of Hong Kong. *Environ. Intern.* 30, 209-217.
- Faus-Kessler, T., Dietl, C., Tritschler, J., Peichl, L., 1999. Temporal and spatial trends of metal contents of Bavaria mosses *Hypnum cupressiforme*. *Sci. Total Environ.* 232, 13-25.
- Faus-Kessler, T., Dietl, C., Tritschler, J., Peichl, L., 2000. Correlation patterns of metals in the epiphytic moss *Hypnum cupressiforme* in Bavaria. *Atmos. Environ.* 35, 427-439.
- Fernández, A.J., Carballeira, A.A., 2001a. A comparison of indigenous mosses and topsoils for use in monitoring atmospheric heavy metal deposition in Galicia (North-West Spain). *Environ. Pollut.* 114, 431-441.
- Fernández, A.J., Carballeira, A.A., 2001b. Evolution of contamination by different elements in terrestrial mosses. *Arch. Env. Con. Tox.*; 40, 461-468.

- Fernández, J.A., Ederra, A., Núñez, E., Martínez-Abaigar, J., Infante, M., Heras, P., Elías, M.J., Maamdaka, V., Carballera, A.A., 2002. Biomonitoring of metal deposition in northern Spain by moss analysis. *Sci. Total Environ.* 300, 115-127.
- Fernández, A.J.,, Ternero, M., Barragán, F.J., Jiménez, J.C., 2000. An approach to characterization of sources of urban airborne particles through heavy metal speciation. *Chemosphere-Global Change Sci.* 2, 123-126.
- Fernández Espinosa, A.J., Rossini- Oliva, S., 2006. The composition and relationships between trace element levels in inhalable atmospheric particles (PM₁₀) and in leaves of *Nerium oleander* L. and *Lantana camera* L. *Chemosphere* 62, 1665-1672.
- Figueira, R., Sérgio, C., Sousa, A.J., 2002. Distribution of trace metals in moss biomonitoring and assessment of contamination sources in Portugal. *Environ. Pollut.* 118, 153-163.
- Franco-Uría, A., López-Matteo, C., Roca, E., Fernández-Marcos, M.L., 2009. Source identification of heavy metals in pastureland by multivariate analysis in NW Spain. *J. Hazard. Mater.* 165, 1008-1015.
- Franzaring, J., Högy, P., Erb, S., Frangmaier, A., 2010. Responses of canopy and soil climate in a six year free-air CO₂ enrichment study with spring crops. *Agricultural Forestry Meteorology* 150, 354-360.
- Gerdol, R., Bragazza, L., Marchesini, R., Alber, R., Bonetti, L., Lorenzoni, G., Achilli, M., Buffoni, A., De Marco, N., Franchi, M., Pison, S., Giaquinta, S., Palmieri, F., Spezzano, P., 2000. Monitoring of heavy metal deposition in Northern Italy by moss analysis. *Environ. Pollut.* 108, 201-208.
- Giordano, S., Adamo, P., Monaci, F., Pittao, E., Tretiach, M., Bargagli, R., 2009. Bags with oven-dried moss for the active monitoring of airborne trace elements in urban areas. *Environ. Pollut.* 157, 2798-2805
- González-Miqueo, L., Elustondo, D., Lasheras, E., Bermejo, R., Santamaría, J.M., Heavy metal and nitrogen monitoring using moss and top soil samples in a Pyrenean Forest catchment. *Water Air Soil Pollution DOI* 10.1007/s11270-009-0256-9
- Goodman , G.T., Roberts, T.M., 1971. Plants and soil as indicators of metals in the air. *Nature* 231, 267-272.

- Gray, C.W., McLaren, R.G., Roberts, A.H.C., 2003. Atmospheric accessions of heavy metals to some New Zealand pastoral soils. *Sci. Total Environ.* 305, 105-115.
- Hutton, M., Wadge, A., Milligan, P.J., 1988. Environmental levels of cadmium and lead in the vicinity of a major refuse incinerator. *Atmos. Environ.* 22, 411-416.
- Jan, F.A., Ishaq, M., Insanullan, I., Asim, S.M., 2010. Multivariate statistical analysis of heavy metals pollution in industrial area and its comparison with relatively less polluted area: A case study from the City of Peshawar and district Dir Lower. *J. Hazard Mater.* 176, 609-616.
- Jeffrey, R.B., Hudson, G., 2001. A flexible methodology for the characterisation of soils: a case of the heavy metal status of a site at Dornach. *Sci. Total Environ.* 264, 153-162.
- Kozanecka, T., Chojnicki, J., Kwasowski, W., 2002. Content of heavy metals in plant from pollution-free regions. *Pol. J. Environ. Stu.* 11, 395-399.
- Llobet, J.M., Schuhmacher, M., Domingo, J.L., 2002. Spatial distribution and temporal variation of metals in the vicinity of a municipal solid waste incinerator after a modernization of the flue gas cleaning system of the facility. *Sci. Total Environ.* 284, 205-214.
- Madrid, L., Diaz-Barrientos, E., Madrid, F., 2002. Distribution of heavy metal contents in urban soils in parks of Seville. *Chemosphere* 49, 1301-1308.
- Meneses, M., Llobet, J.M., Granero, S., Shuhmacher, M., Domingo, J.L., 1999. Monitoring metals in the vicinity of a municipal waste incinerator: temporal variation in soil and vegetation. *Sci. Total Environ.* 226, 157-164.
- Mendiguchía, C., Moreno, C., Galindo, R.M.D., García-Vargas, M., 2004. Using chemo metric tools to assess anthropogenic effects in river water. A case study: Guadalquivir River (Spain). *Anal. Chim. Acta* 515, 143-149.
- Monaci, F., Barbagli, R., 1997. Barium and other trace metals as indicators of vehicle emission. *Water Air and Soil Pollution* 100, 89-98.
- Monaci, F., Moni, F., Lanciotti, E., Grechi, D., Bargagli, R., 2000. Biomonitoring of airborne metals in urban environments: new tracers of vehicle emission, in place of lead. *Environ. Pollut.* 107, 321-327.

- Morales, M.M., Martí, P., Liopis, A., Campos, L., Sagrado, S., 1999. An environmental study by factor analysis of surface seawater in the Gulf of Valencia (Western Mediterranean). *Anal. Chim. Acta* 394, 109-117.
- Morselli, L., Bartoli, M., Brusoni, B., Passarini, F., 2002. Application of an integrated environmental monitoring system to an incineration plant. *Sci. Total Environ.* 289, 177-188.
- Morselli, L., Olivieri, P., Brusori, B., Passarini, F., 2003. Soluble and insoluble fractions of heavy metals in wet and dry atmospheric depositions in Bologna, Italy. *Environ. Pollut.* 124, 457-469.
- Morselli, L., Brusori, B., Passarini, F., Bernardi, E., Francaviglia, R., Gataleta, L., Marchionni, M., Arando, R., Benedetti, A., Olivieri, P., 2004. Heavy metals monitoring at a Mediterranean natural eco system of Central Italy. Trends in different environmental matrices. *Environ. Intern.* 30, 173-181.
- Nadal, M., Schuhmacher, M., Domingo, J., 2004. Metal pollution of soils and vegetation in an area with petrochemical industry. *Sci. Total Environ.* 321, 59-69.
- Nadal, M., Bocio, A., Schumacher, M., Domingo, J.L., 2005. Trends in the levels of metals in soils and vegetables samples collected near a Hazardous waste incinerator. *Arch. Environ. Contam. Toxic.* 49, 290-298.
- Nicholson, F.A., Smith, S.R., Alloway, B.J., 2003. An inventory of heavy metals inputs to agricultural soils in England and Wales. *Sci. Total Environ.* 311, 205-219.
- Nriagu, J.O., 1991. Human influence of the global cycling of trace metals. In Farmer J.G. (Ed.) *Heavy metals in the environment*, CEP Consultants Ltd, Edimburgh, Vol I,
- Olmez, I., Gulovali, M.C., Gordon, G.E., 1985. Trace element concentrations in lichens near a coal-fired power plant. *Atmos. Environ.* 19, 1663-1666.
- Qin, Y., Oduyemi, K., 2003. Atmospheric aerosol source identification and estimates of source contributions to air pollution in Dundee, UK. *Atmos. Environ.* 37, 1799-1809.
- Reimann, C., Halleraker, Jo.H., Kashulina, G., Bogatyrev, I., 1999. Comparison of plant and precipitation chemistry in catchments with different levels of pollution on the Kola Peninsula, Russia. *Sci. Total Environ.* 243, 169-191.
- Reimann, C., Koller, F., Frengstand, B., Kashulina, G., Niskavaara, H., Englmaier, P., 2001. Comparison of the elemental composition in

- several plant species and their substrate from 1500000-km² area in Northern Europe. *Sci Total Environ* 278, 87-112.
- Reimann, C., Arnoldussen, A., Boyd, R., Finne, T.E., Nordgulen, Ø., Volden, T., Englmaier, P., 2006. The influence of a city on element contents of a terrestrial moss (*Hylocomium splendens*). *Sci. Total Environ.* 368, 419-432.
- Rimmer, D.L., Vizard, C.G., Pless-Mulloli, T., Singleton, I., Air, V.S., Keatinge, Z.A.F., 2006. Metal contamination of urban soils in the vicinity of a municipal waste incinerator: One source among many. *Sci. Total Environ.* 356, 207-216.
- Rossini-Oliva, S., Fernández Espinosa, A.J., 2007. Monitoring of heavy metals in top soils atmospheric particles and plant leave to identify possible contamination sources. *Microchem. J.* 86, 131-139.
- Rossini-Oliva, S., Mingorance, M.D., 2004. Study of the impact of industrial emission on the vegetation grown around Huelva (South Spain) city. *J. Atmos. Chem.* 49, 291-302.
- Rossini- Oliva, S., Valdés, B., 2003. Capacità di accumulo di metalli in una specie mediterranea: *Nerium olenader* L a Palermo (Sicilia). *Inf. Bot. Ital.* 35, 301-307.
- Sanets, E.V., Chuduk, V.N., 2005. Sulphur atmospheric deposition in area with different anthropogenic loads in Belarus. *Atmos. Res.* 77, 88-99
- Schuhmacher, M., Granero, S., Bellés, M., Llobet, J.M., Domingo, J.L., 1996. Levels of metals in soils and vegetation in the vicinity of a municipal solid waste incinerator. *Toxicol. Environ. Chem.* 56, 119-132.
- Schuhmacher, M., Meneses, M., Granero, S., Llobert, J.M., Domingo, J.L., 1997. Trace element pollution in soils collected near a municipal solid waste incinerator. *Bull. Environ. Contam. Toxicol.* 59, 861-867.
- Shotbolt, L., Büker, P., Ashmor, M.R., 2007. Reconstructing temporal trends in heavy metal deposition: Asssing the value of herbarium moss samples. *Environ. Pollut.* 147, 120-130.
- Stafilov, T., Šajn, R., Pančevski, Z., Boev, B., Frontasveva, M.V., Strelkova, P., 2010. Heavy metal contamination of topsoils around a lead and zinc smelter in the Republic of Macedonia. *J. Hazard Mater.* 175, 896-914.
- Sullivan, R., Woods, I., 2000. Using emission factors to characterise heavy metal emission from sewage sludge incinerator in Australia. *Atmos. Environ.* 34, 4571-4577.

- Sweet, C.W., Vernetto, S.J., 1993. Sources of toxic element in urban air of Illinois. *Environ. Sci. Technol.* 27, 2502-2510.
- Valerio, F., Piccardo, M.T., Lazzarotto, A., Balducci, D., Bescianini, C., 1995. Exposure to airborne cadmium in some Italian urban areas. *Sci. Total Environ.* 172, 57-63
- Vittori Antisari, L., Ventura, F., Piana, S., Rossi Pisa, P., Vianello, G., 2008. Monitoring of inorganic pollutants from waste incinerator plant in rainfall groundwater and washing leaf water. *Ital. J. Agron./Riv. Agron.* 3 (special issues), 135-136.
- Vittori Antisari, L., Gherardi, M., Lorito, S., Pontalti, F., Vianello, G., 2009. Bioindicators use for evaluation of heavy metal concentrations in urban parks. 2nd International Conference on Landscape and Urban Horticulture June, p 113-115.
- Vogg, H., Braun, H., Metzger, M., Schneider, J., 1986. The specific role of cadmium and mercury in municipal solid waste incineration. *Waste Manage. Res.* 4, 65-74.
- Voutsas, D., Samara, C., 1998. Dietary intake of trace elements and polycyclic aromatic hydrocarbons via vegetable grown in an industrial Greek area. *Sci. Total Environ.* 218, 203-216.
- Watmough, S.A., 1999. Monitoring historical changes in soil and atmospheric trace metal levels by dendrochemical analysis. *Environ. Pollut.* 106, 391-403.
- Yay, O.D., Alagha, O., Tuncel, G., 2008. Multivariate statistics to investigate metal contamination in surface soil. *J. Environ. Manage.* 86, 581-594.
- Yongming, H., Peixuan, D., Junji, C., Posmentier, E.S., 2006. Multivariate analysis of heavy metal contamination in urban dusts of Xi'an Central China. *Sci. Total Environ.* 355, 176-186.