MASTER UNIVERSITARIO DI PRIMO LIVELLO
IN
TECNOLOGIE PER LA GESTIONE
DEI RIFIUTI

organizzato da Alma Mater Studiorum Università di Bologna– Facoltà di Chimica Industriale in convenzione con Assoform Rimini

Sistema Integrato di Monitoraggio Ambientale. Caso studio: l'Inceneritore di Coriano

CHIARA MAGLIO

Direttore del Master
Prof. Luciano Morselli

Tutor Aziendali
Dott. Sauro Tiraferri
ARPA Rimini

Attività finanziata dal FSE – Ob. 3 Misura C 3 – Rif. 2002-0066/SC3

Indice

Sommario

1 I rifiuti

1.1 Sviluppo sostenibile 1
1.2 La politica di gestione dei rifiuti 3
1.3 Il modello di gestione integrata in Italia 4
1.4 Il ruolo della termodistruzione nell'ambito delle strategie attuali e future per lo smaltimento dei rifiuti solidi urbani 7

2 Emissioni in atmosfera da impianti di incenerimento: il quadro normativo

2.1 L'emanazione delle prime normative tecniche relative all'incenerimento 11
2.2 I primi limiti imposti alle emissioni gassose degli inceneritori 12
2.3 Emanazione della prima normativa nazionale sui limiti delle emissioni 14
2.4 Il DPR 503/97 15
2.5 Recenti disposizioni della Comunità Europea 17
2.6 I limiti imposti all'inceneritore di Coriano (RN) 18

3 Il monitoraggio ambientale

3.1 Indicatori ambientali 22
3.2 Criteri di selezione di indicatori ambientali 23
3.3 Sistema Integrato di Monitoraggio Ambientale 24

4 Il biomonitoraggio

4.1 Gli indicatori biologici 29
4.2 Biovalutazione e misure strumentali 30
4.3 Bioaccumulo di metalli pesanti: il percorso dall'atmosfera alla cellula vegetale 32
4.4 Le briofite 34
4.4.1 Metodologie di monitoraggio 37

5 Metalli pesanti e Idrocarburi Policiclici Aromatici

5.1 I metalli pesanti nell'ambiente 40

5.2 I metalli pesanti in atmosfera: i meccanismi di deposizione 41
5.2.1 Speciazione e caratteristiche dei metalli pesanti in atmosfera 42
5.3 I metalli pesanti nel suolo 42
5.4 Distribuzione ambientale e tossicologia 43
5.4.1 Alluminio 44
5.4.2 Cadmio 45
5.4.3 Cromo 47
5.4.4 Manganese 48
5.4.5 Mercurio 49
5.4.6 Nichel 52
5.4.7 Piombo 53
5.4.8 Rame 55
5.4.9 Zinco 56
5.5 Idrocarburi Policiclici Aromatici 57
5.5.1 Origine degli IPA 57
5.5.2 Struttura degli IPA 58
5.5.3 Reattività degli IPA 59
5.5.4 Gli IPA di interesse 59
5.5.5 Gli IPA come inquinanti 60
5.5.6 Approfondimenti sul meccanismo di cancerogenesi degli IPA 65
5.5.7 Bioaccumulo degli IPA 66

6 Caso studio: SIMA applicato all'inceneritore di Coriano (RN)

6.1 L'inceneritore di Coriano (RN) 67
6.1.1 Alimentazione dei rifiuti 67
6.1.2 Camera di combustione 68
6.1.3 Camera di post-combustione 71
6.1.4 Generatore di vapore e ciclo termico 71
6.1.5 Sezione di depurazione fumi 72
6.2 Il Sistema Integrato di Monitoraggio Ambientale 76
6.2.1 Scelta degli Indicatori Ambientali 76
6.2.2 Caratterizzazione della fonte di contaminazione 77
6.2.3 Applicazione del modello diffusionale ISC3 78
6.2.4 Ricettori ambientali: la rete di monitoraggio 79
6.2.5 Elaborazione dati ed analisi delle correlazioni 81

7 Le procedure analitiche

7.1 Determinazione dei metalli pesanti nei flussi gassosi convogliati 83
7.1.1 Procedura di campionamento 84
7.1.2 Strumentazione e reagenti 84

7.1.3 Trattamento del campione ed analisi 85
7.2 Determinazione dei metalli pesanti nelle deposizioni secche ed umide 86
7.2.1 Campionamento 86
7.2.2 Trattamento del campione ed analisi 88
7.2.3 Procedure di controllo 89
7.3 Analisi del Suolo 89
7.3.1 Campionamento 90
7.3.2 Trattamento del campione ed analisi 90
7.4 Utilizzo dei muschi (briofite) come bioaccumulatori di metalli in traccia 90
7.4.1 Preparazione ed esposizione dei Moss-bags 91
7.4.2 Campionamento, trattamento ed analisi 94
7.4.3 Preparazione moss-bags, campionamento, trattamento e analisi dei campioni di muschi per IPA 95

8 Risultati e discussione

8.1 Emissioni atmosferiche 101
8.1.1 I flussi di metalli pesanti nelle emissioni atmosferiche 103
8.2 Determinazione dei metalli pesanti nelle deposizioni secche ed umide 112
8.2.1 Confronto dei flussi di deposizione 121
8.3 Suolo 124
8.4 Muschi 129
8.4.1 Confronto dei tassi di bioaccumulo dei metalli pesanti 138

9 Conclusioni 143

10. Bibliografia

Sommario

Lo scopo di questo lavoro è quello di perpetuare il reperimento dei dati legati al Sistema Integrato di Monitoraggio Ambientale (SIMA) applicato all'inceneritore di Coriano.
In particolare, la raccolta dei dati relativi ai metalli pesanti in deposizioni secche ed umide, e in briofite, esposte in sei prestabilite stazioni, per i mesi da gennaio a luglio 2003. Si è provveduto ad elaborarli e ad integrarli ai dati storici già esistenti, verificandone il medesimo andamento o l'eventuale scostamento.
Parallelamente si è cercato di compendiare il lavoro di monitoraggio dell'inceneritore , attraverso lo sviluppo e la messa a punto, di una metodologia di analisi per gli Idrocarburi Policiclici Aromatici; considerando tali sostanze come possibili ulteriori indicatori, insieme ai metalli, di un eventuale impatto ambientale dell'impianto d'incenerimento sull'area limitrofa .
Per far questo si è cercato di quantificare il bioaccumulo di queste sostanze sulla superficie di campioni di muschio opportunamente esposti nelle aree d interesse, coincidenti con quelle indicate dal modello diffusionale , idonee per i metalli.
Si è proceduto, basandosi sulla bibliografia già esistente , ad individuare una metodologia per l'estrazione degli IPA dai muschi tramite utilizzazione di un solvente (diclorometano) e di un bagno ultrasonico.
Una delle maggiori problematiche, incontrate durante le sessioni di lavoro è stata quella di purificazione dell'estratto ottenuto (ricco di sostanze interferenti derivanti dalla matrice stessa).
Si è deciso di attuare una purificazione su colonna con gel di silice e sodio solfato anidro.
Per valutare la bontà del metodo, si è provveduto ad effettuare il recupero dello standard e ad analizzare il contenuto dell'eluato al Gas-cromatografo-spettrometro di massa.
Parallelamente si è cominciato ad attuare il monitoraggio degli ipa , tramite l'esposizione dei moss-bags nelle apposite stazioni determinate per il monitoraggio dei metalli.
E' stato posizionato un moss-bag per ogni stazione, per un tempo di esposizione di 1 mese.
L'ipotesi su cui ci si è basati, per utilizzare i muschi come bioindicatori anche per gli Idrocarburi policiclici aromatici, è stata quella di considerare il meccanismo di accumulo di questi ultimi sulle briofite, del tutto analogo a quello relativo ai metalli pesanti.
Per ora è necessario continuare le prove di recupero e testare perfettamente la correttezza e la validità del metodo ; successivamente si potrà procedere all'analisi delle briofite, integrando il sistema di monitoraggio ambientale dell'area interessata con l'analisi degli IPA.

1

La gestione dei rifiuti urbani

1.1 Sviluppo sostenibile

Da diversi anni si è affermato ed è entrato a far parte della terminologia comune il concetto di Sviluppo Sostenibile, inizialmente introdotto nel 1987 nel documento "Our common future" dalla Commissione Bruntland della WCED (World Committee for Environment and Development).

Il termine Sviluppo Sostenibile è utilizzato per descrivere uno sviluppo che può essere sostenuto senza danno all'ambiente e che sia a beneficio di tutte le persone, senza mettere a rischio le esigenze delle generazioni future. Tale concetto è stato dibattuto nella Conferenza di Rio del 1992 in seguito alla quale sono stati definiti alcuni principi guida ambientali, riconosciuti in campo internazionale. Tra i più significativi vanno citati:

- *Giustizia tra le generazioni: g*li individui che vivranno in futuro hanno uguale diritto alle risorse di questa Terra;
- *Capitale naturale costante:* a ogni generazione è stata affidata la Terra in modo fiduciario e ogni generazione ha il dovere di lasciare alle generazioni future una natura intatta;
- *Giustizia internazionale: o*gni individuo, indipendentemente dal luogo di nascita, ha diritto ad accedere alle risorse globalmente disponibili senza sfruttare l'ambiente oltre le sue possibilità;
- *Approccio precauzionale:* in caso di rischio grave per l'ambiente, l'assenza di una certezza scientifica assoluta non deve servire da pretesto per rinviare l'adozione di misure adeguate ed efficaci per prevenire il degrado ambientale;
- *Internalizzazione dei costi ambientali:* le autorità nazionali devono adoperarsi a promuovere l'internalizzazione dei costi per la tutela ambientale, considerando

che è principalmente l'inquinatore a dover sostenere il costo per il risanamento dell'inquinamento.

Tali concetti inducono ad abbandonare il dualismo tra sviluppo economico e protezione dell'ambiente, per avvallare l'idea di due propositi che debbano volgere ad uno stesso fine. Per fare in modo che la sostenibilità, da parola d'ordine politica e da paradigma condiviso da poche organizzazioni ambientaliste, diventi un obiettivo da raggiungere concretamente, è stata stilata una lista di azioni concrete:

- Favorire l'uso di risorse rinnovabili (evitando lo sfruttamento al di sopra della capacità di rinnovamento dell'ecosistema);
- Ottimizzare l'impiego di risorse non rinnovabili;
- Non accumulare rifiuti che l'ecosistema non sia in grado di rinaturalizzare;
- Fare in modo che ogni individuo e comunità rientrino nei limiti del proprio "spazio ambientale", termine col quale si indica quella parte dell'ambiente naturale (energia, acqua, territorio, risorse non rinnovabili) che gli esseri umani possono utilizzare senza danneggiarne permanentemente le caratteristiche essenziali e che dipende dalla capacità di carico ecologica degli ecosistemi, dalla capacità di rigenerazione delle risorse naturali e dalla disponibilità di risorse non rinnovabili.

In termini di bilancio globale l'impatto ambientale (I.A.) dell'intera popolazione terrestre può essere valutato dalla seguente equazione:

eq. 1.1.1

$$IA = P * Q * M$$

- P= Popolazione
- Q= quantità di beni o servizi consumati pro-capite
- M= Necessità di materiali ed energia per unità di beni

Per ridurre l'impatto ambientale globale, si può agire su diversi parametri: il controllo della popolazione, lo stile di vita e in particolare l'attitudine ai consumi specialmente per i paesi industrialmente maturi, l'efficienza ambientale intesa come minimizzazione della quantità di materie prime (compresa l'energia derivante da combustibili fossili) estratte dall'ambiente e delle emissioni rilasciate in aria, acqua e suolo per produrre un'unità di prodotto.

Tale efficienza deve essere valutata nell'intero ciclo di vita di un bene o servizio.

Secondo alcuni studi, l'evoluzione alla sostenibilità, per le società industriali mature, è raggiungibile separando sviluppo e benessere da prelievo e consumo di risorse naturali. Le attività di ricerca in corso ipotizzano come realizzabile il raggiungimento di un "fattore quattro": si tratta cioè di quadruplicare la produttività delle risorse, in altre parole raddoppiare il benessere dimezzando il prelievo di risorse naturali. Alcuni ricercatori parlano del possibile raggiungimento di un "fattore dieci" ottenibile passando da un'economia basata sullo scambio di prodotti ad una basata sulla fornitura di servizi.

1.2 La politica di gestione dei rifiuti

Le problematiche connesse alla produzione dei rifiuti hanno assunto negli ultimi decenni proporzioni sempre maggiori in relazione al miglioramento delle condizioni economiche, al veloce progredire dello sviluppo industriale, all'incremento della popolazione e delle aree urbane.

La produzione dei rifiuti è, infatti, progressivamente aumentata quale sintomo del progresso economico e dell'aumento dei consumi. La diversificazione dei processi produttivi ha, inoltre, generato la molteplicità della tipologia dei rifiuti con effetti sempre più nocivi per l'ambiente.

Un'ulteriore fonte di rifiuti è attualmente rappresentata dalle iniziative messe in atto dalla collettività per far fronte ad altre emergenze ambientali quali l'inquinamento idrico e atmosferico. Per certi aspetti, il crescere del volume di rifiuti così generati darà origine ad ulteriori problemi; ne sono un esempio i fanghi o i residui di depurazione degli impianti di combustione.

La quantità totale dei rifiuti rappresenta indubbiamente una misura dell'impoverimento delle risorse, sebbene l'impatto generato sull'ambiente non dipenda solo dalla quantità, ma anche e soprattutto dalla qualità dei rifiuti; le sostanze pericolose in essi contenute, anche in piccole quantità, possono generare, infatti, notevoli impatti sull'ambiente.

Un aspetto che merita senz'altro menzione, alla luce delle considerazioni sulla tendenza costante all'incremento della produzione dei rifiuti finora riscontrata nei Paesi europei, è relativo alle iniziative pilota volte alla prevenzione, ovvero alla riduzione dei rifiuti alla fonte. La problematica rappresentata dall'aumento delle quantità di rifiuti non può, infatti, essere arginata solamente tramite una gestione più efficiente ed un maggiore tasso di riciclo.

Il V Programma di azione Comunitario e la Community Waste Management Strategy ribadiscono la convinzione che la prevenzione della produzione debba essere considerata una priorità per qualsiasi politica di gestione dei rifiuti in modo da ridurre il volume di rifiuti prodotti e i pericoli connessi alla loro gestione.

Il raggiungimento degli obiettivi può essere attuato facendo ricorso ad una serie di interventi puntualmente individuati.

In primo luogo vengono gli strumenti di regolazione, ossia ampie norme comunitarie per i rifiuti che rispettino il principio della sussidiarietà e che siano in grado di assicurare una forte protezione ambientale e garantire il libero mercato.

Anche l'individuazione di specifici obiettivi per il riciclaggio e il recupero rappresenta uno strumento valido di azione che va, comunque, supportato da informazioni affidabili ed aggiornate al fine di garantire da un lato obiettivi adeguati, dall'altro il monitoraggio degli stessi allo scopo di introdurre, se necessario, eventuali misure correttive.

Anche l'uso degli studi relativi all'analisi del ciclo di vita e l'incentivazione degli strumenti volontari quali l'EMAS, l'ECOLABEL, possono concorrere in maniera determinante ad attuare politiche orientate alla prevenzione e al recupero dei rifiuti.

Un ruolo importante spetta agli strumenti economici quali misure fiscali, incentivi finanziari e schemi di deposito rimborsabili. Tali strumenti possono essere usati per incentivare la prevenzione, per scoraggiare pratiche di smaltimento non compatibili con elevati livelli di tutela dell'ambiente, per riequilibrare i costi di smaltimento, ancora troppo bassi, con quelli relativi alle attività di riciclaggio e di recupero.

Il VI Programma d'azione per l'ambiente, recentemente approvato dalla Commissione Europea, riprende, nel capitolo dedicato alla gestione dei rifiuti, i principi indicati nella Strategia, ma pone soprattutto l'accento sulla necessità di intervenire in maniera più incisiva sulla prevenzione della quantità e della pericolosità dei rifiuti.

La Commissione ribadisce che, nonostante i progressi ottenuti attraverso la definizione a livello europeo di standard rigorosi per la realizzazione e la gestione degli impianti di smaltimento al fine di ridurre sensibilmente le emissioni e, di conseguenza, i rischi nonché la determinazione di obiettivi di riciclaggio e recupero per specifici e importanti flussi di rifiuti (imballaggi, veicoli a fine vita), il volume dei rifiuti è aumentato e non ci sono segnali di una inversione di tendenza.

Con l'aumentare della ricchezza e della produttività, cresce la domanda di prodotti che, tra l'altro, hanno cicli di vita sempre più brevi; tale situazione determina un aumento della quantità di rifiuti derivanti da prodotti ormai fuori uso e dai relativi cicli di estrazione e di fabbricazione.

Gli interventi per prevenire la produzione di rifiuti sono innanzi tutto interventi "alla fonte"; tale approccio comporta, da un lato, la ricerca di soluzione per ampliare la durata di vita dei prodotti, per utilizzare meno risorse e passare a processi di produzione più puliti e, dall'altro, la capacità di influenzare le scelte e la domanda dei consumatori perché si favoriscano prodotti e servizi che generano meno rifiuti.

1.3 Il modello di gestione integrata in Italia

Le linee programmatiche tracciate dalla Strategia comunitaria e dal VI Programma d'azione trovano riscontro nel decreto legislativo 5 Febbraio 1997, n. 22 "*Attuazione delle direttive 91/156/CEE sui rifiuti, 91/689/CEE sui rifiuti pericolosi e 94/62/CE sugli imballaggi e sui rifiuti di imballaggio*" (Decreto Ronchi).

L'emanazione di tale decreto ha profondamente modificato l'approccio al problema dello smaltimento dei rifiuti: "Tutti i soggetti coinvolti nella produzione, nella distribuzione, nell'utilizzo o nel consumo di beni da cui originano i rifiuti" sono responsabilizzati e devono cooperare nella gestione integrata dei rifiuti, applicando le priorità sancite dal decreto.

Facendo riferimento esplicito al ciclo di vita dei materiali, lo smaltimento diviene solo la fase residuale dell'intera gestione (fig. 1).

L'obiettivo fondamentale dell'approccio integrato alla gestione dei rifiuti, così come indicato dalle Direttive comunitarie, è la prevenzione della produzione dei rifiuti stessi e della loro pericolosità, attraverso l'utilizzo di tecnologie "pulite" nei processi produttivi.

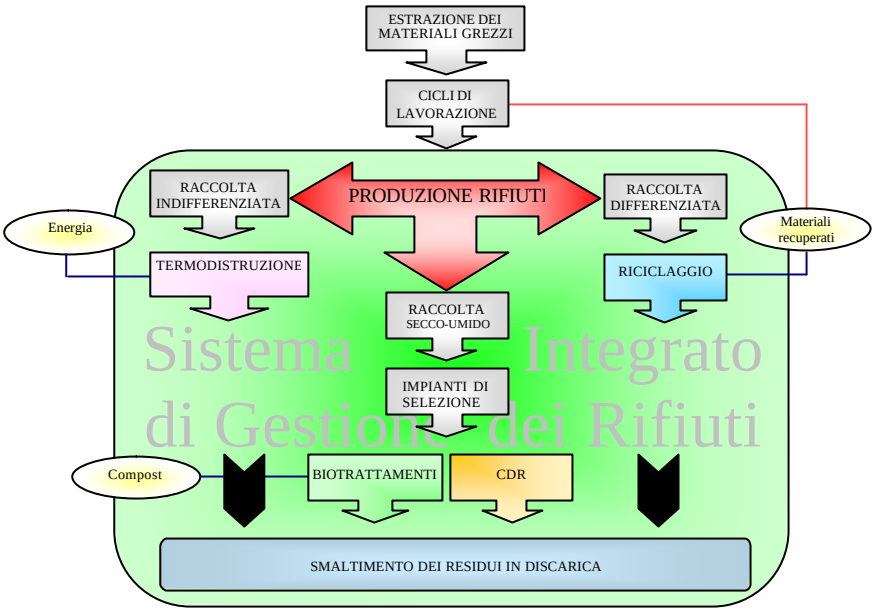
In secondo luogo il recupero e la valorizzazione degli scarti sotto forma di materia devono essere prioritari ed in questo contesto, la raccolta differenziata rappresenta la forma di selezione per pervenire a tale risultato, in quanto genera flussi con la massima qualificazione merceologica.

Altre forme di recupero di materia a valle della raccolta differenziata, attuate attraverso sistemi più o meno spinti di selezione, concorrono alla diminuzione del flusso complessivo di rifiuti da avviare allo smaltimento finale e come tale vanno incoraggiate. In questo caso molti sforzi andranno spesi per creare condizioni di mercato favorevoli per l'allocazione dei prodotti riciclati.

La valorizzazione energetica del rifiuto residuo, in particolare per quanto attiene alla frazione secca dotata di buon potere calorifico, è parimenti importante come sistema per recuperare ancora risorse dal rifiuto e per minimizzare il ricorso alla discarica. Tale opzione risulta comunque di "rango" inferiore rispetto il recupero di materia e va, quindi, attuata solo per i rifiuti per i quali non è tecnicamente o economicamente sostenibile una qualsiasi forma di riciclaggio.

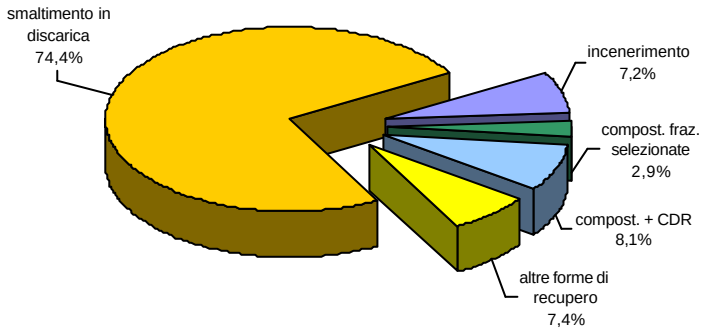
Lo smaltimento finale deve costituire l'opzione ultima per i soli rifiuti in nessun modo recuperabili o trattabili. In questo contesto la discarica, attualmente la pratica più diffusa a livello nazionale ed europeo per lo smaltimento dei rifiuti urbani, non avendo alcuna funzione di valorizzazione delle risorse, e comportando un rischio per l'ambiente, deve rappresentare la fase residuale della gestione.

Fig 1 Schema di Gestione integrata dei rifiuti



L'analisi dei dati relativi al 1999 (Fig.2) evidenzia che, nonostante i progressi raggiunti sia attraverso l'attivazione dei sistemi di raccolta differenziata che l'avvio ad attività di recupero di quote consistenti dei rifiuti con particolare riferimento ai rifiuti di imballaggio, la forma più diffusa continua ad essere lo smaltimento in discarica.

Fig. 2 Gestione dei rifiuti urbani 1999 *(ANPA 2001)*



Riguardo all'incenerimento , pur registrando un aumento, rispetto al 1997, del numero degli impianti operativi ed un incremento dei rifiuti inceneriti, la percentuale rispetto al totale dei rifiuti gestiti appare ancora non elevata e, comunque, al di sotto dai livelli riscontrabili nei Paesi dell'Unione.

Si osserva, invece, una crescita del settore del compostaggio in particolare del compostaggio di frazioni selezionate in concomitanza dello sviluppo della raccolta differenziata della frazione organica, sia in termini di quantità di rifuti complessivamente trattati, sia riguardo il numero degli impianti.

Aumentano anche gli impianti di selezione per la produzione di compost e/o CDR.

Complessivamente nel 1999, circa il 74.4 % dei rifiuti urbani è stato smaltito in discarica, il 2.9 % è stato avviato ad impianti di compostaggio di frazioni selezionate, l'8.1 % ad impianti di selezione con produzione di compost frazione secca/CDR e a impianti di bioessicazione, il 7.2 % ad impianti di incenerimento, il 7.4 % ad altre forme di recupero.

1.4 Il ruolo della termodistruzione nell'ambito delle strategie attuali e future per lo smaltimento dei RSU

L'incenerimento consiste nell'ossidazione del materiale combustibile contenuto nel rifiuto operando ad alta temperatura e con eccesso di ossigeno. Tale tecnologia assume, ed assumerà ancora di più in futuro, un ruolo estremamente importante nel sistema integrato di gestione dei rifiuti, sia perché consente una diminuzione notevole del peso e volume del rifiuto, sia perché permette di recuperare significative risorse energetiche, mutando così il concetto di rifiuto in fonte alternativa di energia.

È conveniente, da un punto di vista energetico considerare il rifiuto come l'insieme di 3 componenti:

- Umidità, ovvero acqua intimamente frammista al materiale disomogeneo che costituisce il rifiuto.
- Ceneri, ovvero materia minerale non combustibile che, durante il processo di combustione subisce eventualmente una modificazione del proprio stato fisico ma non della propria composizione chimica: vetro, metalli, pietrisco, frammenti di laterizi ecc…
- Solidi volatili, ovvero quella frazione di rifiuto che durante il processo di combustione subisce una radicale modificazione della propria composizione chimica, generando prodotti gassosi attraverso reazioni fortemente esotermiche. Questa frazione e composta prevalentemente da atomi di carbonio, idrogeno, ossigeno, con contenuti minori di azoto, zolfo, cloro, fluoro e alcuni metalli.

L'incenerimento dei rifiuti, come qualsiasi processo di combustione, comporta un impatto sull'ambiente legato principalmente all'emissione di sostanze pericolose in atmosfera. E' indubbio, quindi, che bruciare dei rifiuti comporta, in assoluto, la dispersione di un certo quantitativo di inquinanti nell'ambiente. Occorre però esaminare la questione secondo un altro punto di vista, che potremmo definire "relativo" e che deriva dal fatto che un impianto di

valorizzazione energetica di rifiuti abbina, in pratica, due funzioni distinte. La prima, la principale, consiste nell'effettuare lo smaltimento di un rifiuto non più recuperabile altrimenti in alternativa alla discarica controllata; la seconda, è quella di recuperare il contenuto energetico, sostituendo quindi in parte le funzioni normalmente svolte da centrali termoelettriche e da impianti di riscaldamento. In altre parole le emissioni che derivano dalla valorizzazione energetica di rifiuti vanno esaminate non solo in termini assoluti ma anche rapportate a quelle che si avrebbero altrimenti attraverso altre forme di smaltimento dei rifiuti o di produzione di energia.

L'applicabilità della moderna tecnologia di recupero energetico dai rifiuti è stata ampliamente dimostrata, a livello internazionale, non solo come fattibilità tecnico economica ma anche sotto gli aspetti di compatibilità e di valenza ambientale *(Sep Pollution 2000).*

Ciò che ostacola nel nostro paese il decollo delle tecnologie di termodistruzione è un problema di consenso politico a livello di istituzioni locali e di opinione pubblica. E' infatti diffuso il convincimento che i pericoli rappresentati da una combustione dei rifiuti, con i rischi conseguenti di immissione in aria di sostanze tossiche, siano tali da prevalere sui vantaggi di ordine economico e ambientale.

Questa preoccupazione è senz'altro ragionevole e motivata da esperienze negative verificatesi nel passato; infatti gli inceneritori funzionanti con una non accurata selezione dei rifiuti da trattare, con tecniche inadeguate di combustione o con gestioni inadeguate, possono emettere tutta una serie di microinquinanti inorganici (metalli pesanti) ed organici (IPA, PCDD/F, PCB) che rappresentano un pericolo per la salute dell'uomo e per l'ambiente.

Oggi tuttavia è possibile sia un controllo accurato delle emissioni, sia soprattutto l'impiego di processi e tecnologie tali da permettere un abbattimento degli inquinanti rilasciati a livelli di sicurezza. La normativa nazionale e comunitaria regolamenta il controllo degli inquinanti che possono presentare una maggiore pressione ambientale, sia in termini quantitativi (massa di inquinante emesso) che qualitativi (persistenza ambientale, tossicità, mobilità, ecc.). Sono aggiunti a questi, parametri indice di un corretto funzionamento dell'impianto quali, ad esempio, il monossido di carbonio che è di importanza strategica sia per la conduzione (buona scorificazione del rifiuto e ottimale recupero energetico), sia per la limitazione della emissione di incombusti che contengono inquinanti particolarmente tossici (IPA,PCDD, PCDF, ecc.). La sorveglianza dei parametri chiave della combustione e del corretto funzionamento dei sistemi di abbattimento, integrata da regolari misure di verifica, consente una reale globale diminuzione del carico inquinante dell'impianto di incenerimento. Per quanto riguarda i controlli essi prevedono la misurazione in continuo di: CO, polveri, COT, HCl, HF, SO_2, temperatura (in camera di combustione e in emissione), ossigeno, pressione, vapore acqueo. Tale monitoraggio avviene mediante

l'installazione di dispositivi automatici di sorveglianza sottoposti, dalle "autorità competenti", ad omologazione, controllo di adeguata installazione e collaudo annuale. Sono previste, inoltre, misure periodiche alle emissioni per i metalli e loro composti (Cd, Tl, Hg, As, Sb, Pb, Cr, Co, Cu, Mn, Ni, V, Sn) e per le PCDDs e PCDFs e gli IPA.

Negli ultimi decenni i limiti delle concentrazioni ammesse per le emissioni hanno subito una drastica riduzione, inoltre in campo legislativo non esiste più la suddivisione tra i diversi comparti ambientali (acqua, aria, suolo), ma l'orientamento è quello di operare secondo una visione globale dei problemi al fine di raggiungere una migliore capacità di intervento.

Si può prevedere che nei prossimi anni nuove tecnologie attualmente in fase di sperimentazione e sviluppo, quali la gassificazione e la pirolisi, troveranno un più alto spazio nel settore permettendo una maggiore possibilità di scelta e di conseguenza un più elevato grado di ottimizzazione nella definizione della configurazione delle piattaforme di smaltimento. In termini energetico-ambientali esse presentano potenziali aspetti interessanti quali:

- Possibilità di conseguire un maggiore rendimento di conversione del contenuto energetico dei rifiuti, attualmente piuttosto limitato negli impianti convenzionali di produzione di energia elettrica mediante l'impiego di cicli a turbina a vapore;
- Riduzione delle portate di effluenti gassosi da sottoporre a trattamenti depurativi;
- Miglioramento delle caratteristiche di innocuizzazione e maggiori potenzialità di riutilizzo dei residui solidi prodotti dal processo (scorie e ceneri volanti);

Allo stato attuale, impianti di trattamento termico, in grado di operare nelle migliori condizioni possibili, sono comparabili ad altri impianti industriali, in termini di inquinamento ambientale e di rischi per la salute umana, tuttavia un inceneritore non è un impianto ad emissioni nulle e il quesito che si pone diventa quello di valutare gli effetti di queste emissioni, anche se ridotte.

2

Emissioni in atmosfera da impianti di incenerimento: il quadro normativo

2.1 L'emanazione delle prime normative tecniche relative all'incenerimento

Come è noto, prima degli anni '70 l'Italia si era segnalata a livello mondiale come un paese leader nell'uso della tecnologia dell'incenerimento dei RSU. Soprattutto la città di Milano poteva vantare due moderni impianti, di potenzialità complessiva attorno alle 1000 t/giorno.

Il chiaro orientamento nazionale verso la scelta dell'incenerimento (almeno al servizio delle città medio grandi) era fortemente supportato dagli igienisti che vedevano nell'azione di termodistruzione il più efficace rimedio contro il rischio igienico sanitario connesso con lo smaltimento dei rifiuti. Questa visione dei problemi di impatto sanitario-ambientale, che di lì a pochi anni si sarebbe rivelata molto limitata, aveva allora condotto all'esigenza di rimuovere dai fumi soltanto l'inquinante microscopicamente più evidente, le polveri, le quali erano poi smaltite in discarica, senza eccessive precauzioni, assieme alle scorie di combustione.

Pertanto, sulla linea dei fumi degli impianti allora in esercizio, erano applicati solo sistemi di depolverazione, tra i quali aveva particolare rilevanza l'elettrofiltrazione per la sua efficienza e convenienza., con la quale si conseguivano risultati di polveri all'emissione inferiori a 100 mg/Nm^3.

All'epoca nessuna normativa imponeva alcun limite di qualità dei fumi all'emissione, mentre dal 1971 erano in vigore i limiti alle immissioni previsti dal Regolamento di esecuzione della Legge 13/7/1966 n. 615 (regolamento del 9/6/1971 n. 322). Come prassi dell'epoca la fissazione di eventuali limiti alle emissioni dai camini era di volta in volta demandata agli appositi Comitati Regionali per l'Inquinamento Atmosferico.

2.2 I primi limiti imposti alle emissioni gassose degli inceneritori

Negli anni '70 affiorarono nuove e più complesse problematiche sanitario-ambientali connesse con la presenza nei fumi di altri macroinquinanti (i gas acidi, ritenuti i principali responsabili delle piogge acide e dei conseguenti effetti sui comparti forestali) e di macroinquinanti di varia natura (diossine, IPA, idrocarburi vari, metalli pesanti, relativamente ai quali si aprì un crescente e forte dibattito circa l'entità delle emissioni e i connessi rischi ambientali e sanitari).

Si sviluppò in contrapposizione l'idea del recupero/riciclo del RSU, che si concretizzò principalmente con l'impianto innovativo di Roma (1000 t/giorno) al quale tecnici e pubblici amministratori guardarono per diversi anni come il modello da imitare per le future strategie di smaltimento dei RSU. L'abbandono di questa tecnologia , attorno alla fine degli anni '70 portò a un timido rifiorire di interesse verso la termodistruzione.

Ma, a segnare questo cambiamento fu soprattutto l'emanazione della prima vera normativa tecnica in campo nazionale, che fissava i limiti sulle emissioni (e i criteri per una buona combustione), fatta dalla Regione Lombardia nel luglio 1982 (" Linee Guida Regionali per i requisiti tecnici e i limiti di emissioni degli impianti di incenerimento dei rifiuti solidi urbani e assimilabili"). Con queste norme la Regione Lombardia ha inteso affrontare, per prima, assieme al problema delle polveri anche quello delle emissioni dei gas acidi e dei macroinquinanti (diossine e metalli pesanti) (Tab.2.1).

Tab.2.1 Valori limite di concentrazione all'emissione per impianti di incenerimento di RSU, fissati dalla Regione Lombardia nel luglio 1982 ("Linee Guida Regionali per i requisiti tecnici e i limiti di emissioni degli impianti di incenerimento dei rifiuti solidi urbani e assimilabili").

PARAMETRO	**VALORI LIMITE** (mg/Nm3)
Polveri totali	
o Valore medio	40
o Valore di punta	50
Σ Metalli pesanti	5
o Cadmio	0.1
o Mercurio	0.1
o piombo	3.0
Carbonio organico totale	10

PCDD+PCDF o TCDD+TCDF (µg/Nm3)	0.001 0.05
PCB+PCN+PCT	0.1
I.P.A	0.05
HC1	50
HF+HBr	3
Cianuri (come HCN)	0.5
Fosforo (come P2O5)	5

In termini generali, già allora erano piuttosto ben studiati i parametri che, nel loro insieme, concorrono ad influenzare il processo di combustione deirifiuti.
Essi sono notoriamente:

- La temperatura di combustione;
- I tempi di permanenza in combustione dei fumi (e del residuo solido);
- L'eccesso d'aria;
- L'omogeneità delle condizioni termodinamiche

Per tener conto di ciò, le linee guida fissarono le condizioni di progettazione e di esercizio della camera di post-combustione come segue:

- Tempo di contatto ≥ 2 secondi
- Temperatura ≥ 1050° C
- Tenore di ossigeno libero ≥ 8% in volume
- Numero di Reinolds ≥ 60000
- Re = ρVD/µ, ove µ, V, ρ rappresentano viscosità, velocità, densità, dei fumi, mentre D rappresenta il diametro equivalente della camera.

Il complesso dei parametri indicati avrebbe dovuto consentire la termodistruzione, " ...con un'efficienza superiore al 99,99% degli inquinanti tossici e pericolosi presenti nei rifiuti o formatisi nelle camere primarie".
In particolare il limite minimo di temperatura 1050° C risultava dall'elaborazione delle prime indicazioni scientifiche sulla cinetica di degradazione termica delle diossine.
Nel 1984 il legislatore nazionale ha definito i criteri per la corretta progettazione e conduzione degli impianti di incenerimento RSU(Deliberazione in data 27 luglio 1984, del Comitato Interministeriale concernente "Disposizioni per la prima applicazione dall'art.4 del DPR 10 settembre 1982, n. 915, concernente lo smaltimento dei rifiuti"). Tali criteri sono basati sull'impiego di una camera di post-combustione con i seguenti requisiti:

- Tempo di contatto ≥ 2 secondi
- Temperatura ≥1050° C
- Tenore di ossigeno libero ≥6% in volume
- Velocità media dei gas nella sezione d'ingresso ≥10 m/sec.

L'unica sostanziale differenza tra i due casi consisteva nella diversa definizione delle condizioni atte ad assicurare la piena turbolenza in camera di post-

combustione, al fine di garantire l'ottimale ed uniforme combustione in tutti i punti della camera e per tutto il tempo di contatto previsto.

Poco dopo , nel novembre 1985 il legislatore nazionale ha introdotto una prima modifica disponendo l'abbassamento del limite minimo di temperatura in post-combustione a 950° C (Deliberazione in data 2° novembre 1985, del Comitato Interministeriale concernente "Modificazioni e integrazioni alle disposizioni per la prima applicazione dell'art.4 del DPR 10 settembre 1982, n. 915, concernente lo smaltimento dei rifiuti").

Il ruolo della temperatura in camera di combustione può essere determinante, nel senso che temperature eccezionalmente basse possono determinare incrementi di diossine e di microinquinanti organici in genere, mentre temperature al di sopra di un certo livello non sembrano avere effetti apprezzabili.

2.3 Emanazione della prima normativa nazionale sui limiti all'emissione

I primi veri limiti sulla qualità delle emissioni a livello nazionale sono contenuti nel Decreto del Ministero dell'Ambiente 12 luglio 1990 "Linee guida per il contenimento delle emissioni inquinanti degli impianti industriali e la fissazione dei valori minimi di emissione", emanato in applicazione del DPR 24 maggio 1988 n. 203. Tali limiti, per i principali parametri, sono illustrati nella(Tab.2.2.).

Questa normativa introduceva dei fattori anomali come il limite sulle diossine totali fissato a valori 1000 volte superiore a quello per cui venivano progettati gli impianti.

Per questo motivo nacque l'esigenza di progettare impianti di termodistruzioni non solo limitati al rispetto dei limiti di leggi all'emissione ma basati sul nuovo concetto della BAT- Best Available Technology, cioè all'avanguardia dei mezzi tecnologici economicamente sostenibili.

In altri termini il principio della BAT assegna all'innovazione tecnologica un ruolo di tutela sanitaria-ambientale prioritario al punto che può spesso precorrere e indirizzare le normative.

Tab.2.2 Valori limite di concentrazione all'emissione per impianti di incenerimento di rifiuti, secondo il Decreto del Ministero dell'Ambiente 12 luglio 1990.

PARAMETRO	**VALORI LIMITE** (mg/Nm3)
Polveri totali	30
Σ Metalli	5
o Cadmio	0.2
o Mercurio	0.2
o Tallio	0.2

Carbonio organico totale	20
PCDD+PCDF	0.004
CO	100
HC1	50
HF	2
HCN	5
NOx (come NO2)	500
SOx (come SO2)	300

2.4 IL DPR 503/97

Il Ministero dell'Ambiente ha di recente formulato nuovi limiti di accettabilità all'emissione di nuovi e vecchi impianti di incenerimento di RSU, nonché di impianti per la combustione di RDF, Refuse Derived Fuel, (oltre che per rifiuti pericolosi). Tali limiti sono di non agevole utilizzo essendo soggetti a una casistica piuttosto articolata, come è evidente dal quadro di Tab.2.3..

Le novità introdotte dalla nuove normativa nazionale sui limiti all'emissione, sono così sintetizzabili:

- Innanzitutto, viene contemplato un nuovo parametro relativo agli ossidi di azoto, normalmente riscontrabili nei fumi a concentrazioni di 400/600 mg/Nm^3. Il limite fissato a 200 mg/Nm^3 impone l'introduzione di sistemi dotati di una maggiore efficienza di abbattimento (es. denox);

Tab.2.3. Valori limite di concentrazione all'emissione per nuovi impianti di incenerimento di RSU e rifiuti speciali non pericolosi secondo la Normativa Nazionale (Decreto 19/11/1997 n. 503 emanato in attuazione delle Direttive 89/369/CEE e 89/429/CEE) e per impianti di combustione di RDF (PCI minimo = 3500 Kcal/Kg) con potenza termica nominale non inferiore a 10 MW, secondo il D.M. del 05/02/98).

PARAMETRI	**VALORI LIMITE PER R.D.F.** Valori medi giornalieri (valori mediorari)	**VALORI LIMITE PER R.S.U. E R.S.**
Polveri totali	10 (30)	10 (30)
o ΣPb, As, Cr, Co, Cu, Mn, Ni, V, Sn	0,5	0,5
o cadmio + tallio	0,5	0,05
o mercurio	0,05	0,05
o zinco	5	non previsto
Carbonio organico totale	1 (4)	1 (4)
TCDDeq.	10 (20)	10 (20)
I.P.A.	(0,1)*	(0,1)*
CO	(0,01)*	0,01
HCl	200	200 (400)
HF	50 (200)	100 (200)
NOx (come NO2)	10 (60)	20 (40)
SOx (come SO2)	50 (100)	50 (100)

- Vengono previsti limiti più restrittivi per HC1, HF, SO_x, carbonio organico, anche se occorre osservare che queste modiche non comportano innovazioni tecnologiche nel trattamento fumi, ma più che altro rappresentano un aggiornamento di limiti eccessivamente ampi previsti dalla precedente normativa nazionale;

- Limiti più restrittivi sono previsti anche per le diossine (ora più correttamente rappresentate dal parametro TCDDeq il quale ha un significato sanitario più completo che non la mera somma PCDD + PCDF) e per i metalli più tossici, Hg e Cd. Per l'ottemperanza ai nuovi limiti di questi tre parametri si rende necessario l'aggiornamento degli schemi tecnologici di depurazione dei fumi.

Il Decreto introduce un'altra novità tecnica di rilievo, rispetto al precedente assetto normativo (e progettuale), costituito dalla perdita del vincolo di una camera di post-combustione fisicamente separata dalle altre unità. Nel D.M. 19/11/1997 n. 503 infatti si fa riferimento all'esigenza di rispettare solo condizioni minime di temperatura di 850° C, per un tempo minimo di 2 sec., nonché un tenore minimo di O_2 del 6%. Vengono dunque imposte condizioni similari alle precedenti (salvo una riduzione della temperatura da 950° C a 850° C), consentendo però di realizzarle anche nel contesto della camera primaria di combustione o della parte iniziale della caldaia (o con il concorso di entrambe). Questo aspetto appare tutt'altro che indifferente alle complesse problematiche da anni dibattute circa il problema delle emissioni di incombusti e circa il ruolo della camera di post-combustione come entità indispensabile per il controllo delle stesse. Merita dunque sviluppare qualche considerazione a riguardo.

E' quanto mai chiaro che temperature sufficientemente elevate, mantenute per un tempo abbastanza lungo e accompagnate da adeguate forniture di ossigeno e buona miscelazione, sono in grado di ridurre drasticamente gli incombusti nei fumi di combustione (come pure nelle scorie). Tali condizioni possono in effetti essere conseguite nelle sola camera di combustione primaria purché correttamente dimensionata e con un'attenta gestione della combustione in sede operativa.

Si consideri al riguardo che per un combustibile disomogeneo qual' è l'RSU, sono soprattutto le fluttuazioni spaziali e temporali di tali parametri quali: temperatura ottimale, eccesso di ossigeno libero, alta turbolenza, alto tempo di contatto, in sede di combustione primaria le vere responsabili dei fenomeni di formazione e distruzione dei microinquinanti organici (diossine) e degli altri incombusti nei fumi. In questo senso si spiegano le notevoli differenze dei livelli di emissione fra inceneritori che bruciano RSU, anche molto simili in qualità, dovute a un importante coinvolgimento delle condizioni termodinamiche di

combustione nel fenomeno di formazione e distruzione dei vari microinquinanti organici.

Pertanto la post-combustione dei fumi, se attuata tramite un'unità fisicamente separata e autonomamente controllata, rappresenta senza dubbio un presidio di sicurezza ambientale più valido, soprattutto per combustioni primarie non adeguatamente controllate, o nella fase transitoria di avviamento dei forni.

In questo senso l'abbandono di tale concetto tra l'altro suffragato da positive esperienze, da parte del legislatore italiano non può che considerarsi un allontanamento dal principio della "Best Available Technology".

2.5 Recenti disposizioni della Comunità Europea

Le ultime disposizioni in ambito europeo sono dettate dalla Direttiva 76/2000CE sull'incenerimento dei rifiuti che ha lo scopo di evitare o di limitare per quanto praticabile gli effetti negativi dell'incenerimento e del coincenerimento dei rifiuti sull'ambiente, in particolare l'inquinamento dovuto alle emissioni nell'atmosfera, nel suolo, nelle acque superficiali e sotterranee nonché i rischi per la salute umana che ne risultino.

In essa sono contenuti le condizioni di esercizio in fase di avviamento, conduzione e arresto dell'impianto con la prerogativa di analizzare in continuo le emissioni al camino.

Viene spiegata la tipologia di rifiuto che può essere incenerita e le condizioni da rispettare nel trattamento; vengono inoltre definiti i seguenti termini:

- HCl: 10 mg/Nm^3 come valore medio giornaliero e 40 mg/Nm^3 come valore "emissione": la diffusione diretta o indiretta nell'aria, nell'acqua o nel suolo di sostanze, vibrazioni, calore o rumore da fonti localizzate o diffuse dell'impianto;
- "valori limite di emissione": la massa, espressa in termini di parametri specifici, la concentrazione e/o il livello di un'emissione, che non possono essere superati in uno o più intervalli di tempo;
- "diossine e furani": tutte le dibenzo-p-diossine e i dibenzofurani policlorurati che comportino rischi per la salute umana.

La direttiva specifica anche i limiti di emissione per macro e microinquinanti che vengono riportati in tabella 2.4.

Tab.2.4 Valori limite di concentrazione all'emissione secondo la Direttiva Europea 2000/76/CE dove

PARAMETRO	Valore medio su 30 minuti (mg/m^3)		Valore medio giornaliero (mg/m^3)
CO	100	150 (3)	50
Polveri totali	30	10	10

TOC	20	10	10
HCl	60	10	10
HF	4	2	1
SO_2	200	50	50
NO_2	400	200	400
Cd + Tl	0.05 **		
Hg	0.05 **		
Σ Sb ,Pb, Cu, Mn, V, Cr, Ni, Co, As	0.05 **		
PCDD + PCDF	$0.1\ 10^{-6}$ ***		

(1) Il 100% dei valori medi su 30 minuti nel corso dell'anno non deve superare i valori limite di emissione elencati in colonna; (2) Il 97% dei valori medi su 30 minuti nel corso dell'anno non deve superare i valori limite di emissione elencati in colonna; (3) Il 95% dei valori medi su 10 minuti nel corso dell'anno non deve superare il limite di emissione previsto; ** Valore medio rilevato in un periodo di campionamento di 8 ore; *** Valore medio rilevato in periodo di campionamento minimo di 6 ore e massimo di 8 ore.

2.6 I limiti imposti per l'inceneritore di Coriano

L'inceneritore di Coriano (Rimini) rientra nella casistica degli impianti autorizzati dall'autorità competente, che in questo caso è la Provincia. La giunta provinciale con delibera n. 621 del 30/12/1998 stabilisce che per quanto riguarda il funzionamento delle singole linee ci si riferisca al D.M. 503/97, mentre per l'impianto nel suo complesso (funzionamento delle tre linee contemporaneamente), vengano rispettati i limiti, espressi in flussi di massa (g/h), indicati in tabella 2.5.

Tabella 2.5 Limiti di emissione dell'impianto di incenerimento di Coriano, previsti dalla Delibera Provinciale n.255/1995.

PARAMETRO	Limiti di emissione in flussi di massa per l'impianto
Pb, Cd, Hg e Ni	325 g/h
Pb	195 g/h
Mn	6.5 g/h
Cr	6.5 g/h
Cd	6.5 g/h
Ni	6.5 g/h
Cu	6.5 g/h
Zn	6.5 g/h
Hg	6.5 g/h
HF e HBr	195 g/h
Materiale particellare	3250 g/h

HCl	3250 g/h
SO_2	13000 g/h
NO_2	20000 g/h
IPA	10 µg/Nm^3
PCDD, PCDF	0.1 ng/Nm^3
PCB	0.1 µg/Nm^3

L'inceneritore di Coriano deve anche rispettare i limiti espressi dal Ministero dell'Industria del Commercio e dell'Artigianato attraverso l'autorizzazione 006/98, che sono più restrittivi rispetto il D.M. n.503 relativamente a :

- HCl: 10 mg/Nm^3 come valore medio giornaliero e 40 mg/Nm^3 come valore medio orario;
- Ni e suoi composti: 0.1 mg/Nm^3 come valore medio rilevato per un periodo di campionamento di un'ora.

È evidente la tendenza in Italia e, più in generale in tutti paesi della Comunità Europea, ad un controllo delle emissioni da impianti di termodistruzione sempre più puntuale e restrittivo, che spesso è frutto di prescrizioni incrociate come nel caso in oggetto.

La normativa nazionale (D.M. 503/97), il Ministero dell'Industria del Commercio e dell'Artigianato (autorizzazione 006/98) e la normativa provinciale (del 621/98) regolamentano le emissioni ai camini del suddetto inceneritore, integrandosi tra loro e garantendo un buon livello di protezione ambientale.

3

Il monitoraggio ambientale

L'evoluzione e la diffusione delle tecnologie, e più in generale le sempre più numerose attività antropiche che costituiscono una minaccia nei riguardi dell'ambiente, hanno accresciuto negli ultimi tempi l'attenzione dei paesi più evoluti verso le problematiche ambientali.

La chimica e le tecnologie chimiche contribuiscono in modo determinante a comprendere i processi che intervengono nell'ambiente ed a proporre le soluzioni idonee per ridurre e prevenire gli impatti provenienti da attività produttive industriali e sociali, per meglio valorizzare le risorse e per un corretto monitoraggio.

Il monitoraggio ambientale è definito come l'insieme delle operazioni che consentono, attraverso la rilevazione di una serie opportuna di indicatori ambientali, di valutare lo stato di qualità dell'ambiente.

Per il raggiungimento di tale scopo si può operare con strumentazioni automatiche o semiautomatiche, le quali provvedono alla rilevazione diretta dell'inquinamento atmosferico (*monitoraggio convenzionale*), e conseguentemente la caratterizzazione ed analisi di matrici che interagiscono con l'atmosfera e che possono alterare la loro qualità in presenza di particolari sostanze aerodisperse (*monitoraggio non convenzionale*). In questo senso, le matrici più significative sono le precipitazioni in genere, il suolo, i corpi idrici, le piante vascolari e altri indicatori biologici.

Per il miglioramento delle strategie di controllo ambientale e per la migliore comprensione dello stato e della dinamica degli ecosistemi, deve crescere il ruolo delle nuove conoscenze e tecnologie informatiche, modellistiche, previsionali e di osservazione, ad integrazione di quanto si va già facendo con l'approccio classico.

Su queste basi si dovrà dunque impostare la *Scienza del Controllo Ambientale*, che richiede l'intervento di molte professionalità tra loro in continuo dialogo, per cogliere, da un lavoro interdisciplinare, tutte le possibili sinergie ed occasioni, in particolare quelle offerte dal mondo della ricerca scientifica, le cui acquisizioni non possono essere estranee, in un equilibrato rapporto biunivoco, all'acquisizione dei dati.

3.1 Gli Indicatori Ambientali

L'ambiente è una realtà complessa che può venire compresa soltanto attraverso l'analisi di un elevato numero di fattori. Perciò sono necessarie competenze molto differenziate e spesso strumentazioni disponibili soltanto in laboratori specializzati. Anche la valutazione dei risultati richiede l'intervento di specialisti. Per questi motivi già da tempo si è posto il problema di individuare strumenti capaci di fornire un'informazione sintetizzando un certo numero di caratteristiche: gli *indicatori.* Gli indicatori ambientali nascono dunque dall'esigenza di disporre di un dato che permetta di esprimere un giudizio, anche se largamente orientativo, sullo stato dell'ambiente.

Le definizioni del termine *indicatore* sono molteplici. In letteratura quelle più ricorrenti ed accreditate, gli attribuiscono i seguenti significati:

- entità semplice o complessa che viene utilizzata e misurata al posto di un'altra entità per operazioni mentali e pratiche (*Malcevischi, 1987*);
- rappresentazione sintetica di una realtà complessa, cioè caratteristica o insieme di caratteristiche che permettono di cogliere un determinato fenomeno (*Schimdt di Friedberg, 1987*);
- parametro o valore derivato da parametri che fornisce informazioni su un fenomeno e il cui significato va al di là delle proprietà direttamente associate al valore del parametro (*OECD, 1994*);
- modello che permette di monitorare e comunicare informazioni (*Alberini, Bettini, 1996*).

Ciascuna definizione chiarisce immediatamente una serie di aspetti importanti e non trascurabili. La funzione intrinseca degli indicatori è quella di indicare lo stato o la variazione di stato di un fenomeno che non sia di per sé assoggettabile a misurazione diretta.

Ogni indicatore ha un carattere specifico e spesso riduttivo rispetto alla globalità del fenomeno che intende rappresentare. Per descrivere nel modo più attendibile quest'ultimo è perciò indispensabile selezionare una pluralità di indicatori i quali vengono accorpati in indici attraverso procedure di aggregazione di tipo statistico o direttamente correlati al fenomeno analizzato attraverso tecniche chemiometriche.

3.2 Criteri di selezione di Indicatori Ambientali

I più famosi enti internazionali ed europei (tra questi OECD, EUROSTAT, WRI-World Resources Institute) hanno individuato una serie di criteri mediante i quali selezionare opportunamente gli indicatori ambientali. In definitiva tali criteri oltre a costituire il riferimento per la formulazione e selezione di indicatori, mettono in evidenza quali caratteristiche dovrebbe avere quello che si potrebbe definire un indicatore "ideale".

I principali criteri individuati riguardano:

a) La rilevanza e l'utilità per gli utilizzatori.

Gli indicatori ambientali dovrebbero essere in grado di:

- fornire un'immagine realistica e rappresentativa dello stato dell'ambiente;
- essere semplici e di facile interpretazione;
- delineare il trend nel tempo;
- essere adattabili ai cambiamenti dell'ambiente e delle attività umane;
- permettere la comparazione tra gli indicatori prodotti su scala nazionale;
- essere confrontabili rispetto ad una soglia o un target così che gli utilizzatori possano testarne l'utilità ed attribuire un corretto significato ai valori ad essi associati.

b) La flessibilità analitica.

Gli indicatori dovrebbero:

- avere una credibilità teorica e scientifica;
- basarsi su standard internazionali ed essere riconosciuti universalmente validi;
- confrontarsi con i modelli di previsione e con i sistemi di informazione;

c) La misurabilità.

Ai fini dell'implementazione di sistemi di monitoraggio, gli indicatori devono possedere, inoltre, i seguenti requisiti:

- accessibilità: devono essere misurabili in modo semplice e preciso, devono avere una soglia di accessibilità analitica accessibile con le tecniche standard;
- affidabilità: devono essere misurati con il minimo errore sistematico;
- operatività: devono poter essere utilizzati per programmare operazioni di intervento basate su un'analisi costi–benefici.

3.3 Sistema Integrato di Monitoraggio Ambientale

La valutazione integrata dei fenomeni d'impatto sull'ambiente e sulla salute costituisce l'obiettivo quale sfida più attuale per gli operatori del settore, in quanto comporta un cambiamento rilevante nel modo di operare sul territorio e una modifica del modello di approccio alle tematiche ambientali.

Il Sistema Integrato di Monitoraggio Ambientale (SIMA) rappresenta, sia dal punto di vista del controllo, sia dal punto di vista scientifico, una innovazione che si sta rivelando estremamente utile al fine di determinare l'impatto complessivo, sulle diverse matrici ambientali, conseguente alle ricadute di inquinanti emessi da una fonte di inquinamento.

Le azioni relative al controllo e monitoraggio applicato ai processi produttivi presentano delle difficoltà sperimentali complesse, è quindi di importanza fondamentale definire l'approccio metodologico da utilizzare; di seguito vengono indicate e descritte le diverse fasi di approfondimento necessarie per l'implementazione di un SIMA (Fig. 3.1.).

1. *Caratterizzazione della fonte di contaminazione*: consiste nella determinazione della concentrazione di inquinanti emessi, nella registrazione delle caratteristiche tecnologiche e delle condizioni di esercizio dell'impianto, nel calcolo dei flussi di massa degli inquinanti emessi e dei Fattori di Emissione ed, eventualmente, nella compilazione di un LC in un contesto di LCA. Questo step, troppo spesso trascurato o ritenuto poco importante, risulta di fondamentale importanza ai fini della definizione degli obiettivi del programma di monitoraggio, che vengono individuati sulla base delle pressioni ambientali esercitate dall'attività produttiva in esame. A questo fine si dovrà porre maggiore attenzione sugli aspetti più critici e su quelli che, per cause diverse, sono caratterizzati da gradi di incertezza non trascurabili;

2. *Scelta degli Indicatori Ambientali:* la scelta dei parametri da monitorare va fatta tenendo in considerazione sia le caratteristiche delle emissioni della fonte di contaminazione, sia i criteri di selezione di un indicatore, ampiamente descritti nel paragrafo precedente. Inutile dire che tale fase condiziona l'intero sistema di controllo, una scelta errata può fornire dati scarsamente significativi, pertanto, è consigliabile soffermarsi nell'individuazione degli indicatori, evitando errori grossolani in sede di impostazione;

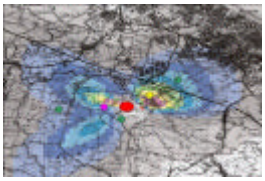
3. *Individuazione dei corpi recettori*: l'emissione di sostanze inquinanti nelle vicinanze di una fonte di contaminazione segue un percorso di diffusione dipendente da numerose caratteristiche fisiche relative al territorio circostante (geografiche, morfologiche, orografiche, climatiche, meteorologiche, ...).

La previsione dei percorsi preferenziali di diffusione degli inquinanti, attraverso l'elaborazione o, più frequentemente, l'utilizzo di un modello matematico o statistico già collaudato, implementato su un calcolatore, rappresenta uno strumento assai importante al fine di stabilire quali siano i siti di campionamento nei quali si può trovare la maggior quantità di inquinante propagatosi dalla sorgente studiata. Inoltre, attraverso questo strumento è possibile effettuare una mappatura territoriale dettagliata e limitare il numero dei siti di campionamento, localizzandoli nei punti ritenuti più significativi per studiare il fenomeno di contaminazione.
Sulla base delle simulazioni ottenute, nel breve e nel lungo periodo, è opportuno dislocare le postazioni di rilevamento. Si dovrà fare attenzione affinché i luoghi scelti siano il più possibile rappresentativi dell'area sottoposta a controllo, ricordando che una non corretta dislocazione può fornire dati non significativi relativi all'area controllata ed un numero elevato di postazioni può, in alcuni casi, portare un eccessivo costo di installazione e di gestione. E', inoltre, doveroso ribadire che è senza dubbio assai più opportuno disporre di un numero ristretto di postazioni nelle quali vengono rilevati un elevato numero di inquinanti, piuttosto che un numero elevato di postazioni per la rilevazione di un solo inquinante.

4. *Caratterizzazione dei comparti ambientali*: devono essere predisposte metodologie di controllo affidabile delle ricadute in matrici ambientali di diverso tipo (deposizioni atmosferiche secche ed umide, suolo e sottosuolo, vegetazione, corpi idrici superficiali e di falda) allo scopo di avere una molteplicità di dati e poter quindi ottenere una visione il più possibile completa dell'impatto ambientale. Tutto ciò richiede la messa a punto di strumentazione e di opportune procedure di campionamento, trattamento ed analisi delle matrici ambientali considerate soprattutto in assenza di procedure ufficiali e di riferimento;

5. *Elaborazione dei dati e ricerca di correlazioni*: sono necessarie tecniche chemiometriche per individuare relazioni di causa–effetto tra la concentrazione degli inquinanti nelle emissioni e nelle matrici ambientali, confrontando le loro similarità. La sfida consiste nel trovare il percorso ambientale degli inquinanti nelle varie matrici, anche se le reazioni e le interazioni che vi avvengono sono molto diverse, a causa di processi di natura chimica, fisica, biologica.

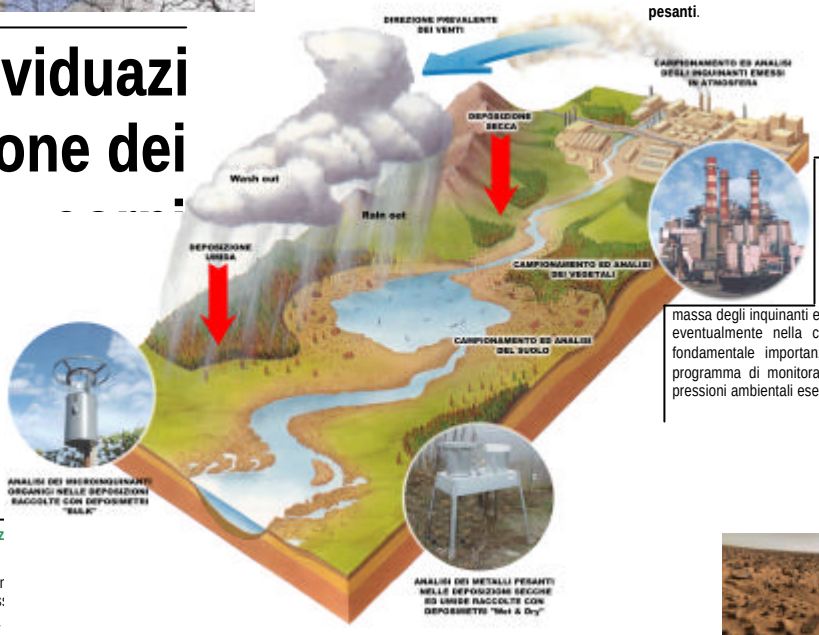
Fig. 3.1 Le diverse fasi di approfondimento di un SIMA



2 Scelta degli indicatori ambientali

Nell'ambito di un Sistema Integrato di Monitoraggio Ambientale è necessario che un Indicatore sia scelto in modo tale da essere rappresentativo per ogni matrice studiata. Esso deve costituire la spia di un rilascio anomalo nell'ambiente e dal confronto tra la sua concentrazione misurata ed i valori di "fondo naturale" deve essere possibile risalire ad un rapporto di causa–effetto. Come Indicatori Ambientali sono stati presi in considerazione i **metalli pesanti**.

3 Individuazione dei

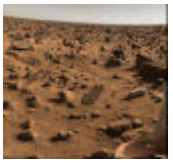


1 Life Cycle Inventory (LCI) applicato ai processi produttivi

Consiste nella determinazione della concentrazione di inquinanti emessi, nella registrazione delle caratteristiche tecnologiche e delle condizioni di esercizio dell'impianto, nel calcolo dei flussi di massa degli inquinanti emessi e dei Fattori di Emissione, ed eventualmente nella compilazione di un LCA. Tale fase risulta di fondamentale importanza ai fini della definizione degli obiettivi del programma di monitoraggio, che vengono individuati sulla base delle pressioni ambientali esercitate dall'attività produttiva in esame.

4 Analisi delle deposiz

Tramite campionatori prelevare separatamente car e umida; in alternativa si pos Bulk che raccolgono la determinazione dei metalli pe la quantificazione della ricaduta e della sua distribuzione spazio-temporale.

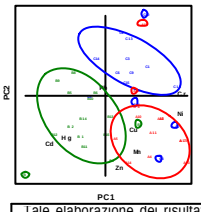


4 Analisi del suolo

L'indagine di questo comparto ambientale può mettere in evidenza eventuali fenomeni di contaminazione locale oltre a processi di arricchimento direttamente imputabili alla fonte di contaminazione.

alisi di indicatori biologici

4 La biovalutazione permette indagini estensive e diffuse sul territorio, indirizzate e guidate all'approfondimento strumentale o di altre tecniche di monitoraggio, consentendo indagini mirate e più oggettive.
Prevede la determinazione degli inquinanti considerati nei tessuti di piante vascolari, muschi, licheni, api, e altri organismi.



5 Elaborazione dati e ricerca di correlazioni

La notevole quantità di dati analitici che si ottengono seguendo lo schema del programma di monitoraggio illustrato, necessita di una visione di insieme e di una interpretazione sintetica, per dare un'informazione organica relativa agli impatti ambientali derivante dalla fonte di contaminazione.
Tale elaborazione dei risultati si effettua mediante metodi statistici, volti non solo a rilevare eventuali Fattori di Arricchimento dell'inquinante considerato in una data matrice ambientale o ad esprimere l'andamento nel tempo della sua concentrazione, ma anche a riconoscere una correlazione di causa–effetto che lega l'emissione della sostanza alla presenza riscontrata nell'ambiente.

La rete di monitoraggio dei diversi parametri ambientali deve essere mantenuta efficiente con continuità, per consentire valutazioni nel lungo periodo. E' evidente infatti che la risposta del sistema ambiente alle sollecitazioni esterne, positive o negative che siano, possono manifestarsi anche a distanza di anni, ben oltre l'evidenza momentanea, che anzi, a volte, può risultare ingannevole.

Le procedure seguite nel campionamento, nel trattamento e nell'analisi dei campioni devono corrispondere, per quanto possibile, alle indicazioni fornite dagli organismi di unificazione e standardizzazione e agli interventi legislativi relativi. Tra gli organismi preposti si possono citare, per l'Italia, ANPA (Agenzia Nazionale per la Protezione dell'Ambiente), ISS (Istituto Superiore di Sanità), IRSA–CNR (Istituto di Ricerca Sulle Acque del Consiglio Nazionale delle Ricerche), UNICHIM (ente di normazione tecnica operante nel settore chimico, nel quadro delle attività cui sovraintende l'Ente Nazionale Italiano di Unificazione, UNI), mentre in campo internazionale le più importanti sono CEN (Comitato Europeo di Normazione), ISO (International Organization for Standardization), EPA (Environmental Protection Agency, degli Stati Uniti).

Per alcune matrici ambientali però non esistono metodi ufficiali; è il caso, ad esempio, delle deposizioni atmosferiche secche ed umide e dell'analisi di campioni vegetali. Occorre, in questi casi, effettuare una ricerca bibliografica accurata, in modo da poter disporre delle acquisizioni più recenti negli studi metodologici o meglio dedicare al singolo caso una ricerca sperimentale approfondita.

L'implementazione di un SIMA applicato ai processi produttivi che possono presentare problematiche di impatto ambientale permette il raggiungimento dei seguenti obiettivi:

- valutazione dell'impatto ambientale della fonte di contaminazione;

individuare eventuali fonti secondarie di contaminazione;

- fornire, attraverso la misura di specie inquinanti e di parametri meteorologici, un insieme di dati rappresentativi relativi ai processi di inquinamento atmosferico al fine di avere un quadro conoscitivo che consente una più efficiente tutela della salute pubblica e del territorio;
- verificare la rispondenza di modelli fisico-matematici a rappresentare la dinamica spazio-temporale dei fenomeni dispersivi degli inquinanti in situazioni specifiche;
- fornire indicazioni sia per la valutazione sistematica dell'inquinamento sia per la previsione di situazioni di emergenza;
- documentare il rispetto ovvero il superamento degli standard di qualità previsti per i diversi comparti ambientali nel territorio analizzato;
- elaborare un piano di interventi operativi per ridurre al minimo la pressione ambientale della sorgente di contaminazione;
- verificare l'efficacia degli interventi di risanamento adottati.

4

Il biomonitoraggio

Uno dei modi migliori per determinare l'estensione e l'impatto dei contaminanti sugli organismi viventi consiste nel valutare e quantificare i livelli di inquinanti sugli organismi stessi, tra cui si possono ricordare: fitoplancton, briofite (muschi), tracheofite (piante vascolari), licheni ma anche molluschi, anellidi, pesci, api e altri insetti appartenenti al regno animale che, per mezzo di opportune tecniche, possono essere utilizzati per monitorare la qualità di diversi ecosistemi, quali l'atmosfera, l'idrosfera e la geosfera.

Il monitoraggio dell'inquinamento mediante l'uso di organismi viventi prende il nome di biomonitoraggio.

4.1 Gli indicatori biologici

Gli indicatori biologici possono essere utilizzati per scopi diversi, a seconda delle loro caratteristiche, ai fini della valutazione degli effetti degli inquinanti. In tal senso si distinguono:

- Bioindicatori: mostrano elevata sensibilità nei confronti dei contaminanti atmosferici e già a basse dosi manifestano sintomi chiari e specifici facilmente quantificabili. Generalmente i sintomi principali presi in considerazione sono le modificazioni morfologiche, le variazioni della vitalità (modificazioni fisiologiche) e i danni genetici.

  Un buon bioindicatore deve possedere le seguenti caratteristiche:

  - sensibilità nota ed elevata a determinate sostanze inquinanti;
  - ampia distribuzione nell'area indagata;

- lungo ciclo vitale;
- uniformità genetica nella zona sottoposta ad indagine.

- Bioaccumulatori: viene sfruttato il principio opposto a quello della bioindicazione, ricercando quelle specie maggiormente resistenti all'inquinamento atmosferico, in grado di accumulare per lungo tempo notevoli quantità di macroinquinanti e contaminanti in tracce, quali i metalli pesanti, alcuni composti organici e i radionuclidi. Un organismo è adatto ad essere utilizzato come bioaccumulatore se presenta determinate caratteristiche, in particolare:
  - capacità di accumulare le sostanze esaminate possibilmente in correlazione con la concentrazione dei contaminanti nell'ambiente;
  - alta tolleranza per gli inquinanti indagati; al fine di sopravvivere e bioaccumulare anche in presenza di elevate concentrazioni;
  - ampia distribuzione nell'area indagata;
  - nessuna o ridotta capacità di assorbire contaminanti dal substrato.
- Indicatori di presenza: la variazione della loro distribuzione geografica è correlabile all'intensità dell'inquinamento.

Da un punto di vista operativo, si parla, inoltre, di *biomonitoraggio attivo*, quando gli indicatori biologici vengono introdotti deliberatamente nell'ambiente da esaminare mediante tecniche di trapianto, e *biomonitoraggio passivo*, quando si sfruttano organismi e specie già presenti nel territorio da monitorare.

Per quanto concerne l'uso di compartimenti biologici quali mezzi diagnostici dell'inquinamento ambientale, è importante sottolineare che gli organismi mobili (rappresentati da vari gruppi di animali, quali api, bombi e altri insetti), proprio per la loro capacità di spostarsi, pongono difficoltà interpretative in quanto sussiste l'impossibilita di appurare se e quanto una loro contaminazione è realmente indicativa di un'analoga contaminazione del sito ove sono raccolti. Inoltre, fisiologia e metabolismo sono spesso controllati da sesso, età, periodo stagionale, ecc., nonché dalla posizione dell'organismo nella catena trofica e dalle interazioni con gli altri organismi con i quali convive, influenzando in maniera notevole e diversificata nel tempo l'attività del bioindicatore.

4.2 Biovalutazione e misure strumentali

L'interpretazione e valutazione della risposta del bioindicatore all'azione di disturbo ambientale che si intende rilevare rientra nelle procedure di biovalutazione. Soprattutto quando si tratta di inquinamento e di alterazione degli ambienti, è legittimo fare un confronto tra biovalutazione e misure strumentali al

fine di definire al meglio pregi, vantaggi ed eventuali possibilità di integrazione dei due metodi.

La biovalutazione differisce dalla misura strumentale, perché:

- fornisce stime indirette, che hanno una minore precisione e una minore oggettività delle misure dirette di tipo strumentale;
- la sua risposta è mediata e sintetizza l'azione di tutte le componenti ambientali; per contro lo strumento di misura è selettivo e preciso, ma non è in grado di evidenziare gli effetti sinergici;
- il bioindicatore può sviluppare un buon grado di adattamento all'inquinamento, attraverso barriere selettive, forme di inertizzazione, meccanismi di espulsione rapida delle sostanze tossiche, falsando il risultato della biovalutazione; gli strumenti di misura, se mantenuti efficienti, non subiscono variazioni nelle prestazioni;
- spesso le misure sono il risultato di un'attività stagionale, mentre lo strumento può funzionare tutto l'anno;
- il bioindicatore risponde alle azioni di disturbo con reazioni diversificate per la diversa irritabilità biologica non solo dei gruppi sistematici, ma anche degli individui; lo stesso individuo può variare la sua risposta alle azioni di disturbo da periodo a periodo o da un anno all'altro; lo strumento di misura, correttamente tarato ed efficiente, è coerente nelle misure;
- permette di evidenziare gli effetti di più tipi di contaminanti, segnalando anche la presenza di nuove sostanze inquinanti; gli strumenti rilevano solo le sostanze per le quali sono stati progettati;
- il bioindicatore può essere vantaggiosamente usato per valutare parametri non misurabili strumentalmente, come la complessità biologica, il valore ecologico, il valore estetico, la qualità e il senso (progressivo, regressivo) delle trasformazioni dinamiche delle comunità, gli effetti delle azioni di cura degli ecosistemi, i processi di accumulo del danno che portano a manifestazioni di deperimento del bioindicatore;
- hanno costo più ridotto, sono svincolati dall'esigenza di energia elettrica, non richiedono interventi tecnici di calibrazione e manutenzione; rispetto il monitoraggio strumentale, danno quindi la possibilità di creare reti di studio fitte e ampie allo stesso modo; fornire modelli sulla distribuzione degli inquinanti più dettagliati;
- offrono garanzia di buona adattabilità, essendo possibile impiegare specie diverse per vari inquinanti, e forniscono informazioni retroattive, perché i sintomi possono essere riscontrati anche ad una certa distanza di tempo dall'episodio d' inquinamento;
- pur con tutte le precauzioni del caso, la biovalutazione si presenta anche a efficaci applicazioni didattiche e di informazione della popolazione.

I due tipi di rilevamento sono alternativi nei metodi, ma non nei fini, perché si integrano: la biovalutazione permette indagini estensive e diffuse sul territorio,

mentre la misura strumentale è pur sempre da integrare in una rete di punti di rilevamento; conseguentemente, la biovalutazione rappresenta una sorta di semiotica ambientale che permette di indirizzare e guidare l'approfondimento strumentale, facendo risparmiare tempo e denaro, consentendo indagini mirate e più oggettive. Dall'analisi comparata delle prestazioni offerte dagli analizzatori automatici e dalle tecniche di biomonitoraggio deriva che non esistono le premesse per la sostituzione delle prime con il rilevamento biologico, ma risulta necessaria l'integrazione tra le due metodologie, in modo da poter indirizzare le decisioni relative al dislocamento delle stazioni di monitoraggio operanti su base chimico-fisica, e soprattutto avere un quadro completo dello stato di inquinamento in termini di concentrazione delle sostanze tossiche e di intensità degli effetti che ne derivano.

4.3 Bioaccumulo di metalli pesanti: il percorso dall'atmosfera alla cellula vegetale

La distribuzione di elementi minerali nei tessuti delle specie vegetali è importante per capire i meccanismi di tolleranza e per pianificare adeguate strategie di monitoraggio.

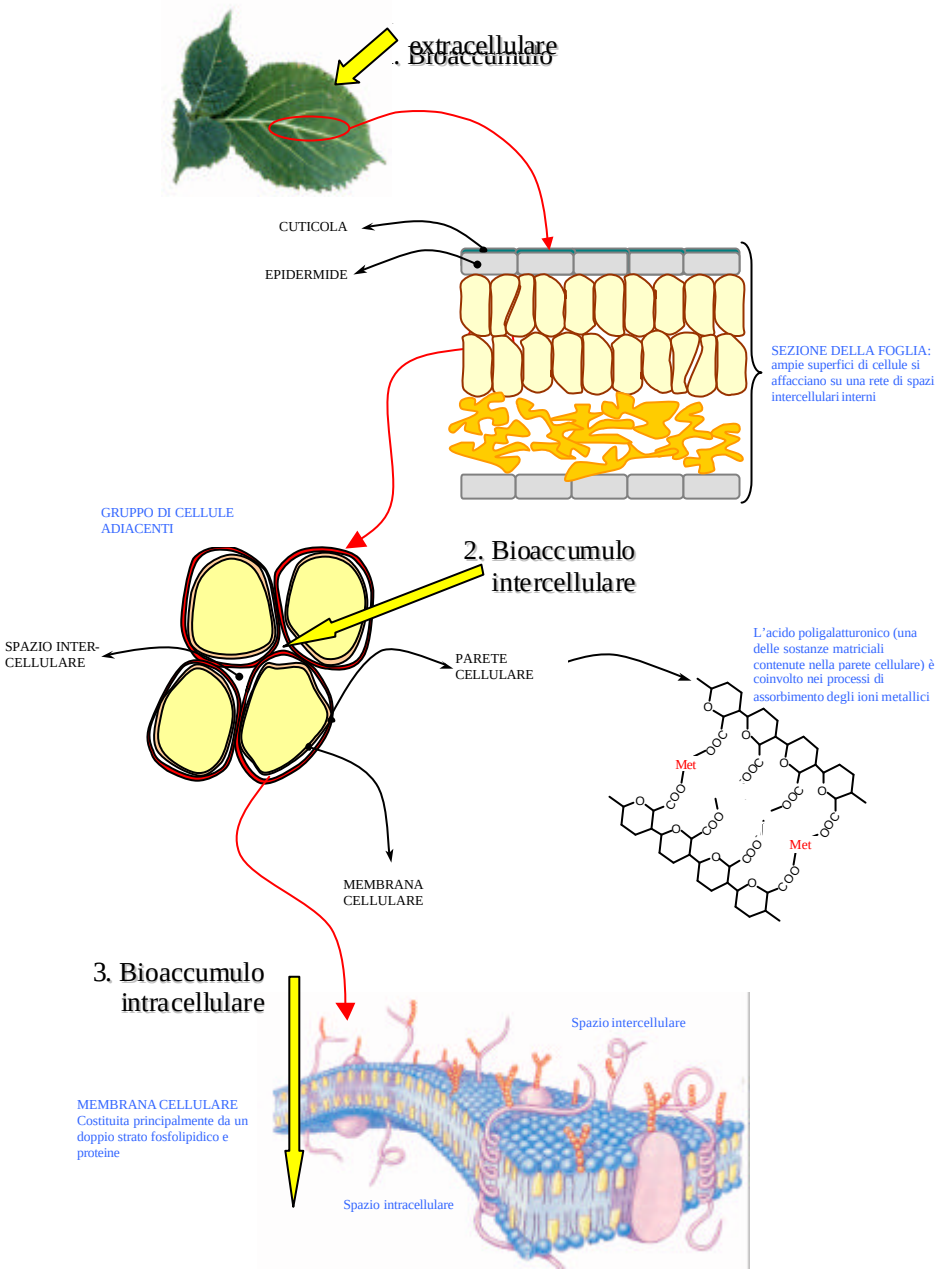
I fenomeni che sono coinvolti nel bioaccumulo di metalli pesanti possono essere extra-, inter- e intra-cellulari (Fig.4.1).

In particolare, i metalli pesanti possono trovarsi adsorbiti come particolato sulla superficie degli organi vegetali (foglie, germogli, fusto, radice) o disciolti nella soluzione extracellulare (bioaccumulo extracellulare), in proporzioni variabili a seconda della morfologia fogliare, caratteristica della specie, e delle dimensioni e conformazione del apparato aereo della pianta stessa, fortemente influenzato da età, clima, periodo stagionale, disponibilità di elementi nutritivi e di acqua, posizione rispetto eventuali ostacoli.

Dalla superficie dell'epidermide i metalli pesanti possono traslocare all'interno dei tessuti vegetali e precisamente negli interstizi della parete cellulare, (bioaccumulo intercellulare) che , grazie alle sue caratteristiche chimico fisiche, interviene in numerosi processi fisiologici della pianta, quali, l'assorbimento ed il trasporto dell'acqua e dei minerali e la traspirazione. Uno dei costituenti fondamentali della parete cellulare è la cellulosa che costituisce la cosiddetta tessitura, tuttavia, soprattutto negli strati esterni, trovano spazio altri componenti quali, pectine, proteine, emicellulose, ecc. (sostanza matriciali). Le pectine assumono un ruolo fondamentale nell'assorbimento degli ioni metallici: sono formate per buona parte da lunghe catene di acido poligalatturonico (il cui monomero deriva dall'ossidazione del gruppo alcolico primario del galattosio), i cui gruppi carbossilici possono essere esterificati da gruppi metossilici, o restare liberi rappresentando, in quest'ultimo caso, una notevole riserva di cariche negative fisse nella parete. Ad esse aderiscono elettrostaticamente cationi

metallici soprattutto bivalenti sistemandosi a ponte tra due catene peptiche adiacenti.

Fig. 4.1 Il bioaccumulo di metalli pesanti negli organismi vegetali .



Le particelle così assorbite possono, attraverso fenomeni di scambio cationico, dissolvere nella soluzione acquosa che occupa gli interstizi della parete cellulare

e da qui attraversare la membrana citoplasmatica accumulandosi come materiale solubile od insolubile nel citoplasma o nei vacuoli all'interno della cellule (bioaccumulo intracellulare).

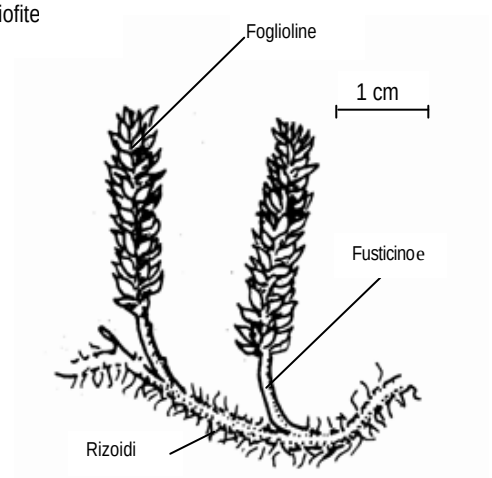
I fenomeni di bioaccumulo extra e intercellulari sono passivi, e quindi regolati solo da forze di natura fisica, mentre il bioaccumulo intracellulare è il risultato di un attivo processo biologico, che usa siti di trasporto attraverso le membrane con vari gradi di selettività e che, inevitabilmente è accompagnato dal consumo di energia.

In alcuni organismi la parete cellulare delle cellule più superficiali è rivestita esternamente da uno strato continuo di cutina detto cuticola che, in alcuni casi, può essere ricoperta da un secondo strato costituito da cere. Tali sostanze conferiscono impermeabilità, proteggendo la pianta da un'eccessiva traspirazione, facendo in modo che questo fenomeno abbia luogo principalmente attraverso gli stomi dove è possibile un controllo da parte della pianta stessa. Le specie prive di cuticola e di una spessa parete cellulare sono maggiormente predisposte all'accumulo di metalli pesanti nei loro tessuti, in quanto tutta la superficie dell'epidermide può essere coinvolta in fenomeni di scambio cationico.

4.4 Le briofite

Le briofite sono organismi eucarioti, autotrofi, a vite prevalentemente terrestre, tassonomicamente suddivise in muschi ed epatiche.

Fig. 4.3 Le Briofite

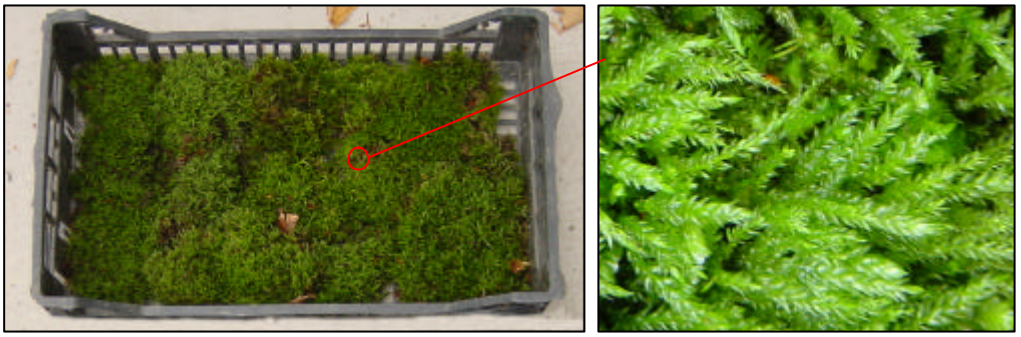


I muschi sono vegetali a grado di organizzazione piuttosto primitivo: mancano di veri e propri organi specializzati (fusto, foglie e radici) e di vasi conduttori, non sono dotati di un efficiente apparato per l'assorbimento dell'acqua dal terreno, né di uno strato impermeabile di cuticola in grado di ridurre il tasso di traspirazione.

Generalmente sono costituiti da una porzione allungata, detta fusticino, da cui si dipartono delle appendici laterali appiattite, le foglioline, e da una parte basale,

i rizoidi, con funzione di ancoraggio al substrato (Fig. 4.3 e 4.4). I fusticini possono raggiungere lunghezze di alcuni centimetri ed essere semplici o ramificati; di frequente, sono riuniti in un gran numero a formare un cuscinetto che ricopre estese superfici di suolo o rocce nei boschi.

Fig. 4.4 Porzione di tappeto muscinale in cassetta e primo piano del muschio .



La maggioranza dei muschi ricava i nutrimenti necessari direttamente dall'atmosfera, non avendo sviluppato un vero e proprio apparato radicale o un tessuto di conduzione per l'acqua. I metalli pesanti ed altri microelementi sono perciò assunti attraverso la superficie delle foglioline; ciò significa che la concentrazione di tali elementi in questi organismi può essere strettamente correlata alla deposizione atmosferica, in quanto i processi di assorbimento dal substrato possono essere esclusi.

Fanno eccezione certe briofite, per le quali sembra che avvenga un accumulo di metalli che provengono dal substrato, principalmente acausa della risalita capillare di acqua; tali specie sono meno adatte al monitoraggio delle deposizioni atmosferiche.

I livelli di metalli accumulati nei muschi, di solito, sono molto superiori a quelli registrati nelle piante vascolari, grazie alla superiore capacità di scambio cationico della parete cellulare e soprattutto alla loro particolare morfologia.

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

- sono generalmente prive di una cuticola protettiva e di una spessa parete cellulare; ciò rende i loro tessuti facilmente permeabili all'acqua e ai minerali, inclusi gli ioni metallici;
- i loro tessuti (costituenti la parete cellulare) hanno numerosi siti attivi (gruppi carichi negativamente) che agiscono come efficienti scambiatori cationici. E' lecito supporre la presenza di gruppi con particolare affinità per cationi metallici (acidi poliuronici nella forma non esterificata);

- non possiedono ne tessuti di conduzione legnosi ne tessuti di sostegno lignificati, di conseguenza l'assorbimento dell'acqua avviene attraverso tutta la loro superficie. Le briofite in fase di disidratazione non muoiono, ma entrano in uno stato di quiescenza e, se nuovamente bagnate, ritornano a svolgere le loro funzioni vitali;
- il loro rifornimento minerale è ottenuto principalmente dalle deposizioni di particelle e di sali solubili. Il substrato riveste poca o nessuna importanza nell'apporto di minerali. Esistono però delle eccezioni: in quanto in alcuni muschi sembra esservi un assorbimento di metalli al suolo, principalmente per mezzo della risalita capillare di acqua;
- la formazione di nuova biomassa, per altro scarsa, avviene sulla sommità di quella vecchia, precludendo qualsiasi contatto o interazione con il suolo o il substrato;
- in certe specie di muschi come l'Hylocomium splendens e nel genere Sphagnum, è possibile riconoscere e separare gli incrementi annuali di crescita, facilitando la determinazione dell'età e il tempo di esposizione del materiale usato;
- ad eccezione di alcune specie, non sembra esservi nessuna traslocazione di metalli pesanti tra segmenti adiacenti o dalla vecchia biomassa a quella in via di sviluppo;
- molte specie sono largamente diffuse (cosmopolite o circumpolari) in determinati habitat;
- grazie alla loro longevità, a seconda della specie e del metodo di campionamento, la briofite possono essere utilizzate per valutare le deposizioni durante più anni.

I principali limiti della briofite come indicatori sono cosi riassunti:

- le specie più adatte per valutare le deposizioni sono spesso assenti nelle aree urbane in quanto sensibili alle alte concentrazioni di SO_2 nell'aria; risulta, quindi, inevitabile il ricorso alle tecniche di trapianto;
- in concomitanza con situazioni ambientali particolari (per esempio deposizioni acide) potrebbe verificarsi un assorbimento incompleto di alcuni metalli (principalmente Zn e Cd), caratterizzati da un'affinità ridotta per gli scambiatori cationici del tessuto;
- la scelta dei punti di campionamento può essere determinante e forse più critica che nel caso di altre metodologie.

Da circa trenta anni l'uso di briofite come biomonitori riscuote attenzione e consenso come metodo per la determinazione delle deposizioni di molti elementi (Ag, Al, Ba, Be, Bi, Ca, Cd, Ce, Co, Cr, Cs, Cu, Fe, Ga, Ge, K, Mg, Mn, Mo, Na, Nd, Ni, Pb, Pr, Rb, Sn, Sr, Ti, Th, U, V, Zn), che sono state utilizzate a loro vota

per monitorare i livelli di contaminazione atmosferici. Tuttavia il livello di inquinanti nei muschi dipende da molti fattori, incluse le caratteristiche morfologiche. Il campionamento di numerose specie di muschio per monitorare l'inquinamento atmosferico su larga scala, fornisce dati che sono di non facile interpretazione e al tempo stesso ancora non è chiaro come vengano rappresentate le deposizioni di corti tempi di esposizione.

E' stato dimostrato che l'efficienza di ritenzione di metalli decresce nell'ordine Fe> Mg> Ca> K, Na mentre per quanto riguarda i metalli in traccia l'efficienza di ritenzione varia nell'ordine: Cu, Pb> Ni> Co> Zn, Mn.

Il termine "uptake" (accumulo) è spesso riferito alla quantità totale di metalli che è associata ai muschi, e che può essere riferita alla presenza dei metalli intra, extra e intercellulari, considerando così anche particelle depositate. La componente intracellulare risulta di maggior interesse per gli studi sulla tossicità che sono evidentemente meglio correlabili agli effetti metabolici. In modo meno evidente è stata correlata la frazione extracellulare, in determinate specie di muschio, con i flussi di deposizione, tuttavia le particelle depositate e di conseguenza gli inquinanti ad esse associati, aumentano avvicinandosi alla fonte di contaminazione o vicino ai centri urbani.

4.4.1 Metodologie di monitoraggio

Le tecniche basate sull'utilizzo dei muschi come bioaccumulatori di metalli pesanti sono molteplici:

- utilizzazione dei muschi indigeni in loco, non soggetti a nessun tipo di trattamento fino alla determinazione del livello di contaminazione (biomonitoraggio passivo). Il muschio indigeno rappresenta la "memoria passata" delle deposizioni di metalli pesanti avvenute nell'arco di tempo compreso tra il momento della raccolta sino a un periodo antecedente di 10-15 anni a seconda della lunghezza del tallo che viene prelevata. Permette quindi di ricostruire in parte le vicissitudini e la storia di grandi aree (migliaia di km^2) e/o ridotte aree (pochi km^2). La principale limitazione all'utilizzo ricorrente di briofite autoctone per il monitoraggio dei metalli in traccia consiste nel fatto che non sempre risulta possibile reperire tappeti di muschi spontanei in aree aperte;

- realizzazione di una rete di monitoraggio nel luogo d'indagine mediante muschi prelevati in zone considerate e accertate a bassa contaminazione di metalli pesanti, per facilitare la valutazione nel tempo delle deposizioni, quindi il confronto tra il livello di contaminazione iniziale e quello dopo l'esposizione (biomonitoraggio attivo). Il muschio trapiantato può essere inteso come la "memoria presente", in quanto fornisce indicazioni che riguardano le

deposizioni avvenute dal momento del trapianto sino al periodo di raccolta. Risulta fondamentale trovare un'area intensamente coperta di muschio, che servirà per raccogliere i muschi da trapiantare. In questa categoria rientrano diverse tecniche che si differenziano per il sistema di esposizione del muschio.

1. trapianto di tappeti muscinali: consiste nel vero e proprio espianto di un mantello di muschio seguito dalla successiva fase di trapianto nel suolo dell'area da sottoporre a monitoraggio. Il principale problema di questa tecnica è dovuto al fatto che i campioni spesso non sopravvivono per lunghi periodi nei nuovi habitat, a causa delle condizioni climatiche non favorevoli (scarse precipitazioni) o di elevati livelli di contaminazione ambientale. L'accumulo dei metalli pesanti nei muschi dopo la morte è ugualmente efficiente, tuttavia i tessuti possono essere soggetti a degrado molto più rapidamente;
2. esposizione di moss-bags: consiste nella raccolta, pulizia e lavaggio del muschio che viene, successivamente collocato in reticelle di nylon ed esposto ad una altezza di circa 1,5 m dal suolo nell'area da indagare.

   La procedura è soggetta ad alcune variazioni relativamente al tipo di trattamento, alla durata e modalità dell'esposizione dei campioni, alle dimensioni e forma delle reticelle, alla scelta dei talli di muschio e dell'habitat nei quali sono utilizzati.

   Un punto particolarmente controverso è tuttora rappresentato della procedura di lavaggio prima dell'esposizione: i muschi sono normalmente lavati per rimuovere sporcizie o particelle di suolo ai fini della determinazione del livello di contaminazione iniziale. L'acqua distillata rimuove particelle intrappolate sulla superficie, e ioni solubili accumulati negli spazi intercellulari. Il lavaggio con acido provoca, invece, il rilascio di ioni legati a molecole poliuroniche della parete cellulare, i quali vengono sostituiti dai protoni. Questo tipo di trattamento causa la morte del muschio e quindi i processi di accumulo che seguono sono puramente passivi, ma la capacità di accumulo dei campioni esposti dovrebbe accrescere, in quanto risulta decisamente minore il livello iniziale di contaminazione dei muschi.

   Molti autori consigliano dei periodi di esposizione relativamente corti, per impedire la saturazione dei siti di scambio, tuttavia la maggior parte delle ricerche evidenzia un aumento lineare dell'accumulo nel tempo, quando la concentrazione dei metalli in aria rimane costante.
3. sospensione in acqua di briofite: consiste nella raccolta, pulizia e lavaggio di muschi acquatici, che vengono posti in appositi contenitori di forma cubica costruiti con una rete di plastica rigida, a loro volta posizionati nei corsi d'acqua da monitorare mediante ancoraggio con corde di nylon.

5

Metalli pesanti e idrocarburi policiclici aromatici

Per millenni i metalli pesanti che si trovano nell'ecosistema terrestre sono stati rilasciati naturalmente dalle rocce e dal suolo, come conseguenza di vari fenomeni quali la disgregazione fisica, chimica e biologica. Questi venivano assorbiti dagli organismi e dalle radici, trasportati nella biomassa di superficie per svolgere il proprio ruolo nella catena alimentare o servire da sorgente rinnovabile di energia, ed essere infine riassimilati dal suolo. Esisteva un equilibrio stabile tra assorbimento e riutilizzo; ed in queste condizioni gli organismi del suolo che incorporavano la biomassa erano filogeneticamente adattati alle concentrazioni naturali di metalli pesanti.

Quando dalla meta' del secolo scorso, i combustibili fossili, sono stati estratti dai loro giacimenti naturali, attraverso processi di combustione e di trasformazione, i metalli pesanti in essi presenti sono stati riversati nell'ambiente e, in particolare, nell'atmosfera in grande quantità. Tale fenomeno, associato anche alla contaminazione da parte dei sistemi di drenaggio delle discariche dei rifiuti e dell'impiego di fertilizzanti e di prodotti fitosanitari, ha provocato un inquinamento generalizzato dei diversi comparti ambientali.

Con la definizione di *"metalli pesanti* " vengono identificati quegli elementi che presentano le seguenti caratteristiche comuni:

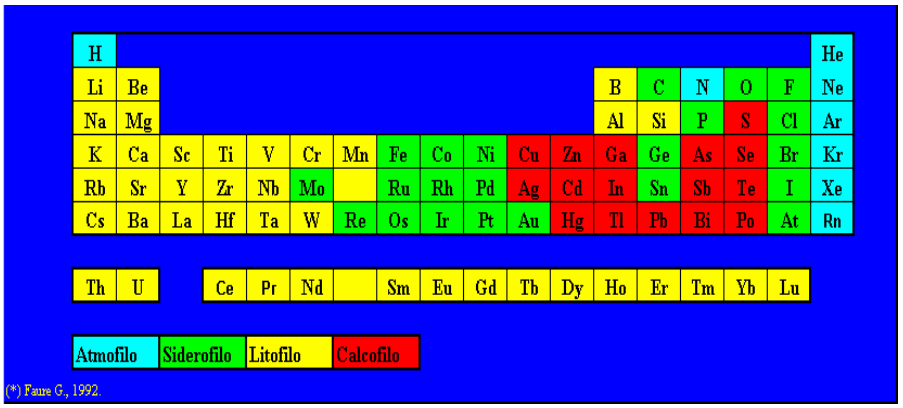
- densità superiore ai 4.6 g/cm^3;
- bassa solubilità dei loro idrati;
- spiccata attitudine a formare complessi;
- grande affinità per i solfuri;
- diversi stati di ossidazione a seconda delle condizioni di pH e potenziale redox.

Generalmente vengono considerati metalli pesanti l'Ag, il Ba, il Cd, il Co, il Cr, il Mn, il Hg, il Mo, il Ni, il Pb, il Cu, lo Sn, il Tl, il Ti, il V, lo Zn, alcuni metalloidi, con proprietà simili a quelle dei metalli pesanti, quali l'As, l'Sb, il Bi ed il Se.

Tra questi, gli elementi che determinano più spesso fenomeni d'inquinamento sono: Cd, Co, Cr, Cu, Mn, Mo, Ni, Pb, Sn, Zn, As e Se.

Nella sua classificazione geochimica (Fig. 5.1.1.), Goldschmidt distingue gli elementi, compresi i metalli pesanti, in :

- siderofili: aventi affinità per i legami metallici tipici delle leghe;
- calcofili: aventi spiccata affinità per i legami semimetallici tipici dei solfuri;
- litofili: caratterizzati dall'affinità per i legami ionici tipici dei silicati e degli ossidi;
- atmofili: aventi bassa affinità per i precedenti legami e pertanto accumulati nell'atmosfera.



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

Dal punto di vista ambientale, quelli più importanti sono una ventina, in generale risultano essenziali per piante e animali ma possono divenire tossici se presenti in quantità elevate.

Negli ultimi decenni i flussi litosfera-biosfera, litosfera-atmosfera, atmosfera-biosfera relativi a diversi metalli pesanti quali Pb, Hg, Cd, a causa di attività antropiche sono cresciuti superando abbondantemente quelli naturali.

5.1 I metalli pesanti nell'ambiente

L'effetto della presenza dei metalli pesanti nei vari comparti ambientali dipende dalla biodisponibilità delle forme chimiche in cui gli elementi si presentano. Per esempio il piombo può essere fortemente adsorbito nei sedimenti risultando difficilmente accessibile, mentre il cadmio può essere difficilmente adsorbito essendo più solubile. Il mercurio, anch'esso fortemente legato ai sedimenti e al materiale organico, può essere reso biodisponibile e bioaccumulabile da microrganismi e batteri aerobi che lo convertono in $Hg(CH_3)_2$ e CH_3HgCl.

Altrettanto importanti sono le variabili ambientali come il pH e la presenza di leganti inorganici e organici. I metalli pesanti sono coinvolti in processi fisico-chimico e biologici anche di notevole complessità e tutt'ora non ben compresi.

5.2 I metalli pesanti in atmosfera: i meccanismi di deposizione

La maggior parte dei metalli pesanti presenti in atmosfera è aggregata al particolato aerotrasportato di dimensioni variabili dall'ordine di 0.5 mm a quello di alcuni Å: la frazione del particolato con diametro superiore ai 4 µm è detta "toracica" poiché è in grado di penetrare attraverso la laringe, mentre sono dette "respirabili" le particelle con diametro inferiore ai 4 µm, in grado di penetrare nelle zone ciliate delle vie respiratorie e raggiungere le zone di scambio dell'aria.

Gli aerosol atmosferici sono composti da particelle solide o liquide di diametro inferiore ai 100 µm. Più le sue dimensioni sono ridotte, più questo rimane sospeso e viene trasportato a distanze maggiori, a seconda della velocità del vento, dell'umidità relativa e delle precipitazioni.

La concentrazione in aria di alcuni metalli nelle aree urbane e industriali è di 10-100 volte superiore a quella delle aree rurali. Altri metalli, che hanno tempi di permanenza in atmosfera maggiori a causa della loro volatilità e delle piccole dimensioni del materiale a cui sono associati, si trovano nelle aree remote e rurali in concentrazioni simili a quelle delle aree urbane.

All'interno di ciascun comparto ambientale, la distribuzione e la concentrazione raggiunta dai metalli pesanti dipende dalla mobilità, solubilità e biodisponibilità delle forme chimiche in cui gli elementi sono presenti nel mezzo e dalle caratteristiche chimico-fisiche dei composti stessi.

Le deposizioni atmosferiche, umide e secche, rappresentano uno dei principali input di microelementi per il suolo, le acque e, direttamente o indirettamente, la vegetazione. Esse sono responsabili della ricaduta dei vari inquinanti presenti nell'atmosfera di provenienza sia naturale che antropica, mediante meccanismi di trasformazione e rimozione.

Si distinguono due processi di deposizione:

Deposizione umida (Wet deposition): è l'insieme di tutti i processi di trasporto degli inquinanti atmosferici al suolo in una delle varie forme di precipitazione (pioggia, neve, nebbia). Avviene secondo due meccanismi: il rainout, quando la rimozione degli inquinanti ha origine a livello della nuvola mediante processi di nucleazione ed il washout, ove la rimozione degli inquinanti avviene sotto la nuvola, per l'impatto della precipitazione con le sostanze presenti nell'atmosfera. Quest'ultimo dipende dalle dimensioni delle goccioline, dal pH della pioggia e dalla concentrazione degli inquinanti.

Deposizione secca (Dry deposition): è l'insieme di tutti i processi di trasporto e rimozione di gas e aerosol dall'atmosfera alla superficie terrestre in assenza di

precipitazione; comprende lo scambio dinamico di gas in tracce e aerosol e la sedimentazione per effetto della gravità delle particelle di dimensioni maggiori.

In prossimità del recettore (a pochi cm dalla superficie di impatto) i fenomeni che hanno effetto solo sulla velocità di deposizione sono la termoforesi, la diffusoforesi, l'elettroforesi e il flusso di Stefan. La termoforesi è un fenomeno che si osserva in presenza di un gradiente termico e consiste nella presenza di un flusso di particelle verso la regione a più bassa temperatura. La diffusoforesi si verifica quando si ha un gradiente di concentrazione dovuto alla disomogeneità del mezzo, mentre l'elettroforesi è provocata dall'interazione del campo elettrico atmosferico e la forza elettrostatica delle particelle stesse. Il flusso di Stefan è invece, un fenomeno legato al flusso idrodinamico che si verifica vicino una superficie evaporante o condensante esposta all'atmosfera. Gli effetti foretici e il flusso di Stefan si verificano a pochi cm dalla superficie, mentre per distanze inferiori al mm, la deposizione è regolata dalla teoria dello strato quasi laminare.

Questi processi sono influenzati dalla concentrazione degli inquinanti, dagli effetti di turbolenza dell'aria vicino alla superficie recettrice e dalle caratteristiche della superficie stessa (ruvidità, adesività e presenza di umidità).

5.2.1 Speciazione e caratteristiche dei metalli pesanti in atmosfera

Non sono presenti in letteratura molte informazioni sulle specie chimiche e le trasformazioni chimico-fisiche degli elementi in tracce presenti in atmosfera. Le tecniche analitiche normalmente usate forniscono informazioni sul contenuto totale di metallo, piuttosto che sul composto specifico o la specie chimica. In mancanza di questo tipo d'informazioni, si considera che molti elementi di natura antropogenica siano presenti sotto forma di ossidi (soprattutto quelli derivanti da processi di combustione). Nelle emissioni provenienti da impianti d'incenerimento, il particolato può contenere apprezzabili quantità di elementi in tracce sotto forma di cloruri. È stato inoltre trovato che nel particolato alcuni metalli sono correlati al contenuto di solfati.

5.3 I metalli pesanti nel suolo

Per lungo tempo si è ritenuto che il suolo avesse la capacità di trattenere le sostanze inquinanti tamponandone gli effetti evidenti entro poco tempo. Si è quindi sempre prestata più attenzione a quei comparti ambientali, come l'aria o le risorse idriche superficiali che, invece, appaiono più vulnerabili all'inquinamento antropico ripercotendosi sull'ambiente con maggiore immediatezza. La capacità del suolo di accumulare le sostanze inquinanti può effettivamente impedire l'immediata contaminazione di altri comparti ambientali, ma può anche

determinare un improvviso rilascio degli inquinanti una volta raggiunto il limite di ritenzione. Per questo motivo si è recentemente rivalutato il problema dell'inquinamento del suolo, un argomento sul quale si dispone di relativamente poche informazioni.

I potenziali rilasci sono direttamente collegati alla solubilità e alla mobilità dei composti inquinanti poiché, da queste proprietà, dipendono gli eventuali assorbimenti da parte delle colture agricole, i "flussi" verso le acque superficiali, sotterranee ed oceaniche, e, quindi, le pericolose conseguenze per la fauna e la flora del suolo.

Molto importanti ai fini di stabilire la tossicità di un elemento sono tre concetti:

- biodisponibilità
- mobilità
- speciazione

Il primo termine sta ad indicare la potenzialità di un elemento ad essere adsorbito da una pianta; per mobilità si intende la capacità a migrare da un punto a un altro, a passare da una forma chimica all'altra o a cambiare di fase. Infine la speciazione è la caratterizzazione della ripartizione di un elemento in diversi comparti del suolo o lo stato chimico nel quale si trova in questi comparti (lo stato di ossidazione, il tipo di composto: ionico, complessato, legato per covalenza ecc…)

I metalli pesanti non sono soggetti ad alcun processo di decomposizione (come la metabolizzazione microbica che decompone i composti organici), e permangono quindi nel suolo fino a che non siano trasportati da qualche meccanismo chimico, fisico o biologico in un altro comparto ambientale. La presenza di metalli, se in concentrazione superiore a determinate soglie, perturba gli equilibri microbiologici del suolo, condizionandone negativamente la fertilità. Il suolo è il substrato naturale sul quale compiono il loro ciclo biologico quasi tutte le piante superiori, ed in pratica tutte le specie di interesse agrario. Attraverso le piante molti metalli possono entrare nella catena alimentare. Quando le piante accumulano i metalli, essi possono essere ingeriti dagli animali e dall'uomo creando potenziali effetti tossici.

Tre sono le possibili vie dirette di penetrazione dei metalli nelle piante:

- assorbimento dal suolo attraverso le radici, con conseguente trasporto degli organi epigei con il flusso respiratorio;
- assorbimento fogliare
- nel caso delle specie arboree, deposizione diretta sul fusto e successivo movimento laterale attraverso la corteccia.

Anche per i metalli pesanti, come per i composti organici, esiste inoltre il rischio di una lisciviazione attraverso il suolo fino a provocare l'inquinamento delle acque sotterranee.

5.4 Distribuzione ambientale e tossicologia

Molti elementi presenti negli esseri viventi a livelli di concentrazione dell'ordine dei μg g^{1} , sono essenziali in quanto svolgono precisi compiti in alcuni processi metabolici, come per esempio la funzione stabilizzatrice del Fe nell'eme e del Co nella vitamina B12 o il ruolo dello Zn come cofattore enzimatico nella carbossi peptidasi e nell'anidrasi carbonica. La carenza di questi elementi porta a disfunzioni metaboliche ovvero ad uno stato di malattia che può essere guarito rimuovendo il deficit, mentre concentrazioni superiori al valore critico causano tossicità come accade per i metalli pesanti non essenziali. La principale causa di tossicità risiede nella capacità di questi elementi di formare complessi con molti composti organici. Gli effetti risultanti sono:

- competizione con metaboliti essenziali
- inattivazione di gruppi enzimatici e modificazione delle strutture proteiche, principalmente mediante reazione con il gruppo -SH
- reazioni con i gruppi fosfati di ADP e ATP

5.4.1 Alluminio (Al)

Fondo naturale incontaminato: distribuzione ambientale	*Aria*: Fonti dell'elemento in tracce includono le polveri aerodisperse, gli spray marini, le emissioni vulcaniche, gli incendi di boschi. Le emissioni di origine naturale contribuiscono maggiormente rispetto quelle antropogeniche alla diffusione ambientale del metallo. Le concentrazioni di Alluminio nell'aria si aggirano intorno a 0.025 μg/m^{3} per lo più in seguito all'azione degli agenti atmosferici sul materiale della crosta terrestre. *Suolo:* Dopo l'ossigeno e il silicio è l'elemento più abbondante della litosfera. È inoltre presente in quantità considerevole nelle rocce di origine magmatica. L'Al può reagire con la silice formando i cosiddetti "minerali argillosi", che permettono agli apparati radicali delle piante di assorbire acqua dal terreno anche in periodi di prolungata siccità. *Acqua:* la concentrazione media di Al nell'acqua oceanica è 0.01 mg/l, in quella di mare è 0.01 mg/l e nelle acque dolci superficiali è <1 mg/l. I cloruri e i solfuri di alluminio sono pochi solubili in acqua, ma vengono facilmente idrolizzati dall'acqua e quindi trasformati in idrossidi.
Usi	L'Al viene impiegato principalmente nei seguenti settori produttivi:

	o imballaggio di alimenti o elettrotecnica o esplosivi o correttivi del terreno o industria conciaria o pigmenti mordenti o industria vetraria o gemmologia o industria ceramica o laterizi o cementifici
Fondo naturale contaminato: distribuzione ambientale	*Aria:* l'Al è considerato uno dei maggiori costituenti delle polveri aerodisperse, provenendo oltre che da fonti naturali anche da diverse attività antropogeniche quali la combustione di combustibili fossili, la produzione di cementi ecc… Non si riscontrano significative differenze tra concentrazioni riscontrate in aree rurali e aree urbane, mentre ve ne sono tra aree rurali e aree industrializzate. *Suolo:* La concentrazione di Al nel suolo varia in un intervallo di 79-317 mg/g. le piogge acide solubilizzano un quantità significativa di metallo con possibili effetti nocivi sia per la flora che per la fauna. *Acqua:* le acque naturali contengono generalmente quantità inferiori a 30 µg/l. l'Al è pire presente nelle acque potabilizzate, poiché viene aggiunto sotto forma di polialluminio cloruro (PAC) nel trattamento primario di potabilizzazione.
Tossicologia	L'intossicazione acuta è assai rara, mentre più facilmente si possono verificare intossicazioni croniche: è stata dimostrata l'esistenza dell'associazione di fibrosi polmonare con encefalopatia dovuta ad inalazione di polveri di Al. Sembra che solamente dosi maggiori di 1 g/giorno possano causare problemi alla salute.

5.4.2 Cadmio (Cd)

Fondo naturale incontaminato	*Aria:* l'attuale presenza di Cadmio è legata ad attività vulcaniche, incendi di foreste e aerosol marino(*Niagru, 1989)*. I livelli naturali in aree remote sono circa 0.0025 ng//m^3 *Suolo:* il Cd ha caratteristiche metalliche, non è abbondante

	in natura e non si trova allo stato nativo nella litosfera. Il Cd condivide con lo Zn diverse analogie geochimiche, anche se, come elemento disperso nelle rocce è molto meno abbondante. Le concentrazioni in suoli di aree remote sono normalmente inferiori a 1 µg/g. *Acqua*: la concentrazione media di Cd nell'acqua di mare è di 0.00011 mg/l, nelle acque dolci superficiali è 0.0095 mg/l. il CdS non è solubile in acqua, pertanto la sua presenza in tracce nelle sorgenti minerali è rarissima.
Usi	La maggior parte del Cd viene utilizzata per l'elettroplaccatura (cadmiatura), che consiste nel rivestimento di superfici metalliche, per proteggerle dalla corrosione, tramite una pellicola di Cd. È un elemento base nelle leghe dei fusibili, nelle pile ricaricabili dei cellulari (NiCd), in parte nelle amalgama dei dentisti. Il solfuro può essere usato come pigmento (giallo) nelle vernici, inchiostri, colori e nella cura degli occhi in soluzioni e pomate. Allo stato puro, esso è utilizzato come assorbente di neutroni nelle pile atomiche e nei vetri al cadmio per occhiali di protezione.
Fondo naturale contaminato: distribuzione ambientale	*Aria:* anche se non in maniera abbondante, il Cd è distribuito largamente nell'ambiente attraverso processi naturali quali sgretolamento, erosione del suolo ed eruzioni vulcaniche. L'attività antropica ha però un effetto contaminante molto maggiore attraverso processi industriali come: fusione e raffinazione di minerali di Zn e Pb, combustione del carbon fossile, immissione di materie plastiche (come polivinili che vengono stabilizzati con cd) e di acque residue di impianti galvanici. (*Nriagru, 1989*) *Suolo:* in Italia recenti indagini condotte in varie regioni hanno evidenziato un incremento nel tenore di Cd in terreni con coltivazioni intensive e vicino a discariche. (*Abollino, et al 1996*) *Acqua:* in corsi d'acqua inquinati sono stati determinati livelli di Cd superiori a 0.1 µg/l. indagini effettuate sui principali fiumi d'Italia hanno rilevato un lieve inquinamento da tale metallo.
Tossicologia	Nell'intossicazione acuta da fumi e vapori di Cd, si ha un quadro clinico caratteristico con sintomi principalmente a carico dell'apparato respiratorio che insorgono dopo circa 2-4 ore. L'evoluzione è in genere favorevole nel corso di una settimana. L'ingestione del metallo può causare nausea,

	vomito, epigastralgia, coliche e diarrea che possono durare per circa 24 ore. Nell'intossicazione cronica, l'inalazione di fumi di ossido di cd per almeno 10 anni può provocare, in alcuni casi, enfisema polmonare. Il cd si accumula nel fegato e nei reni.

5.4.3 Cromo (Cr)

Fondo naturale incontaminato	*Aria:* l'erosione da parte del vento è la principale fonte naturale di Cr nell'atmosfera, seguono le emissioni vulcaniche e l'aerosol marino. Nelle aree remote, il Cr atmosferico è generalmente inferiore a 0.01 ng/m^3 mentre in quelle rurali si aggira intorno a 3 ng/m^3 *(Nriagu, 1896).* *Suolo*: Nelle aree remote, il Cr atmosferico è generalmente inferiore a 0.01 ng/m^3 mentre in quelle rurali si aggira intorno a 3 ng/m^3 *(Nriagu, 1896).* La maggior parte del Cr della litosfera è tuttavia contenuta in tracce nelle strutture di numerosi silicati tra cui olivine, orneblende, granati e miche in cui il Cr trivalente sostituisce altri ioni metallici. Tuttavia questi minerali sono assai rari e di scarsa importanza geochimica. *Acqua:* la concentrazione di Cr nell'acqua di mare è 0.00005 mg/l, nelle acque dolci superficiali è 0.0032 mg/l. Gli alogenuri di Cr sono solubili in acqua mentre i sali di Cr sono molto facilmente ossidabili; gli ossidi sono insolubili e tendono a precipitare, i solfuri sono idrolizzati dall'acqua e precipitano sol fondo dei corpi idrici naturali.
Usi	Si ottiene il metallo per via alluminotermica. Per via elettrolitica il Cr è depositato al catodo da soluzione solforiche di acido cromico. La produzione mondiale di Cr è di 3270000 t/anno. Il Cr viene impiegato principalmente nei seguenti settori produttivi: o Industria galvanica (solfato cromico: "cromatura") o Industria tessile e conciaria (bicromato di potassio, idrossisolfato di cromo) o Pigmenti ("giallo di cromo": cromato di piombo; "giallo di Zn":cromato di zinco; "verde di cromo o di Guignet": ossido di cromo; "violetto di stagno":cromato di stagno) o Mordenti (sali di cromo)
Fondo naturale contaminato:	*Aria:* le attività estrattive ed industriali dell'uomo costituiscono la principale causa di dispersione di Cr nella

distribuzione ambientale	biosfera. Le particelle sospese nell'atmosfera delle aree urbane ed industrializzate contengono quasi sempre Cr insieme a numerosi altri inquinanti organici ed inorganici. *Suolo:* la concentrazione nel suolo è molto variabile e compresa tra tracce indosabili e 300 ppm ed in alcuni casi fino a 1000 – 3900 ppm, espressi come Cr_2O_3. Il Cr nel terreno è presente in forma più mobile quella esavalente (Cr^{VI}) e in una considerata immobile, quella trivalente (Cr^{III}):la prima è quella più pericolosa perché più disponibile per l'assorbimento vegetale e più dilavabile, con la possibilità d'inquinamento delle falde. *Acqua:* le principali fonti di inquinamento delle acque sono i processi industriali di estrazione, trattamento e utilizzazione di minerali contenenti Cr. Una notevole fonte d'inquinamento delle acque da Cr è infatti quella da affluenti delle industrie galvanotecniche che impiegano generalmente acido cromico: il valore medio di cromo presente negli affluenti è di 10-50 mg/l con valori massimi di 150-200 mg/l mentre i bagni esausti possono contenere fino a 5000 mg/l (*Biancucci et al., 1970).* Oltre le industrie galvaniche vanno ricordate, come causa d'inquinamento, le concerie e, in minor misura, quelle che usano Cr come additivo negli inibitori di corrosione e nei coloranti.
Tossicologia	L'intossicazione acuta avviene più frequentemente e più gravemente con il Cr^{VI} e i suoi composti, generalmente per via gastroenterica. La dose minima letale per via orale nell'uomo è di 1 –2 g per l'acido cromico e di 6 – 8 per il bicromato di potassio (Bozza Marrubini et al., 1987). Il Cr^{VI} può determinare effetti tossici acuti anche per via cutanea. Nell'intossicazione cronica il quadro clinico, per contatto prolungato, è caratterizzato da manifestazioni che interessano la cute, le mucose, l'apparato digerente, respiratorio e con minor frequenza quello emopoietico.

5.4.4 Manganese (Mn)

Fondo naturale incontaminato	*Aria*: i livelli naturali di Mn nell'aria di aree remote sono solitamente inferiori a 0.010 ng/m^3. Concentrazioni di sole 0.0067 ng/m^3 sono state misurate al Polo Sud *(Nriagu and Davidson, 1987).* *Suolo*: Il Mn è un elemento di transizione con caratteristiche metalliche di gran lunga abbondante in natura (0.085% della

	crosta terrestre). In piccole quantità si trova quasi ovunque e in particolare accompagna i minerali di Fe; meno diffusi sono i minerali propri. (*National Accademy of Science, 1973).* *Acqua*: la concentrazione media di Mn nell'acqua di mare è 0.002 mg/l, nelle acque dolci superficiali è < 0.05 mg/l (*WHO, 1981*). Il Mn è in natura quasi sempre collegato al Fe soprattutto nei granuli di limonite
Usi	Importanti sono le sue leghe e alcuni dei suoi composti utilizzati nei seguenti settori produttivi: o Industria vetraria ("sapone da vetrai": di ossido di Mn) o Disinfettanti (permanganato di potassio)
Fondo naturale contaminato: distribuzione ambientale	*Aria*: in aree rurali i livelli di Mn nell'aria si aggirano da 0.01 a 0.03 $\mu g/m^3$ (*Nriagu and Davidson 1986*). Un'indagine effettuata su 300 città americane ha evidenziato che le concentrazioni medie annuali di Mn per 80% dei siti sono inferiori a 0.099 $\mu g/m^3$ mentre il 5% superano gli 0.3 $\mu g/m^3$ (*EPA, 1975).* *Suolo*: Nell'acqua e nel suolo il Mn si trova molto spesso in forma bivalente. Le concentrazioni medie di Mn nel suolo si aggirano intorno a 250-500 mg/kg *Acqua*: l'acque di falda può contenere da uno a diverse migliaia di µg/l di Mn a seconda del luogo. Un'indagine condotta nel nostro paese nei principali fiumi ha evidenziato tassi elevati di Mn, specie nel fiume Po
Tossicologia	Nell'intossicazione acuta: per ingestione generalmente accidentale, di permanganato di potassio si ha una sensazione urente alle vie digestive con vomito sanguinolento ed eventuale edema della glottide. Nell'intossicazione acuta per inalazione di fumi di ossido di Mn si manifesta una polmonite chimica caratterizzata da febbre e tosse. L'intossicazione cronica: sia per inalazione che per ingestione, si manifesta dopo un periodo variabile, generalmente non prima di 2 anni con sintomi vaghi quali, malessere, astenia, disturbi del sonno, sordità, irritabilità, cefalea e tremori.

5.4.5 Mercurio (Hg)

Fondo naturale incontaminato	*Aria*: Concentrazioni di Hg nell'aria di zone remote si aggirano intorno a 0.005 ng/m^3 (*Nriagu and Davidson, 1986*). I processi naturali di degassificazione sono la fonte principale di Hg nell'atmosfera, cui seguono le emissioni provenienti dalle attività biologiche di vari microrganismi presenti nei sedimenti marini *Suolo*: il Hg non è abbondante in natura (2.7*10^6% della crosta terrestre), tuttavia i suoi minerali si trovano in giacimenti localizzati da cui possono essere estratti facilmente. Non forma ossidi, per cui i minerali più comuni sono i solfuri. La concentrazione media di Hg nelle rocce e nel suolo di tutta la superficie terrestre è di circa 50 ng/kg (Magos, 1988). *Acqua*: la concentrazione media di Hg nell'acqua di mare è 5 ng/l, mentre negli oceani, pur essendoci vasti depositi sui fondali, le concentrazioni sono generalmente al di sotto di 3 ng/l e in acque dolci non contaminate il tenore di Hg è solitamente inferiore a 20 ng/l (*EPA, 1974*). Il solfuro di mercurio e molti altri composti inorganici di Hg sono assai poco solubili in acqua, per cui tracce di questo metallo nelle sorgenti minerali sono rarissime. Tuttavia i composti organici, come il metilmercurio e il dimetilmercurio sono più solubili e stabili nelle soluzioni acquose.
Fondo naturale contaminato: distribuzione ambientale	*Aria*: indagini ambientali eseguite in varie parti del mondo hanno rilevato che le concentrazioni di Hg presenti nell'atmosfera di centri urbani oscillavano tra 0.58 e 50 ng/m^3 (*NAS, 1978; Schroeder et al., 1987*), mentre i livelli in aree rurali si aggiravano intorno ai 2 ng/m^3 (*Nriagu and Davidson, 1986*). Una ricerca condotta in Italia ha evidenziato tassi estivi di Hg di 0.10 ng/m^3 (*Dall'Aglio, Fornaseri, 1986).* *Suolo*: in arre inquinate, specialmente nelle vicinanze di impianti di produzione cloro-soda i livelli di Hg possono raggiungere dagli 800 ai 1000 mg/kg (*Bennett, 1991*). Comunque l'intervallo di concentrazione nei terreni solitamente varia da 0.01 a 0.5 mg/kg (*Abollino et al., 1996*). Si stima che il tempo di permanenza nel suolo si aggiri intorno ai 1000 anni (*Nas, 1978*). *Acqua*: le attività umane degli ultimi cinquant'anni hanno aumentato il tasso di Hg nell'ambiente, specialmente nelle acque (*Tabella 2, Brondi et al., 1986*). Contaminazioni di Hg sono state riscontrate pure in molti fiumi d'Europa in

	affluiscono le acque di scarico di intere zone altamente industrializzate. Il mercurio, una volta immesso nell'ambiente può essere biotrasformato da diversi microrganismi che traggono l'energia necessaria per la propria crescita. Alcuni di essi convertono a Hg metallico a ione Hg^{+} e Hg^{++}, altre specie del tipo anaerobico solubilizzano invece composti insolubili (HgS) a ione Hg^{++}, riducendolo successivamente a Hg elementare. Esistono poi batteri capaci di trasformare il Hg elementare in composti organici, gli alchil-Hg, che tendono ad evaporare e a liberarsi nell'atmosfera dove, sottoposti ai raggi ultravioletti e all'azione di altri organismi, sono convertiti in Hg elementare (*Bressa, 1986*). Solitamente la concentrazioni di Hg nelle acque superficiali sono inferiori a 1 ng/l, poiché esso tende a depositarsi nei sedimenti e successivamente ad entrare nella catene alimentare (*Franco et al., 1980; Schofield et al., 1994).*
Tossicologia	Nell'intossicazione acuta l'inalazione di vapori di Hg (1,2-8mg/m^3) nell'uomo causa intossicazione acuta, provocando un danno permanente al sistema nervoso con possibilità di morte. In seguito all'indigestione accidentale di sali solubili del metallo, come $HgCl_2$, si hanno inizialmente dolori colici, poi compare diarrea mucosanguinolenta ed anuria. Il metallo è un inibitore irreversibile della maggior parte degli enzimi (es. proteasi) perché si lega al gruppo -SH.. Anche conosciuta come mercurialismo, l'intossicazione cronica colpisce il sistema nervoso in maniera insidiosa, così che gli effetti tossici non possono essere osservati se non dopo mesi dall'esposizione (*Lauwerys, 1980).* Nella malattia di Minamata (dalla città giapponese in cui si è verificata un episodio acuto di intossicazione da Hg), si ha progressivo indolenzimento delle mani e della faccia, difficoltà alla visione, stordimento, perdita di controllo sui movimenti del corpo, disordine mentale e infine morte. Si è osservato che diversi composti del Hg sono capaci di causare aberrazioni cromosomiche e di provocare effetti teratogeni nelle forme di vita più semplici mentre non è stata dimostrata la possibilità che il Hg possa indurre anormalità genetiche nell'uomo che consuma regolarmente una dieta a base di pesce con alti tenori di Hg (*Harada, 1995*).
Usi	Viene utilizzato per apparecchiature elettriche, nella

	elettrolisi dell'NaCl per produrre NaOH e Cl2, per strumenti scientifici, bidistillato per usi di laboratorio, in agricoltura come fungicida, per amalgama dentarie, per usi farmaceutici, alcuni sali come diuretici e nelle pomate per le malattie della pelle.

5.4.6 Nichel (Ni)

Fondo naturale incontaminato	*Aria*: i livelli naturali di Ni nell'aria di aree remote sono solitamente inferiori a 0.1 ng/m^3 (*Nriagu and Davidson, 1986*). I processi di erosione da parte del vento sono la fonte naturale principale di Ni nell'atmosfera, seguono le emissioni vulcaniche e le attività biologiche natura *Suolo*: il Ni è un elemento di transizione con caratteristiche metalliche ed è abbastanza diffuso in natura (0.018% della crosta terrestre). E' inalterabile all'aria e si ritrova anche allo stato nativo, comunque mai puro, ma più spesso come lega naturale per il Fe, la cui origine può essere sia tellurica che extratellurica (meteoriti). *Acqua:* la concentrazione media di Ni nell'acqua di mare è di 0.0005mg/l, nelle acque dolci superficiali è 0.019 mg/l. I nitrati e gli alogenuri, ad eccezione dei fluoruri, sono solubili in acqua.
Usi	Il Ni viene impiegato principalmente nei seguenti settori produttivi: o Catalizzatore per l'industria chimica o Industria galvanica ("nichelatura": solfato di nichelio)
Fondo naturale contaminato: distribuzione ambientale	*Aria*: il Ni è pure presente nel petrolio e nel carbon fossile, dai quali viene rilasciato nell'atmosfera attraverso la combustone. Le attività estrattive ed industriali dell'uomo sono causa di un'ulteriore dispersione del metallo nella biosfera *Suolo*: la concentrazione nel suolo è molto variabile, compresa tra i 10 e i 100 mg/Kg di peso secco con i valori più elevati in suoli derivati da serpentine. Inoltre numerosi studi sulla distribuzione dei metalli pesanti in fiumi, laghi ed estuari, hanno dimostrato che alcuni elementi, tra cui il Ni, tendono a concentrarsi nei sedimenti raggiungendo fattori fino a 1000 (Bennett, 1981). Le concentrazioni medie di Ni nel suolo si aggirano attorno a 1.5 – 20 mg/kg.

	Acqua: nelle acque naturali il contenuto di Ni è dell'ordine di 0.1 – 0.5 µg/l ed è condizionato dalla concentrazione del metallo nelle rocce e nei sedimenti del bacino idrografico, dalla mobilità geochimica e in alcuni casi dalla acidità delle piogge.
Tossicologia	Il Ni è relativamente atossico, analogamente a Fe, Co, Cu, Zn. L'intossicazione acuta, in seguito a somministrazione orale e parenterale di sali di Ni, dà luogo a gravi gastroenteriti e il decesso avviene per insufficienza cardiaca (Bozza Marrubinni et al., 1987). L'inalazione di composti come il NiO o il $NiCl_2$, provoca polmonite chimica con incremento del numero di macrofagi alveolari.

5.4.7 Piombo (Pb)

Fondo naturale incontaminato	*Aria*: L'eventuale presenza di Pb è legata prevalentemente ad attività vulcaniche, incendi di foreste e ad aerosol marino. I livelli naturali di piombo nell'aria sono abbastanza bassi, circa 0.5 ng/m^3. In particolare è stato calcolato che le emissioni vulcaniche ammonterebbero a $20*10^6$ t/anno (Nriagu, 1978). *Suolo*: il Pb si trova in quantità piuttosto basse sulla superficie terrestre (0.0002% della crosta terrestre) e si estrae principalmente dalla galena (PbS), che è quindi il più importante minerale, contenendo l'86% di Pb. *Acqua*: la concentrazione del Pb in acque profonde oceaniche è circa 0.01 – 0.02 µg/l e 3 µg/l nelle acque superficiali degli oceani (Chow and Patterson, 1966), mentre la concentrazione media di Pb nell'acqua di mare è di 0.03µg/l, e nelle acque dolci superficiali è 23 µg/l.
Usi	L'impiego del piombo è stato grandemente influenzato dalla crescita dell'industria automobilistica, la quale è responsabile dell'utilizzazione di oltre la metà del Pb prodotto. La produzione di batterie di elementi per accumulatori per automobili impiega la maggior quantità del metallo; l'altro abbondante consumo di Pb da parte dell'industria automobilistica è costituito dalla produzione di Pb tetraetile, tetraetile, che venivano aggiunti alle benzine "normale e super" per la loro proprietà antiodorante. Il Pb inorganico (biossido di Pb) viene usato per la produzione di

	smalti per vasellame, nell'industria ceramica e vetraria. Viene impiegato inoltre per la fabbricazione di numerosi prodotti che devono resistere alla corrosione da sostanze chimiche ("camera Pb" per la produzione di H_2SO_4) e nella produzione di lamiere e lastre per la protezione contro le radiazioni nucleari.
Fondo naturale contaminato: distribuzione ambientale	*Aria*: le concentrazioni di Pb nell'aria urbana variano in genere da 0.5 a oltre 50 $\mu g/m^3$ per strade ad intenso traffico veicolare (Avella et al., 1986; Mantovani et al., 1992; Squeri et al.,1992), mentre nelle aree rurali lontane da centri abitati si riscontrano livelli inferiori a 0.05 $\mu g/m^3$. Riduzioni della concentrazione di Pb nell'aria di alcune aree geografiche sono state notate quando è stato introdotto l'impiego delle benzine "verdi" (De Luca et al., 1992). Tuttavia i livelli di concentrazioni del Pb, come pure di altri inquinanti dell'aria, dipendono anche dalla tipologia delle sorgenti di emissione presenti nel territorio. *Suolo*: le concentrazioni di Pb riscontrabili nel terreno riflettono i processi di mineralizzazione che avvengono nel suolo.Indagini ambientali su diversi suoli di fattorie in cui erano state aggiunte acque di scolo e altri materiali potenzialmente contaminanti, hanno evidenziato una concentrazione media di Pb di 42 $\mu g/g$ (Chamberlain et al.,1978; Khan, 1980). Tuttavia nelle aree rurali la deposizione avviene principalmente tramite la pioggia (circa il 75% della deposizione totale), mentre in quelle urbane avviene principalmente per deposizione gravitazionale (Feely et al., 1976) *Acqua*: in alcune zone con acque dolci, dove le tubature spesso contengono Pb, la presenza del metallo nell'acqua potabile può raggiungere concentrazioni di 2000-3000 $\mu g/l$ e ciò contribuisce significativamente sia all'innalzamento della piombemia che al deposito nei tessuti.
Tossicologia	Il Pb interferisce con diversi sistemi enzimatici, fra i quali i più importanti sono quelli coinvolti nella sintesi dell'eme. L'intossicazione acuta da Pb è rara ed è dovuta all'ingestione di derivati solubili, oppure ad inalazione di elevate quantità di Pb finemente suddiviso o sotto forma di fumi. L'intossicazione cronica prende il nome di "saturnismo",

	possono sopravvenire diverse sindromi più o meno gravi: centrale neuromuscolare, ematologia, gastrointestinale e renale.

5.4.8 Rame (Cu)

Fondo naturale incontaminato	*Aria*: nell'atmosfera le principali fonti naturali di Cu sono le polveri trasportate dal vento e le eruzioni vulcaniche. I livelli naturali di Cu nell'aria di aree remote sono solitamente inferiori a 0.06 ng/m^3 (Nriagu and Davidson, 1986). *Suolo*: Il cu è un metallo che si trova abbastanza comunemente nella litosfera anche allo stato di elemento nativo (0.01% della crosta terrestre). Chimicamente il Cu non è mai puro, contenendo sempre tracce di Ag, Fe, As e altri metalli. E' spesso associato a rocce basiche effusive, in cui si è generato per azione di soluzioni cupifere su minerali di Fe accanto ad Ag nativo, in altri minerali di cu, calcite, zeoliti, e altri minerali di media termalità. *Acqua*: la concentrazione di cu nell'acqua di mare è 0.003 mg/l, nelle acque dolci superficiali è <1 mg/l (Bergqvist and Sundbon, 1980).
Usi	Il Cu e i suoi composti vengono usati principalmente nei seguenti settori produttivi: o Elettrotecnica o Industria Chimica o Industria cartaria o Antiparassitari o Gemmologia o Vernici antivegetative o Pigmenti Inoltre il Cu viene utilizzato per un vasto numero di leghe.
Fondo naturale contaminato: distribuzione ambientale	*Aria*: Le maggiori emissioni antropogeniche di rame sono costituite dalla produzione e dalla lavorazione di metalli e dalla combustione di legname e di carbone. In particolare la maggior parte di Cu (95%) antropogenico viene prodotto da fonti ben precise come le fonderie, gli inceneritori ed industrie che impiegano il metallo. *Suolo*: Nel suolo il contenuto delle rocce d'origine e da fattori ambientali quali il drenaggio, il pH e dalla qualità di materia organica presente (NAS, 1977). *Acqua*: in corsi d'acqua inquinati sono stati determinati livelli di Cu superiori a 100 g/l (Purves, 1987; Sakar, 1988).

	Indagini effettuate sui principali fiumi del nostro paese hanno rilevato un lieve inquinamento da tale metallo in alcuni affluenti del Po.
Tossicologia	L'esposizione industriale alle polveri e ai fumi non sembra provocare manifestazioni morbose, mentre sono state osservate lesioni polmonari nei viticoltori che impiegavano del solfato di rame in forma di spray come fungicida. Nell'intossicazione cronica: il quadro clinico generale consiste in un esordio insidioso con i seguenti sintomi generali: debolezza, perdita di appetito, perdita di peso, e poi progressivamente comparsa di dispnea e tosse.

5.4.9 Zinco (Zn)

Fondo naturale incontaminato	*Aria*: nell'atmosfera di regioni remote le concentrazioni di Zn sono risultate inferiori a 0.5 ng/m^3 (Nriagu and Davidson, 1986) *Suolo*: lo Zn è un metallo di transizione relativamente abbondante in natura ($2.0*10^{-2}$% della crosta terrestre) e i suoi minerali si trovano in giacimenti localizzati da cui possono essere facilmente estratti. I minerali più comuni dello Zn sono la blenda, la smithsonite (ZnO_3), la calamina, la willemite, e la zincite. *Acqua*: la concentrazione media di Zn nell'acqua di mare è 0.01 mg/l, nelle acque dolci superficiali è < 5 mg/l (Elinder, 1990).
Usi	Lo Zn viene impiegato principalmente nei seguenti settori produttivi: o Industria galvanica o Industria vetraria o Pigmenti o Mordenti in tintoria o Industria farmaceutica o Edilizia o Disinfettanti
Fondo naturale contaminato: distribuzione ambientale	*Aria*: ricerche effettuate in Italia, in alcune città tra cui Padova, hanno evidenziato concentrazioni di Zn nell'aria che variavano da 0.38 a 1.66 µg/m^3 (Mantovani et al., 1992) *Suolo:* valori tipici di Zn nel suolo sono solitamente tra i 50 e 80 mg/kg (Abollino et al., 1996). In prossimità di fonderie tuttavia si possono riscontrare nei terreni concentrazioni più

	elevate peri a mg/kg (Purves, 1987). *Acqua*: concentrazioni di Zn (fino a 2 mg/l) in acque di superficie convogliate in condotte metalliche in cui è presente lo Zn (Schroeder et al., 1967). Un'indagine condotta sui principali fiumi italiani ha evidenziato livelli di Zn che variavano da 1.0 a 325 g/l (Brondi et al., 1986).
Tossicologia	I principali sintomi di intossicazione acuta da Zn sono spossatezza, ottundimento dei riflessi tendinei, paralisi delle estremità. I composti di Zn sono relativamente atossici per l'uomo a causa di un meccanismo omeostatico efficiente di questo elemento. Tuttavia i fumi e le polveri di Zn possono provocare dei disturbi respiratori cronici. Gli effetti tossici dello Zn derivano dalla complessa interazione con altri elementi essenziali come Fe, Cu, Mg e Ca.

5.5. Idrocarburi policiclici aromatici.

5.5.1 Origine degli IPA.

Gli idrocarburi policiclici aromatici vengono originati dai processi di combustione incompleta della sostanza organica in condizioni di carenza di ossigeno.
Il meccanismo di formazione è molto complesso e consiste prevalentemente in un processo di ripolimerizzazione dei frammenti di idrocarburo che si formano durante la fase di cracking (frammentazione in numerose parti delle molecole più grosse del combustibile a contatto con la fonte di calore).Da questo processo di combustione parziale si ottengono , in prevalenza, frammenti molecolari contenenti due atomi di carbonio che, in atmosfera, possono interagire con radicali ossidrile ed essere a loro volta attivati, formando radicali a due atomi di carbonio. Se questi radicali liberi a due atomi di carbonio interagiscono a loro volta, con una molecola di acetilene (C_2H_2), si forma un radicale a quattro atomi di carbonio, il quale a sua volta può addizionare un'altra molecola di acetilene e ciclizzare , in modo da produrre un anello a sei componenti.

Fig. 5.1 Reazione tra un radicale libero a due atomi di carbonio e una molecola di Acetilene presente in atmosfera , con formazione di un radicale a quattro atomi di carbonio.

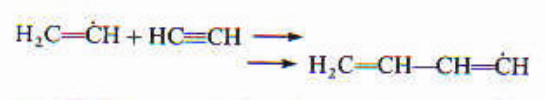
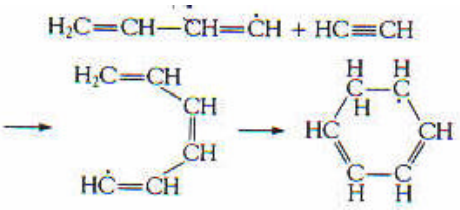
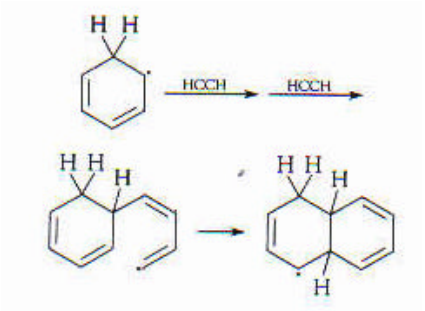


Fig.5.2 Addizione , da parte del radicale a quattro atomi di carbonio, di un'altra molecola di acetilene e ciclizzazione con formazione di un anello a sei componenti.



A questo punto la perdita di un idrogeno dal carbonio del CH_2 può produrre benzene o , in alternativa,può addizionare altre molecole di acetilene dando luogo a catene laterali che formano anelli benzenici condensati supplementari.

Fig.5.3 Addizione di altre molecole di acetilene all'anello benzenico , con formazione di anelli condensati supplementari.



In genere la velocità di formazione degli IPA aumenta con il diminuire del rapporto ossigeno-combustibile. I frammenti spesso perdono qualche atomo di idrogeno, che genera acqua dopo essersi combinato con l'ossigeno durante le varie fasi della reazione. I frammenti ricchi di carbonio si combinano in modo da formare gli IPA, che rappresentano le molecole più stabili con rapporto C/H elevato.

5.5.2 Struttura degli IPA

Gli Ipa sono una classe di composti aromatici, costituiti dalla fusione di anelli benzenici condensati che condividono una coppia di atomi di carbonio; sono molecole stabili con struttura geometrica piana.
Le loro proprietà chimico-fisiche dipendono prevalentemente dalle loro dimensioni, e sono quelle proprie di tutti i composti aromatici : sono solidi a temperatura ambiente ed hanno punti di ebollizione e fusione elevati; sono altamente lipofili e la loro solubilità in acqua decresce all'aumentare del numero di anelli condensati; hanno una tensione di vapore generalmente bassa ed il loro destino è spesso quello di essere adsorbiti al particolato presente nell'ambiente urbano.

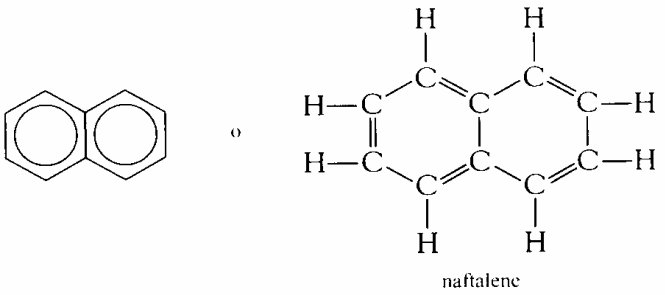


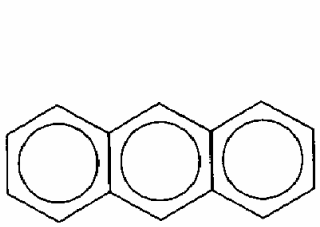
Fig 5-4.Si noti che nella formula sono presenti complessivamente dieci, e non dodici, atomi di carbonio e solo otto atomi di idrogeno e ciò perché gli atomi di carbonio condivisi non possiedono atomi di idrogeno. Come composto, il naftalene e un solido volatile il cui vapore esercita un'azione tossica per alcuni insetti. Tale sostanza, al pari dell'l,4-diclorobenzene, viene commercialmente impiegata sotto forma di "palline antitarme" (naftalina).

5.5.3. Reattività degli IPA.

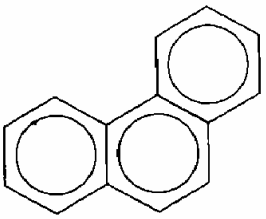
Gli Ipa subiscono reazioni si sostituzione piuttosto che di addizione , perché in questo modo, viene lasciata intatta la nuvola di elettroni π delocalizzati ,che da stabilità alla molecola. La loro reattività chimica è influenzata da molti fattori quali: temperatura, luce, presenza di ossigeno ed ozono, presenza di altri inquinanti (metalli pesanti, SO_x , NO_x) e di particolato che possa adsorbirli.
Gli Ipa subiscono facilmente foto-ossidazione (dando origine a derivati epossidici, spesso più nocivi dei precursori), anche se ,tuttavia , è stato provato che l'adsorbimanto sul particolato funge da protezione verso questa reazione. Inoltre, sul particolato stesso, sono spesso presenti altri inquinanti (solforati, azotati e metalli) che possono reagire dando ancora sottoprodotti più tossici dei progenitori (ad esempio i nitroderivati degli ipa sono cancerogeni più attivi dei corrispondenti non sostituiti).

5.5.4. Gli IPA di interesse.

Gli Idrocarburi policiclici aromatici che vengono presi in considerazione e monitorati , in base al Decreto legge 503/'97 (attuazione direttive 89/369/CEE e 89/429/CEE) sono : benzo(a)antracene, benzo(a)fluorantene, benzo(a)pirene benzo(k)fluorantene,benzo(b)fluorantene,benzo(j)fluorantene,dibenzo(a,e)pirene, dibenzo(a,h)pirene,dibenzo(a,i)pirene, dibenzo(a,l)pirene indeno(1,2,3,cd)pirene, dibenzo(a,h)antracene, benzo(g,h,i)terilene. Questi composti , secondo la normativa non devono rispettare dei limiti prefissati relativi ad ogni singolo composto; ma devono rispettare il limite di 0.01 mg/m^3 come valor medio della somma di tutti i diversi composti, rilevato per un periodo di campionamento di 8 ore.
Oltre a questi si è preso in considerazione anche gli idrocarburi policiclici più leggeri come:naftalene, acenaftilene, acenaftene, fluorene, fenantrene, antracene, fluorantene, pirene e crisene.



antracene



fenantrene

Sia l'antracene che il fenantrene sono inquinanti che si sprigionano da un processo incompleto di combustione, in particolare del legno e del carbone; sono inoltre liberati nell'ambiente dalle discariche che smaltiscono i rifiuti ,dagli impianti industriali che trasformano il carbone in combustibile gassoso e dalle raffinerie di petrolio e di argillite. Nei fiumi e nei laghi, questi composti si trovano principalmente adesi ai sedimenti piuttosto che sciolti nell'acqua; di conseguenza, entrambi risultano parzialmente presenti nei mitili delle acque dolci.

In genere, sono detti aromatici gli idrocarburi che mostrano proprietà simil-benzeniche; quelli che contengono anelli benzenici condensati sono detti IPA o PAH. Come il benzene, molti sono caratterizzati da stabilità insolitamente elevata e struttura geometrica piana. Diversamente dal naftalene, essi non sono prodotti cornmerciali per cui non trovano alcun impiego; tuttavia alcuni IPA sono presenti nei derivati commerciali del catrame di carbone.

5.5.5.Gli IPA come inquinanti

Gli IPA sono comuni inquinanti dell'atmosfera e, in alcune città, sono fortemente implicati nei disturbi della salute delle popolazioni. In modo rappresentativo. La concentrazione riscontrata nell'aria esterna urbana ammonta ad alcuni nanogrammi per metro cubo (ng/m^3), tale concentrazione può raggiungere livelli dieci volte superiori negli ambienti molto inquinati.

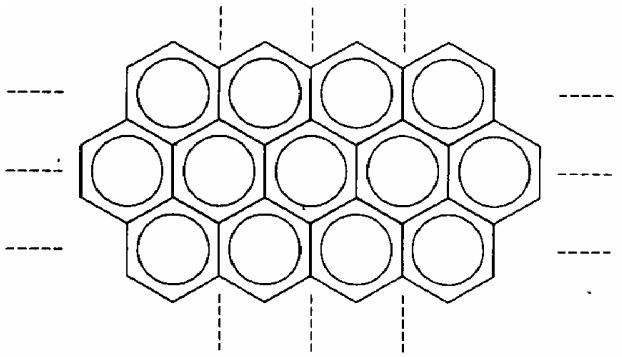
Gli IPA contenenti quattro anelli, o un numero inferiore, in genere rimangono in forma gassosa quando vengono immessi nell'atmosfera. Dopo aver stazionato meno di 24 ore nell'aria esterna, di solito vengono degradati attraverso una sequenza di reazioni di radicali liberi che iniziano, con l'aggiunta del radicale OH a un doppio legame.

Le concentrazioni elevate degli IPA riscontrate nell'aria di ambienti chiusi sono tipicamente dovute al fumo del tabacco e alla combustione del legno e del carbone.

Al contrario dei loro analoghi più piccoli, gli IPA con più di quattro anelli benzenici , non permangono a lungo nell'atmosfera come molecole gassose. A causa della loro bassa tensione di vapore, queste sostanze tendono rapidamente a condensarsi e a venire adsorbite alla superficie delle particelle di fuliggine e di cenere.

Anche gli IPA con due-quattro anelli aderiscono a tali particelle nel periodo invernale, dato che la loro tensione di vapore si riduce bruscamente con l'abbassarsi della temperatura. Poiché molte particelle di fuliggine, hanno

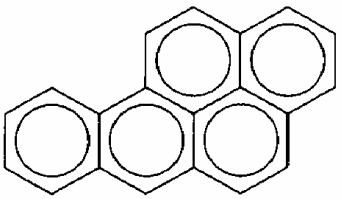
dimensioni tali da essere respirate, gli IPA possono penetrare nei polmoni mediante la respirazione.
La fuliggine è soprattutto carbonio grafitico; essa è formata da minuscoli cristalli, ciascuno dei quali composto da pile di strati piani di atomi carbonio, che si trovano tutti in anelli benzenici condensati.



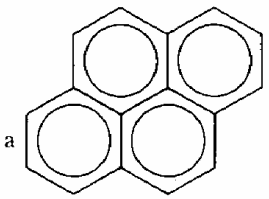
grafite

La grafite rappresenta l'IPA definitivo: i piani paralleli di anelli benzenici condensati contengono ciascuno un numero notevole di atomi di carbonio. Nella grafite non sono presenti atomi di idrogeno se non alla periferia degli strati, quindi le superfici delle particelle di fuliggine risultano ottimi adsorbenti delle molecole gassose.
Gli idrocarburi policiclici aromatici sono anche importanti inquinanti delle acque e sono generati, in quantità notevoli, dalla produzione dei distillati del catrame di carbone come il creosoto (utilizzato come conservante del legno). La lisciviazione degli IPA dal creosoto impiegato per conservare il legname immerso delle banchine per la pesca e per scopi simili rappresenta una significativa fonte di inquinamento per i crostacei come le aragoste. In vero, all'inizio degli anni '80 in alcune zone della costa atlantica canadese fu proibita la pesca delle aragoste proprio per gli elevati livelli di IPA derivanti da tale fonte.
Gli IPA inquinano l'ambiente acquatico anche in seguito alla fuoriuscita di petrolio dalle petroliere,raffinerie e dai punti di trivellazione del petrolio in mare aperto. Nell'acqua potabile, il livello rappresentativo ammonta a pochi nanogrammi per litro (ng/l), tanto da essere considerato una fonte trascurabile di tali composti per l'uomo.
Si è osservato che gli IPA più grandi si accumulano nei tessuti adiposi di alcuni organismi marini; infatti sono stati collegati all'insorgenza di lesioni e tumori epatici in alcuni pesci e si ritengono di estrema importanza nella distruzione delle popolazioni dei cetacei .
Gli IPA presenti nell'ambiente provengono da numerose fonti: traffico autoveicolare (dagli scarichi dei veicoli a benzina e diesel), dal catrame, dal fumo delle sigarette, dalla superficie di alimenti affumicati (carni in particolare) o cucinati alla griglia, dal fumo esalato dalla combustione del legno o del carbone e da altri processi di combustione in cui il carbonio del combustibile non viene completamente convertito in CO e CO_2. Vi sono inoltre fonti naturali quali incendi ed eruzioni vulcaniche.
Sebbene gli IPA rappresentino solo circa lo 0,1% del particolato atmosferico, la loro presenza come inquinanti dell'aria rimane comunque un problema e molti di

essi si rivelano cancerogeni, almeno per gli animali da esperimento. Il più noto e comune idrocarburo cancerogeno di questo tipo, è il **benzo[a]pirene (BaP)**, che contiene cinque anelli benzenici condensati:

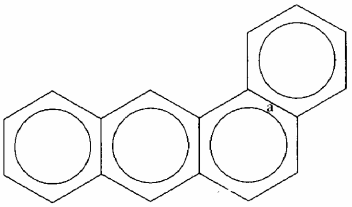


benzo[a]pirene



pirene

Questa molecola viene indicata come un derivato del pirene (concettualmente, aggiungendo un ulteriore anello benzenico al legame “a” del pirene, si ottiene una molecola di benzo[a]pirene).
Il BaP e un comune sottoprodotto della combustione incompleta dei combustibili fossili, della materia organica (compresi i rifiuti) e del legname; esso è risultato un potente cancerogeno negli animali da esperimento e un probabile cancerogeno per l'uomo.
E’ un composto che desta notevoli preoccupazioni in quanto si accumula nella catena alimentare: il suo valore di log K_{OW} è 6,3; simile a quello di molti insetticidi organoclorurati
Un secondo esempio di IPA di cui si conosce il potere cancerogeno è un'idrocarburo a quattro anelli : il **benz[a]antracene** (un antracene in cui e presente un altro anello benzenico fuso a livello del legame “a”)

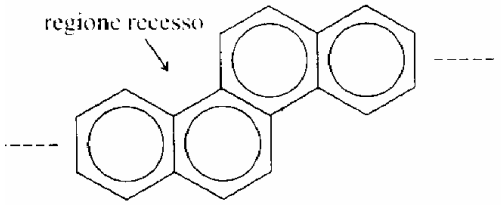


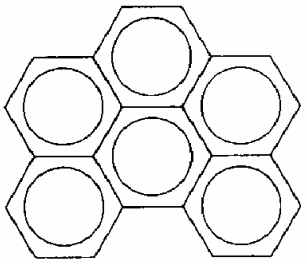
benz[a]antracene

Alcuni IPA, che presentano la sostituzione di certi atomi di idrogeno con gruppi metilici, dimostrano un potere cancerogeno persino superiore a quello degli idrocarburi da cui derivano.
Ci si domanda se l'esposizione agli IPA possa provocare il cancro nell'uomo. La risposta e controversa: si e no. Per oltre 200 anni si e visto che una prolungata esposizione negli ambienti lavorativi a livelli molto elevati di catrame del carbone, la cui principale componente tossica è il benzo[a]pirene, comporta l'insorgenza del cancro nell'uomo. Nel 1775, la comparsa di tumori allo scroto negli spazzacamini fu associata alla fuliggine che si raccoglieva nelle pieghe cutanee dei loro genitali. Attualmente coloro che lavorano negli impianti con forni da carbone coke e produzione di gas, manifestano un aumentata frequenza del cancro ai polmoni e ai reni dovuto agli IPA sprigionati. Nella popolazione non professionalmente esposta, le prove di una induzione del cancro derivante da

una esposizione a tali sostanze di gran lunga inferiore a quella di cobro che sono costretti in ambienti lavorativi, sono meno accertate. La causa principale del cancro al polmone è l'inalazione del fumo di sigarette, che contiene molti altri composti cancerogeni oltre agli IPA. Risulta tuttavia difficile dedurre, sulla base delle statistiche sanitarie, quale possa essere la reale minor influenza di inquinanti come gli IPA che provengono da fonti di inquinamento diverse dal fumo di sigaretta.

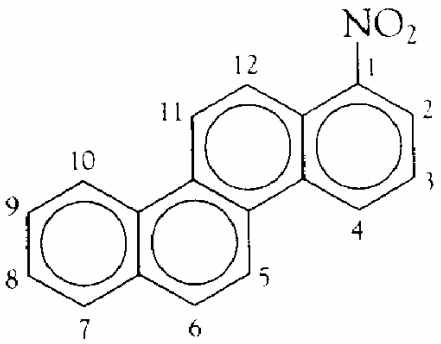
Le posizioni relative degli anelli condensati degli IPA, svolgono un ruolo importante nel determinare il livello di potenzialità cancerogena negli animali da esperimento. Gli IPA, che rappresentano gli agenti cancerogeni piu potenti, possiedono ciascuno una regione recesso (bay region) formata da una ramificazione nella sequenza di atomi dell'anello benzenico: l'organizzazione degli atomi di carbonio nella regione recesso conferisce un alto grado di reattività biochimica all'IPA.



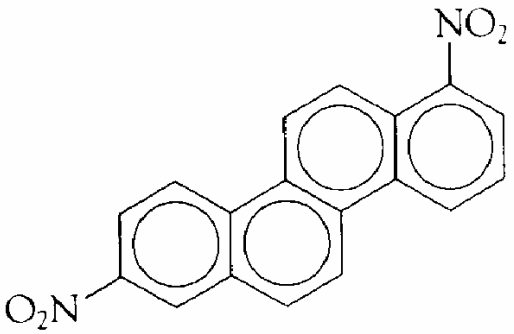


benzo[ghi]perilene

I gas e il particolato emessi dagli scarichi degli autoveicoli a motore diesel, che recentemente sono stati indicati come “probabili cancerogeni per l'uomo” contengono non solo IPA, ma anche alcuni composti derivati che presentano il nitro-gruppo, NO_2, come sostituente. Questi composti risultano cancerogeni ancora piu attivi degli IPA corrispondenti.
Per esempio, le molecole di nitropirene e di dinitropirene, riportate sotto, sono responsabili di gran parte delle proprietà mutagene dei prodotti della carburazione diesel, vale a dire la capacità di indurre quelle mutazioni che portano all'insorgenza del cancro.



1-nitropirene



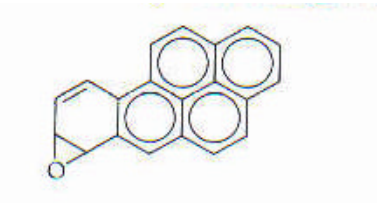
1,8-dinitropirene

Questi composti si formano nei motori in seguito alla reazione del pirene con NO_2 e N_2O_4. Vi è inoltre la prova che gli IPA si combinano con l'acido nitrico di alcuni componenti dello smog fotochimico. Recentemente, molti ricercatori hanno cercato di stabilire una connessione fra inquinamento atmosferico da particolati e allergie. Si e notato infatti come l'esposizione alle esalazioni dei motori diesel e ad altri particolati aerogeni incrementi la sensibilizzazione e le reazioni allergiche al polline e alle polveri domestiche. Si e osservato che in molte città dei Paesi in via di sviluppo, si manifestano disturbi cronici in relazione all'inquinamento atmosferico da particolati a base di carbonio. Tuttavia, nei Paesi industrializzati, per molti non fumatori l'esposizione principale agli IPA cancerogeni è da attribuire soprattutto all'alimentazione, piuttosto che direttamente all'inquinamento dell'aria, dell'acqua o del suolo con cui vengono a contatto. Come si desume dalla loro modalità di preparazione, e lecito asserire che la carne e i pesci affumicati o cucinati alla griglia contengono i livelli più elevati di IPA che si possono riscontrare negli alimenti. I vegetali a foglia larga, come la lattuga e gli spinaci, possono rappresentare una fonte ancora pù rilevante di IPA cancerogeni per la deposizione di tali sostanze, trasportate con l'aria, sulle foglie durante la crescita.

5.5.6. Approfondimenti sul meccanismo di cancerogenesi degli IPA

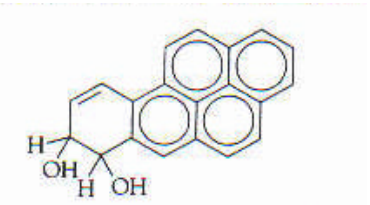
La ricerca scientifica ha dimostrato che le molecole di IPA non sono , di per sé , agenti cancerogeni. Per diventarlo devono andare in contro a trasformazioni attraverso varie reazioni metaboliche che avvengono nell'organismo. La prima di queste è la formazione di un anello epossidico a livello di un legame C=C dell'IPA.

Fig.5.5 Epossido derivato dal benzo(a)pirene.Rappresenta il primo stadio di trasformazione della molecola, durante i normali processi metabolici.



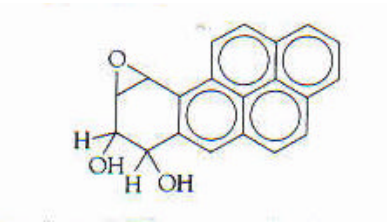
Successivamente, ad una frazione di queste molecole di epossido si aggiunge H_2O, con formazione di due gruppi –OH sui due atomi di carbonio adiacenti.

Fig.5.6 Addizione di una molecola d'acqua all'epossido.



Il doppio legame che rimane nell'anello contenente i due gruppi –OH subisce successivamente un processo di epossidazione, producendo la molecola che rappresenta il cancerogeno attivo.

Fig.5.7 Epossidazione del doppio legame contenente i due gruppi –OH, con formazione del composto cancerogeno attivo.



Con l'aggiunta di H^+ ,questa molecola può formare un catione particolarmente stabile, in grado di legarsi a molecole come il DNA, provocando mutazioni e successivamente cancro. Le reazioni metaboliche di formazione dell'epossido e aggiunta di una molecola d' H_2O fanno parte di tentativi dell'organismo di

introdurre gruppi –OH nelle molecole idrofobe come gli IPA , al fine di renderle più idrosolubili e quindi facilmente eliminabili.

5.5.7. Bioaccumulo degli IPA

Facendo riferimento a quanto detto precedentemente , si può capire l'importanza del monitoraggio e del controllo di tali sostanze nell'ambiente e soprattutto la fondamentale necessità di comprendere il meccanismo di accumulo e di permanenza di questi composti negli organismi viventi.
Si è detto che la principale caratteristica degli IPA è quella di essere composti lipofili, cioè, affini alle molecole apolari.
E' ampiamente provato che negli organismi animali questi composti si accumulino nei tessuti adiposi e soprattutto nel fegato, che rappresenta l'organo deputato al metabolismo ed all'assorbimento dei grassi.
Le briofite hanno un'organizzazione semplice , con un corpo vegetativo sprovvisto di organi differenziati (fusto, foglia, radice). In particolare l'assorbimento idrico, non ha luogo attraverso le radici, bensì tramite l'intera superficie aerea della pianta.
Le cellule delle briofite, possiedono una parete formata da polimeri ricchi di gruppi carbossilici che sono dotati di elevata capacità di scambio cationico.
La parete cellulare non è rivestita da uno strato di cuticola come di norma accade per le piante vascolari. Per tali ragioni vari composti ed elementi chimici di apporto atmosferico vengono intercettati direttamente dalla parete cellulare, cui si legano con interazioni di tipo elettrostatico.
Inquinanti organici come gli IPA, che sono adsorbiti al particolato e vengono trasportati da questo, si depositano come gli altri inquinanti aerotrasportati, sulla superficie delle briofite e vengono accumulati dalla parete cellulare, con meccanismi del tutto analoghi a quelli descritti per i metalli.
Questa, insieme a tutte le altre caratteristiche citate in precedenza, fanno delle briofite, uno degli organismi tra i più adatti , per il monitoraggio dell'inquinamento atmosferico.

6

Caso studio: SIMA applicato all'inceneritore di Coriano (RN)

6.1 L'inceneritore di Coriano (RN)

L'impianto di termodistruzione di rifiuti solidi gestito dall'AMIA S.p.a di Coriano rientra in un area complessiva di 12500 m^2 ed è costituito da tre linee a funzionamento autonomo e simultaneo; all'impianto vengono conferiti gli RSU prodotti sulla quasi totalità della provincia di Rimini, rifiuti ospedalieri e farmaci scaduti provenienti da raccolta differenziata, rifiuti speciali cimiteriali conferiti sia dai Comuni serviti che da utenti extra-provinciali.

Le tre linee hanno diversa origine costruttiva: due di queste, con una potenzialità di smaltimento pari a 120 t/d, sono entrate in servizio nell'anno 1976 ed il loro adeguamento tecnologico e avvenuto fra gli anni 1990 e 1992; la terza linea, di allestimento più recente, è stata avviata nell'Aprile del 1992 e la potenzialità di smaltimento è pari a 200 t/d.

Ogni linea è composta essenzialmente dalle seguenti sezioni:

- Alimentazione;
- camera di combustione;
- camera di post combustione;caldaia (generatore di vapore);
- sezione di depurazione fumi.

6.1.1 Alimentazione dei rifiuti

La fossa di stoccaggio dei rifiuti (Fig. 6.1), ha una volumetria totale pari a 14000 m^3, un volume al di sotto delle bocche di scarico di 2100 m^3 e una profondità media di 8.5 m; è completamente impermeabilizzata e dimensionata per consentire l'accumulo di RSU conferiti in tre giorni.

L'intero apparato di raccolta dei rifiuti è mantenuto in leggera depressione per evitare il rilascio di cattivi odori verso l'esterno; sul fronte della fossa si aprono sei vani, dotati di chiusura a ghigliottina, dai quali avviene lo scarico degli automezzi.

In posizione elevata sono collocati due carroponte che, tramite benne idrauliche (Fig. 6.1), provvedono alla movimentazione dei rifiuti stoccati ed all'alimentazione dei forni; i rifiuti alimentati giungono in camera di combustione attraverso la tramoggia ed il sottostante condotto di adduzione. Completano la dotazione della fossa un sistema di pesatura automatica per la rilevazione del rifiuto in ingresso, un impianto semaforico capace di regolare gli autoveicoli in fase di scarico ed un videocircuito di servizio

Fig. 6.1 fossa di stoccaggio dei rifiuti con particolare della benna idraulica.

6.1.2 Camera di combustione

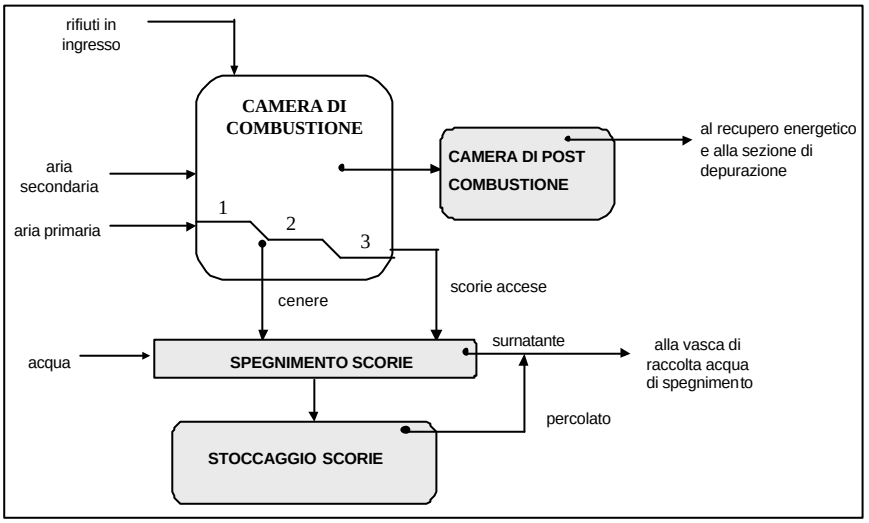
Le camere di combustione hanno un volume pari a 120 m^3 e sono del tipo a griglia mobile (Fig. 6.2), la tecnologia più consolidata e di largo impiego nella combustione dei rifiuti solidi (in Italia l'80% degli inceneritori adotta questa tecnologia). La struttura dei forni è costituita da una travatura in acciaio e le pareti sono rivestite in materiale refrattario.

Fig. 6.2. Griglie mobili della camera di combustione

L'avanzamento dei rifiuti all'interno dei forni è ottenuto mediante la movimentazione delle tre griglie che corrispondono alle tre fasi dell'incenerimento: essiccazione, combustione e scorificazione. L'aria comburente, immessa in forte eccesso, viene aspirata mediante un elettroventilatore nella parte alta della fossa di stoccaggio e, mediante serrande di parzializzazione, insufflata sotto griglia (aria primaria) e nella parte immediatamente soprastante la zona di combustione (aria secondaria), al fine di favorire la completa ossidazione degli aeriformi.

I residui solidi di combustione, essenzialmente costituiti dalle scorie scaricate dall'ultima griglia, attraverso uno specifico condotto (pozzo scorie) vengono raccolte ed estinte nelle sottostanti vasche di spegnimento. Nelle stesse termina anche il materiale minuto che passa tra gli interstizi delle griglie, grazie ad apposite tramogge e relativi condotti. Sia il pozzo scorie che le tramogge sotto griglia sfociano sotto il pelo libero dell'acqua della vasca di estinzione scorie, non solo per evitare indebiti disperdimenti, ma anche per assicurare la tenuta del forno in modo da evitare incontrollati flussi d'aria. I fumi sviluppati dalla combustione sono aspirati da un ventilatore di tiraggio e inviati alla camera di post-combustione (Fig. 6.3).

Fig. 6.3 Lay-out sistema di combustione



I forni sono dotati di un particolare sistema denominato ECS/Grate-Scanner, progettato da FLS Automation, che permette il controllo e l'ottimizzazione del processo di incenerimento. Il sistema GrateScanner fornisce una misurazione "interattiva" delle temperature predominanti sulla superficie delle scorie sulla griglia della camera di combustione. Tutti i dati vengono memorizzati e tramite grafici vengono date tutte le informazioni inerenti lo svolgimento della combustione.

Il sistema GrateScanner permette un controllo costante delle temperature sulla griglia dell'inceneritore quindi fornisce all'operatore informazioni dettagliate sulla combustione permettendo di individuare immediatamente i mutamenti sfavorevoli ed eventualmente agire su di essi. Tale strumento si basa sul fatto che qualsiasi superficie calda emette energia infrarossa,

che può essere misurata a qualsiasi distanza per calcolare la temperatura di superficie; è collocato vicino alla griglia, sul tetto o sull'estremità della parete della camera di combustione (Fig. 6.4), è in grado di acquisire informazioni sulla temperatura.

Poiché lo scanner è in grado di mostrare la collocazione e l'importanza delle aree fredde e calde lungo la griglia dell'inceneritore, così come l'intensità di combustione in questi punti, l'operatore può facilmente:

- controllare la distribuzione delle temperature di superficie;
- identificare le zone a bassa/alta temperatura;
- confrontare l'andamento e la stabilità della combustione.

Su questa base lo strumento presenta i dati necessari per ottimizzare il processo di combustione, in particolare:

- regolazione della quantità dell'aria di combustione;
- alterazione dell'alimentazione dei residui;
- controllo della posizione della zona di combustione mediante regolazione della velocità della griglia;

controllo della pressione nella camera di combustione.

Le funzioni principali del software sono quelle di commutare le radiazioni infrarosse in un profilo termico, con l'indicazione dei colori di variazioni della temperatura come funzioni della temperatura stessa.

Fig. 6.4 Monitor dello ECS/GrateScanner applicato alla finestra di controllo della camera di combustione

6.1.3 Camera di post-combustione

La camera di post-combustione ha la funzione di completare la termodistruzione di sostanze incombuste in condizioni tali da evitare la formazione di composti organoclorurati.

I fumi estratti dalla camera primaria ad una temperatura di circa 1000-1100°C, transitano nei canali di post-combustione il cui dimensionamento assicura il verificarsi delle condizioni funzionali previste dalla legge in termini di tempo di contatto (>2 sec) e velocità media della corrente gassosa nella sezione di ingresso (>10 m/sec). Il tenore di ossigeno libero, in valore superiore al 6%, viene assicurato dall'elevato coefficiente di eccesso d'aria mantenuto per garantire una buona combustione oltre che dall'immissione di aria sopra griglia.

Appositi combustori alimentati a gasolio entrano automaticamente in funzione quando la temperatura scende al di sotto dei 950°C ed assicurano il mantenimento di valori di temperatura superiori ai limiti previsti dalle normative vigenti. Prima dell'ingresso dei fumi nel generatore di vapore, posizionato in sequenza ai post-combustori, viene miscelata dell'aria per il loro regolare raffreddamento.

6.1.4 Generatore di vapore e ciclo termico

Un aspetto molto importante dell'impianto di incenerimento è costituito dal recupero di energia elettrica e termica, dal vapore prodotto (Fig. 6.5).

Le sezioni principali coinvolte nel ciclo termico sono:

- generatori di vapore;
- turbina a vapore;
- alternatore per la produzione di energia elettrica;
- condensatore ad aria.

I generatori di vapore hanno la funzione di recuperare energia dai gas di combustione producendo vapore mediante sottrazione di calore agli stessi.

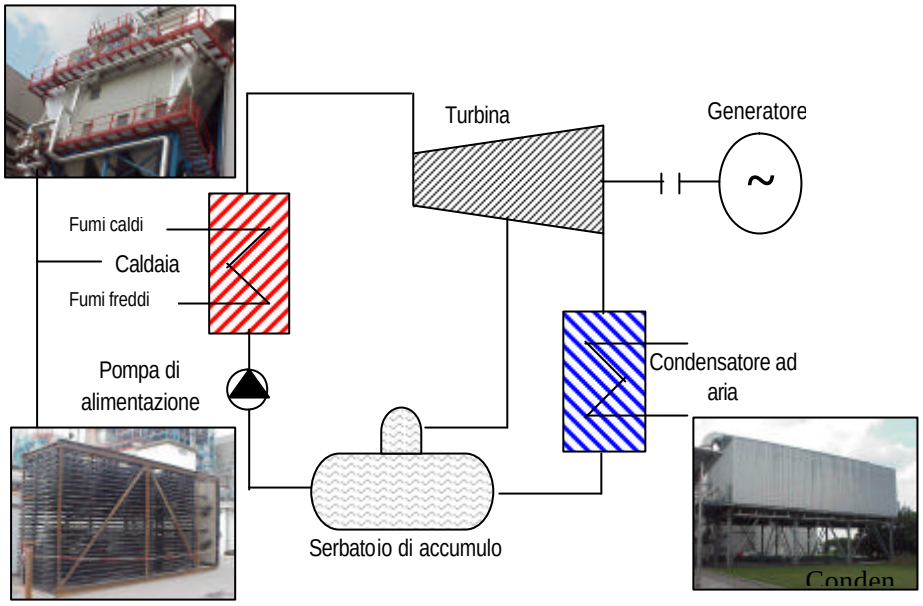
Il vapore surriscaldato è inviato ad una turbina a vapore dove si ha la trasformazione dell'energia termica in energia meccanica, che per mezzo di un alternatore viene convertita in energia elettrica compatibile con la rete ENEL.

I fumi presentano polveri e sostanze altamente corrosive che comportano difficoltà nella messa in opera di generatori di vapore affidabili. Le caldaie hanno apposite configurazioni con consistenti porzioni iniziali dei canali in cui prevale lo scambio per irraggiamento, mentre nei canali conclusivi lo scambio avviene per convezione.

Il vapore prodotto è avviato al condensatore ad aria, costituito da fasci tubieri alettati a doppio giro, dove viene condensato e sottoraffreddato, per poi passare attraverso un degasatore ed essere riimmesso in caldaia. L'acqua di reintegro

necessaria è del tipo demineralizzata, prodotta da un demineralizzatore a monte della caldaia.

Fig. 6.5 Schema impianto recupero energetico



6.1.5 Sezione depurazione fumi

I gas di combustione dopo il raffreddamento vengono sottoposti a depurazione sia chimica che fisica con un sistema completamente a secco (Fig. 6.6).

L'abbattimento delle sostanze inquinanti avviene in tre fasi:

- Denitrificazione e abbattimento di incombusti;

- Abbattimento fly-ash tramite elettrofiltro;
- Abbattimento di gas acidi con efficacia anche sui metalli pesanti sublimati e gran parte dei composti dello zolfo (Sistema NEUTREC).

Nello schema del processo di abbattimento dei fumi, le linee delle polveri e del polverino vengono unite; non è sempre così perché dipende dallo stoccaggio e dal post-utilizzo di polveri e polverino.

Denitrificazione e abbattimento di incombusti

Si inietta direttamente in camera di post-combustione "GamleNOX", un prodotto liquido idrosolubile a base di composti organici azotati (urea) e catalizzatori di combustione.

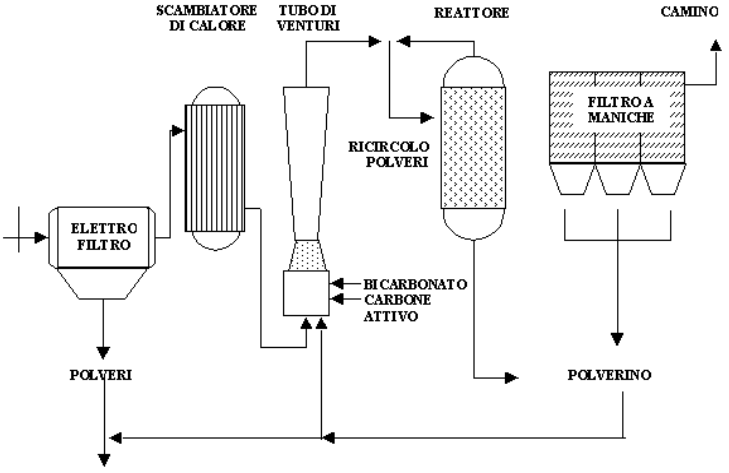
La decomposizione termica del reagente libera radicali $NH_2\bullet$ che intervengono nella riduzione non catalitica degli ossidi di azoto secondo le seguenti reazioni:

$$NO + NH_2\bullet \longrightarrow H_2O + N_2$$
$$NO_2 + 2\,NH_2\bullet \longrightarrow 2\,H_2O + 3/2\,N_2$$

Numerose reazioni intermedie e secondarie avvengono in funzione delle condizioni locali di eccesso d'aria e di temperatura. La presenza di un catalizzatore metallico idrosolubile accelera la combustione di composti carboniosi e contribuisce in maniera sensibile a ridurre le emissioni di polveri.

Il sistema di dosaggio prevede una o più lance polverizzatrici provviste di apposite testine di atomizzazione funzionanti ad aria compressa.

Fig. 6.6 Schema purificazione fumi.



Abbattimento fly-ash

I fumi aventi una temperatura di 270°C all'uscita dei generatori di vapore, transitano in elettrofiltri (Fig. 6.7) che provvedono alla loro depolverazione. Un determinato numero di elettrodi, detti elettrodi di emissione; sono posti lungo il percorso dei gas e sono alimentati da una corrente continua ad alta tensione al fine di produrre un campo elettrostatico; questo provoca la ionizzazione delle particelle di polvere disperse nel flusso gassoso e la conseguente migrazione delle stesse verso elettrodi di captazione che permangono carichi positivamente.

Lo strato di polvere che si deposita sulla superficie di captazione, viene rimosso periodicamente mediante un sistema meccanico di scuotimento, e la polvere che precipita nel vano sottostante viene asportata mediante un opportuno scaricatore.

I gas depolverati vengono poi ulteriormente raffreddati da scambiatori secondari posti in coda all'elettrofiltro, che provvedono ad abbassare la temperatura dei gas stessi fino a 180°C.

Fig. 6.7 Elettrofiltro AMIA

-
- *Sistema NEUTREC*

Il sistema NEUTREC può essere suddiviso in due stadi :

- reazione con bicarbonato;
- depolverazione con filtri a maniche.

La prima fase del processo che prevede l'abbattimento delle sostanze acide, è rappresentata da un sistema a secco che sfrutta l'elevata reattività del bicarbonato di sodio nei confronti dei composti acidi presenti negli effluenti gassosi.

Il sistema a secco unisce ad un'elevata efficienza di rimozione, un'elevata facilità di gestione con un conseguente aumento dell'affidabilità.

Le reazioni sfruttate sono le seguenti:

$$2\ NaHCO_3 \longrightarrow Na_2CO_3 + H_2O$$

$$Na_2CO_3 + HCl \longrightarrow NaCl + CO_2 + H_2O$$

$$SO_2 + 2\ NaHCO_3 + 1/2\ O_2 \longrightarrow Na_2SO_4 + 2\ CO_2 + H_2O$$

$$4\ NO + 2\ Na_2CO_3 + 3\ O_2 \longrightarrow 4\ NaNO_3 + 2\ CO_2$$

Fig. 6.8 Reattore a ciclone

La prima reazione, che a temperatura superiore ai 40°C avviene molto velocemente, è estremamente importante perché porta all'aumento della superficie specifica del reagente (formazione di un granulo cavo a seguito del rilascio di anidride carbonica ad acqua) ed alla conseguente perdita di peso del reagente stesso. Anche le reazioni successive liberano acqua e anidride carbonica portando ad un'ulteriore diminuzione della quantità di prodotto nei confronti del reagente iniziale.

L'immissione di bicarbonato di sodio nella corrente dei fumi avviene per mezzo di un canale di Venturi; l'assorbimento di inquinanti si verifica grazie all'opportuna turbolenza ottenuta con un particolare profilo interno del successivo reattore di tipo ciclonico (Fig. 6.8). Il dosaggio del reagente è regolato in modo automatico in funzione del valore rilevato di concentrazione dell'acido cloridrico al camino.

E' previsto il riciclo di una frazione di reagente, prelevata dal silo di recupero al servizio del reattore; la parte restante viene raccolta, per poi essere sottoposta a trattamenti di inertizzazione.

Si prevede inoltre, un riciclo dei fumi per mantenere costante la portata, a causa delle tante possibili situazioni funzionali verificabili, e realizzare, così, le condizioni ottimali di servizio e di efficienza.

I fumi uscenti dal reattore giungono al filtro a maniche per la loro depolverazione finale con lo scopo di eliminare i prodotti della reazione di abbattimento dei gas acidi e le polveri sospese.

I filtri a maniche utilizzati (Fig. 6.9) sono filtri in costruzione modulare a sei celle, ciascuna di esse contiene gli elementi di filtrazione costituiti da maniche tessili in PTFE rivestite in Gore-tex sottese da un cestello in acciaio.

I filtri lavorano in depressione, il gas fluisce dall'ingresso gas grezzi in una camera di compensazione; un deflettore distribuisce il gas ed evita un impatto diretto sulle maniche. I fumi circolano nei singoli moduli verso l'alto ed il passaggio attraverso le maniche avviene dall'esterno all'interno. Le polveri si accumulano sulle superficie delle maniche che periodicamente vengono pulite tramite flussi di getti d'aria in contro corrente.

Fig. 6.9 Filtri a maniche

Fig. 6.10 Camino

I filtri, oltre a svolgere la funzione di depolverazione dei vari effluenti, hanno anche la funzione di completare le reazioni di abbattimento degli inquinanti acidi contenuti nei gas. L'intimo contatto che si viene a creare sulla superficie del filtro fra i reagenti, è infatti aumentato dallo strato di polveri che si depositano fungendo da supporto per la reazione stessa.
Nello stesso reattore di abbattimento degli acidi sono introdotti carboni attivi (0.03 Kg/tdi rifiuto incenerito) che, grazie alla loro struttura e alla loro porosità, rendono possibile l'abbattimento del mercurio e di alcuni composti organici.

I gas così depurati sono aspirati dal ventilatore fumi, il quale provvede ad inviarli al camino (Fig. 6.10).

6.2 Il Sistema Integrato di Monitoraggio Ambientale

L'approccio metodologico seguito nell'implementazione del Sistema Integrato di Monitoraggio Ambientale (SIMA), applicato all'impianto di incenerimento di RSU di Coriano (RN), rappresenta un percorso procedurale di grande rilievo, che a partire dalla puntuale caratterizzazione della fonte di contaminazione si prefigge di studiare il percorso e il destino degli inquinanti nell'ambiente al fine di poter risalire al loro impatto sul territorio circostante.

Di seguito vengono descritte le diverse fasi di approfondimento del sistema.

6.2.1 Scelta degli Indicatori Ambientali

Nell'ambito di un Sistema Integrato di Monitoraggio Ambientale è necessario che un Indicatore sia scelto in modo tale da essere rappresentativo per ogni matrice studiata. Esso deve costituire la spia di un rilascio anomalo nell'ambiente

e dal confronto tra la sua concentrazione misurata ed i valori di "fondo naturale" deve essere possibile risalire ad un rapporto di causa-effetto.
Come Indicatori Ambientali sono stati presi in considerazione i **metalli pesanti** poiché possiedono diverse caratteristiche particolari:

- sono caratteristici delle emissioni degli impianti di incenerimento;
- possono provocare tossicità acuta e a volte anche cronica (in particolare Pb, Hg e Cd, metalli non essenziali);
- possono trovarsi in diverse forme chimiche (stati di ossidazione differenti, sali, complessi), ma non modificano la loro concentrazione totale quando interagiscono con agenti ambientali (al contrario di alcuni composti organici, per esempio, che subiscono processi di degradazione per effetto delle radiazioni solari);
- le attività umane apportano un contributo determinante alla loro deposizione totale, che è un'informazione cruciale nella valutazione della qualità ambientale;
- la superficie del terreno e la vegetazione rappresentano il deposito principale dei metalli aerotrasportati. In particolare, gli organismi vegetali costituiscono una componente estremamente importante per l'ecosistema, in quanto rimettono in circolo gli elementi e forniscono una via di trasporto dall'ambiente abiotico a quello biotico.

Vi sono anche composti organici assai importanti dal punto di vista del Monitoraggio Ambientale, utilizzati spesso come Indicatori Ambientali. In particolare, i più studiati sono IPA (idrocarburi policiclici aromatici), PCB (policlorobifenili), PCDD (policlorodibenzodiossine) e PCDF (furani).

A questo proposito, la nostra attenzione si è focalizzata sul tentativo di'implementazione di una rete di monitoraggio per gli idrocarburi policiclici aromatici; in modo da testare la validità di tali sostanze come indicatori

L'interesse per questi composti è dovuto alla loro elevata tossicità sia per l'uomo sia per l'ambiente: la loro solubilità nei tessuti lipidici li rende bioaccumulabili, permettendo loro di propagarsi nei vari stadi della catena alimentare.

6.2.2 Caratterizzazione della fonte di contaminazione

L'inceneritore in esame è stato studiato con attenzione al fine di individuare gli aspetti più critici del processo. In particolare sono state determinate le concentrazioni dei metalli pesanti nei flussi gassosi convogliati, indispensabili per il successivo calcolo dei flussi di massa e dei Fattori di Emissione.

La registrazione delle caratteristiche tecnologiche e delle condizioni di esercizio, la quantificazione dei consumi di risorse (materie prime, acqua, prodotti recuperati) e di energia, ed ancora, le analisi merceologiche del rifiuto in

ingresso, dei residui solidi di combustione (scorie) e di quelli, provenienti dal sistema di depurazione, si sono rese necessarie per l'applicazione della metodologia LCA. Tale studio ha fornito una visione completa relativamente all'attività dell'inceneritore e, soprattutto, all'impatto sull'ambiente, nonché parametri di notevole utilità per affrontare un confronto a livello nazionale con altri impianti di termovalorizzazione (contributo totale alle diverse categorie di impatto).

6.2.3 Applicazione del modello diffusionale ISC3

L'applicazione del modello diffusionale ISC3 permette di simulare, in modo continuo nel tempo, la dispersione in aria e la deposizione al suolo delle sostanze inquinanti emesse dall'impianto. Il sistema di calcolo "Modelli", installato presso l'inceneritore di Coriano, è definito integrato in quanto costituito da diverse unità indispensabili ed interagenti tra loro per il suo corretto funzionamento. Le unità che compongono l'intero sistema sono le seguenti:

- *centralina meteo*: i dati meteorologici sono acquisiti da una centralina posizionata a circa 400 m dalla sorgente di emissione, che li memorizza e li comunica ad intervalli regolari di 20 minuti al sistema centrale. Tale centralina è costituita da una serie di sensori in grado di misurare le diverse grandezze meteorologiche, quali: temperatura dell'aria e del terreno (°C), precipitazione (mm), umidità dell'aria, radiazione solare globale e netta (W/m^2), pressione atmosferica (atm.), direzione e velocità del vento (m/sec);
- *analizzatori ai camini*: per mezzo di un sistema di monitoraggio multicomponente, FTIR, Advance CEMAS, fornito dalla Hartmann & Braun , è possibile il controllo in continuo di alcuni inquinanti nei flussi gassosi convogliati. Il prelievo del campione è effettuato in un unico punto di estrazione su ogni camino, a circa 20 m di altezza dal suolo, mediante una sonda dotata di stelo e filtro per abbattere il particolato di diametro maggiore a 0.5 ?m. La linea di trasporto e adduzione gas, che collega il sito di campionamento con l'analizzatore in cabina analisi, è realizzato con un tubo di 4-6 mm di diametro, lungo 30 m, entro il quale il campione viene sospinto da una pompa a membrana e per mezzo di un flussostato, ne viene misurata la portata. Il gas da analizzare viene convogliato dalla linea di trasporto in uno spettrometro IR in trasformata di Fourier (FTIR) dove vengono rilevati in continuo HCl, CO, SO_2, NO_X e SOV.
- *sistema informatico di elaborazione*: L'unità informatica "Modelli" rappresenta il cuore del sistema integrato di controllo e contiene due diversi modelli matematici applicabili alternativamente per coprire tutte le esigenze che si possono incontrare (ISC, DIMULA). Ad essa giungono le concentrazioni degli inquinanti dagli analizzatori ai camini e i dati meteorologici della centralina meteo. Sono inoltre necessarie al fine dell'elaborazione dati, variabili in

ingresso relative alla sorgente (posizione geografica rispetto all'origine fissata, altezza e diametro dei camini, velocità media, portata e temperatura dei fumi in uscita) e al territorio circostante (morfologia e rugosità, presenza di edifici). I modelli di simulazione utilizzati sono stati adattati alla zona in cui sorge l'inceneritore grazie all'immissione punto per punto di dati ambientali che la caratterizzano; il territorio è stato suddiviso in maglie quadrate per ognuna delle quali sono definiti: posizione (latitudine e longitudine), quota e rugosità. Sono, inoltre, state impostate tutte le caratteristiche degli edifici circostanti: posizione rispetto la sorgente, distanza e dimensioni (altezza e larghezza).

L'elaborazione dati effettuata per mezzo di modelli di diffusione atmosferica fornisce, come risultato, la dispersione degli inquinanti sotto forma di aree di isococentrazione sovrapposte ad una mappa della zona limitrofa all'inceneritore di rifiuti. I modelli matematici disponibili sono di tipo gaussiano stazionario e sono basati su un equazione che descrive il campo tridimensionale di concentrazione generato da una sorgente puntiforme.

Il sistema di elaborazione permette inoltre di effettuare alcune scelte:

- inquinante da considerare;
- tipologia di calcolo: è possibile ottenere la distribuzione della concentrazione di inquinante in aria (ug/Nm^3) oppure la deposizione al suolo (g/m^2);
- altezza di riferimento alla quale vengono riferiti i valori delle concentrazioni calcolate
- periodo di elaborazione: con la versione a breve termine è possibile determinare le ricadute in un periodo relativamente corto (esempio il valore medio riferito ad un'ora o ad un giorno massimo), con la versione a lungo termine e possibile determinare le ricadute per periodi più lunghi (mese, stagione, anno);
- Dimensioni della maglia di calcolo;
- Tipo di superficie: urbana o rurale.

  La definizione di questi parametri permette di realizzare simulazioni il più possibile vicine alla realtà e simulazioni di tipo previsionale nel caso di modifiche strutturali dell'impianto e/o delle condizioni di esercizio dello stesso.

6.2.4 Ricettori ambientali: la rete di monitoraggio

Da una prima fase di controllo ambientale mirata alla ricerca di eventuali accumuli o disomogeneità nella distribuzione dei metalli relativamente al territorio circostante l'impianto, si è passati, avvalendosi di simulazioni della ricaduta nel breve e nel lungo periodo, ad una rete di rilevamento fissa e definitiva estremamente rappresentativa della realtà che si vuole descrivere e che prevede

il controllo degli inquinanti solo nei siti maggiormente esposti alla contaminazione.

Più precisamente è stata definita una rete di monitoraggio comprensiva di sei punti di campionamento di cui cinque situati lungo le direzioni in cui è prevista, dal modello di calcolo della diffusione degli inquinanti, una ricaduta massima e uno sufficientemente lontano dall'inceneritore da poter essere ritenuto non influenzato dalla sorgente di contaminazione (Fig. 6.11).

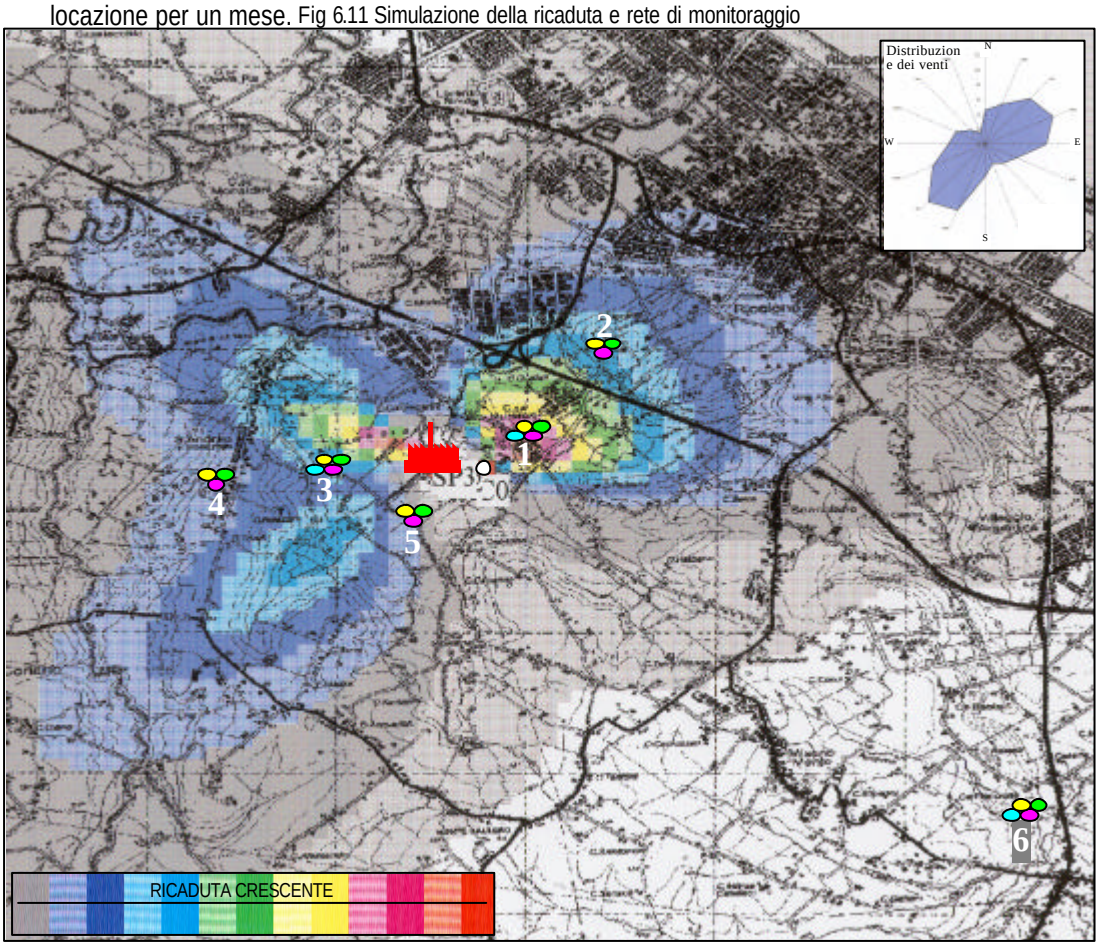
In tali siti sono predisposte metodologie di controllo delle ricadute in matrici ambientali di diverso tipo (deposizioni atmosferiche secche ed umide, suolo, bioaccumulatori di metalli pesanti) allo scopo di avere una molteplicità di dati e poter quindi, a seguito di correlazioni, ottenere una visione il più possibile completa dell'impatto ambientale.

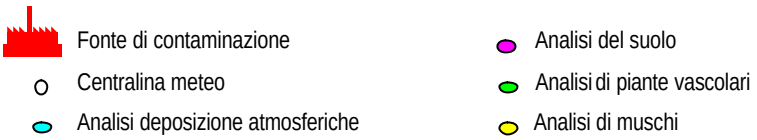
La caratterizzazione dei diversi comparti ambientali prevede:

- campionamento e analisi delle deposizioni atmosferiche umide e secche raccolte mediante campionatori wet & dry DDAS (Dry Deposition on Acquatic Surface);
- campionamento ed analisi di campioni di suolo;
- campionamento e analisi di briofite (moss bags).

Nelle matrici ambientali sopra elencate sono state determinate le concentrazioni di metalli pesanti. Per quanto riguarda il monitoraggio degli IPA si è deciso di compendiare il sistema integrato di monitoraggio ambientale dei metalli , quantificando il bioaccumulo in campioni di muschio (moss-bag) esposti in locazione per un mese.

Fig 6.11 Simulazione della ricaduta e rete di monitoraggio





6.2.5 Elaborazione dei dati ed analisi delle correlazioni

La notevole quantità di dati analitici che si ottengono seguendo lo schema del programma di monitoraggio illustrato finora necessita di una visione di insieme e di una interpretazione sintetica, per dare un'informazione organica relativa agli impatti ambientali derivante dalla fonte di contaminazione.

Questa elaborazione dei risultati si effettua mediante metodi statistici, volti, non solo a rilevare eventuali Fattori di Arricchimento dell'inquinante considerato in una data matrice ambientale o ad esprimere l'andamento nel tempo della sua concentrazione, con un certo grado di significatività (analisi della varianza), ma anche a riconoscere una correlazione di causa–effetto che lega l'emissione della sostanza alla presenza riscontrata nell'ambiente.

I risultati che si ottengono da questa elaborazione statistica possono quindi confermare o smentire l'esattezza delle ipotesi di partenza, come la localizzazione dei siti di campionamento a massima ricaduta di inquinanti. oppure la presenza di altre fonti di contaminazione che si aggiungono a quella studiata, modificando gli effetti totali sull'ambiente.

7

Le procedure analitiche

7.1 Determinazione dei metalli pesanti nei flussi gassosi convogliati

La tendenza attuale alla drastica riduzione delle emissioni da impianti di incenerimento, pone problemi anche in campo analitico in particolare per quanto riguarda i microinquinanti; questo comporta la necessità di mettere a punto specifiche metodiche e di aggiornare quelle già esistenti per adattarle all'evoluzione del settore. Al giorno d'oggi sono disponibili sia strumenti chimici o chimico-fisici, che strumenti statistici tali da consentire al chimico analitico di progettare sistemi di controllo degli effluenti, di qualsiasi natura, di piena affidabilità.

Va evidenziato che i metodi di rilevamento manuali, ed in particolare quelli che riguardano i microinquinanti, sono particolarmente condizionati dal sistema di prelievo che deve consentire di campionare correttamente le diverse componenti dell'emissione (particolato, vapore, gas).

In tale studio, le operazioni di campionamento trattamento e analisi dei campioni , per la determinazione dei metalli pesanti nelle emissioni ai camini dell'impianto, vengono effettuate seguendo diverse metodologie:

- Metodo UNI n° 10263 per il campionamento contemporaneo e successiva determinazione di Cd, Cr, Cu, Hg, Mn, Ni, Pb, Zn;
- Metodo M/C/AR/033/RN (Metodo interno ARPA-Sezione Provinciale di Rimini) per il campionamento e la determinazione di tutti i metalli sopra elencati escluso il mercurio per il quale è previsto un campionamento specifico;
- Metodo M/C/AR/007/RN (metodo interno ARPA - Sezione Provinciale di Rimini, derivante dal Metodo Unichim n° 384) per il campionamento specifico e la determinazione del mercurio.

7.1.1 Procedura di campionamento

Le emissioni al camino vengono analizzate con cadenza trimestrale, secondo le disposizioni della Delibera Provinciale n° 255/1995.

Il prelievo viene fatto ad una altezza di 20 metri, poiché questa posizione soddisfa le specifiche fluidodinamiche richieste dalle diverse metodiche. I limiti di concentrazione cui i metodi possono essere applicati dipendono dal volume di gas campionato, sono calcolati per ogni singolo campionamento e riferiti esclusivamente al campione considerato.

La durata del campionamento è di circa 24h; gli effluenti da esaminare vengono prelevati dal condotto mediante una sonda in condizioni isocinetiche (velocità di aspirazione uguale alla portata in uscita dei fumi al camino), accettando una portata compresa entro l'intervallo +/- 10% della portata isocinetica teorica. Per questo motivo la prima operazione da effettuare è la ricerca di un punto di aspirazione dove non ci siano turbolenze e la velocità dei flussi gassosi convogliati si mantenga il più possibile costante.

Il sistema di captazione dei metalli è diversificato per i tre metodi considerati e più precisamente prevede:

- filtrazione su mezzo filtrante capace di separare il materiale particellare dal flusso gassoso e successiva condensa dei vapori metallici (Metodo UNI n° 10263);
- assorbimento dei vapori metallici in soluzione diluita di HNO_3 all'8% (Metodo M/C/AR/033/RN);
- assorbimento dei vapori di mercurio in soluzione acida di $KMnO_4$ 0,1N (Metodo M/C/AR/007/RN).

Durante il campionamento le soluzioni assorbenti e gli apparati di condensa sono mantenute refrigerate a 4°C; inoltre, per garantire un sufficiente tempo di contatto gas-soluzione è necessario un flusso dei fumi inferiore ai 2 litri/min.

Al termine del campionamento vengono annotati i volumi di effluente campionati e le informazioni relative a pressione e temperatura; i campioni vengono sigillati, l'estremità della sonda e dell'ugello chiusi con il parafilm e il tutto viene portato in laboratorio. I campioni sono conservati in frigorifero a 4°C ed analizzati entro tre giorni.

7.1.2 Strumentazione e reagenti

- sonda in vetro pirex di idonea lunghezza, munita di collegamento con ugello in vetro calibrato che consente il prelievo del gas ad una velocità prefissata;
- torre di gel di silice essiccata in stufa a 105°C per 24h. La torre deve essiccare l'aria campionata prima dell'ingresso nella pompa di campionamento e la quantità di gel di silice deve essere sufficiente a trattenere l'umidità durante l'intero campionamento;

- pompa di campionamento dotata di misuratore volumetrico con precisione non inferiore a +/- 4%, vacuometro, termometro, flussimetro e regolatore di portata;
- tubi di collegamento in teflon o silicone;
- sistema di captazione dei metalli (Metodo M/C/AR/033/RN) costituito da una serie di assorbitori in vetro con setto poroso (mod. A/DPCM 83), contenenti una soluzione di HNO_3 all' 8%;
- sistema di captazione del mercurio (Metodo M/C/AR/007/RN) costituito da una serie di assorbitori in vetro con setto poroso (ad es. del mod. A/DPCM 83), contenenti una soluzione di $KmnO_4$ 0,1 N miscelata in parti uguali con H_2SO_4 al 10%;
- apparato di condensazione costituito da un assorbitore in vetro, senza setto poroso, con pescante corto, tale da consentire il drenaggio della condensa ma non il gorgogliamento del gas nella condensa (Metodo UNI n°10263);
- cestello per la captazione delle polveri riempito con lana di quarzo o vetro a fibre lunghe, di diametro 4-12 µm, lavata con soluzione di acido nitrico al 50% (Metodo UNI n° 10263). Deve poter essere inserito nella linea di prelievo (precisamente nel corpo della sonda) senza compromettere l'integrità del mezzo filtrante in esso contenuto;
- sistema refrigerante capace di mantenere i gorgogliatori e l'apparato di condensazione durante il campionamento ad una temperatura non superiore a 4°C;
- tubo di Pitot per la misura della portata degli effluenti gassosi convogliati munito di micromanometro per la misura della pressione differenziale, dalla quale si risale alla velocità del flusso di gas nel punto in cui è posizionato l'orifizio d'impatto del tubo stesso.

La sonda, i tubi di connessione, i gorgogliatori, tutta la vetreria per la preparazione del campione e per l'analisi devono essere accuratamente lavati prima con una soluzione di acido nitrico al 50% a caldo e successivamente con acqua ultrapura. Sia l'acido nitrico che l'acqua utilizzati per preparare le soluzioni e per il lavaggio devono essere ultrapuri e testati.

7.1.3 Trattamento del campione ed analisi

In laboratorio il mezzo filtrante, la soluzione assorbente (soluzione di acido nitrico all' 8%) e la condensa, sono mineralizzate ad umido, filtrate, ed analizzate mediante spettroscopia di assorbimento atomico GFAAS, FAAS (spettrofotometro Perkin Elmer modello Zeeman 5000), e tramite ICP-AES (spettrofotometro Thermo Jarrel Ash Corporation modello IRIS), per la determinazione degli elementi metallici.

La soluzione di permanganato di potassio, utilizzata per il campionamento del mercurio, viene trattata aggiungendo 1 ml di soluzione di cloruro di

idrossilammonio al 10% w/w ($(NH_3OH)Cl$) al fine di ridurre l'eccesso di permanganato; viene in seguito analizzata direttamente mediante spettroscopia di assorbimento atomico con la tecnica dei vapori freddi (spettrofotometro Perkin Elmer modello Zeeman 5000 dotato di sistema di analisi FIAS modello MHS-20).

Rapportando le quantità di metalli al volume di effluente campionato, si ottengono le concentrazioni dei vari metalli presenti nei flussi gassosi convogliati dell'impianto.

7.2. Determinazione dei metalli pesanti nelle deposizioni secche e umide

La determinazione dei metalli in traccia presenta diversi problemi legati alle concentrazioni molto basse (generalmente a livello di ppb) e all'ubiquità degli analiti considerati, che può essere causa di rilevanti fenomeni di contaminazione.

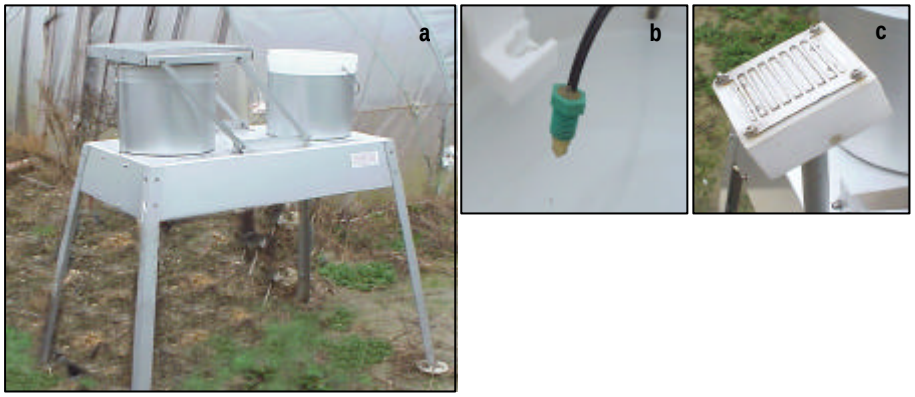
E' quindi di fondamentale importanza la scelta dei materiali utilizzati e di procedure analitiche che minimizzino i rischi di perdita del campione e siano sufficientemente sensibili.

7.2.1 Campionamento

Il tipo di campionatore utilizzato è un deposimetro "wet & dry", modello ARS 1010 DDAS (Dry Deposition on Aquatic Surface) della MTX Modena (vedi figura 7.1). Esso è costituito da due recipienti cilindrici in polietilene atossico, destinati alla raccolta delle deposizioni secche ed umide, rispettivamente in assenza ed in presenza di precipitazione. La posizione di un coperchio mobile, che garantisce la chiusura di uno dei due contenitori mentre l'altro è in fase di raccolta, è determinata da un sensore di "presenza di precipitazione" costituito da un circuito stampato a due piste, che presentano tra loro bassa o alta impedenza elettrica superficiale a seconda dello stato "asciutto" o "bagnato" del supporto isolante (vedi figura 7.1c). In tal modo l'elettronica associata al sensore, misurandone con continuità la resistenza elettrica, rileva tempestivamente l'inizio di una precipitazione atmosferica, spostando il coperchio. Al termine della precipitazione, il sensore, opportunamente riscaldato a 40-50 °C per facilitare l'evaporazione, riporta il coperchio mobile sulla posizione "asciutto".

Il campionatore è composto da un basamento in alluminio anodizzato, provvisto di quattro gambe, che fa da supporto a due contenitori cilindrici (sedi dei contenitori di raccolta in polietilene atossico asportabili) e contemporaneamente fa da carter di protezione all'elettronica di governo ed al gruppo motore.

Fig. 7.1 Deposimetro Wet & Dry (a); sensore pioggia (b); sensore livello (c)



Il raccoglitore “DRY” è dotato di una vaschetta in polietilene nel quale è mantenuto un livello costante di acqua bidistillata, tramite un sistema di pompaggio automatico, una coppia di serbatoi ed un circuito di controllo di riempimento pilotato da un sensore a fibra ottica (vedi figura 7.1.b) e da un complesso di tubicini e di elettrovalvole.

I due sistemi di raccolta per la deposizione umida e secca espongono una superficie costante e ben definita pari a 0,0661 m^2 e 0,0531 m^2 rispettivamente; ciò permette il calcolo dei flussi di deposizione per unità di superficie ed unità di tempo.

Il campionatore DDAS ha il grosso vantaggio rispetto ai modelli precedenti di raccogliere la deposizione secca su superficie acquosa. L’utilizzo di superfici solide per la raccolta delle polveri, causa notevoli inconvenienti dovuti alle diverse condizioni cui viene a trovarsi nei vari mesi dell’anno la superficie di raccolta (nebbia o umidità modificano drasticamente la capacità di adesione delle polveri su di una superficie) ed alla difficoltà nel recuperare totalmente il campione depositato. Diversi studi realizzati dal Dipartimento di Chimica Industriale e dei Materiali in collaborazione con l’ENEA hanno messo in risalto che la superficie acquosa del DDAS, supera queste incertezze, mostrando una capacità di raccolta del particolato di circa il 30% maggiore rispetto la superficie solida. Lo strato d’acqua, inoltre, presenta una bassa e costante resistenza superficiale per molti gas e un alto coefficiente di adesione per gli aerosol dimostrandosi, anche sotto questo aspetto, una migliore superficie di raccolta rispetto quella solida.

Cercando di ottimizzare numerosi parametri, fra cui la necessità di non avere campioni in numero così elevato da rendere troppo lunghe e costose le procedure di analisi ma allo stesso tempo rappresentativi dei processi ambientali che intervengono in questo contesto, evitare l’evaporazione di tutta l’acqua contenuta nel raccoglitore della frazione “dry”, ma soprattutto la necessità di raccogliere quantitativi di analiti tali da poter essere determinati (alcuni metalli, in particolare Hg, Cd e V, sono difficili da rilevare a causa delle loro bassissime concentrazioni specie nella frazione solubile), si è deciso di effettuare prelievi a

cadenza mensile. Emergono tuttavia difficoltà nello studio degli effetti dei singoli eventi meteorologici sulla ricaduta, che potrebbero essere eliminate tramite un campionamento più frequente.

Il campione raccolto viene stoccato in appositi contenitori di polietilene a bassa densità opportunamente lavati.

7.2.2 Trattamento del campione ed analisi

Anche la fase di trattamento del campione viene effettuata operando in maniera tale da evitare, per quanto possibile, eventuali contaminazioni.

Per questo oltre alla adeguate procedure di lavaggio adottate vengono utilizzati reagenti con elevato grado di purezza:

- HNO_3 65 wt % suprapur MERK (M=63,01 g./mol);
- H_2O water plus per HPLC Carlo Erba (R>18 MΩ);
- Soluzioni standard BDH a 1000 mg/l di Cd, Cr, Cu, Pb, Mn, Hg, Ni, Zn, Al, V.

In laboratorio i campioni vengono sottoposti alla misura di alcuni parametri preliminari quali volume, pH e conducibilità che possono dare informazioni importanti nell'interpretazione dei dati. Lo stadio successivo consiste nella filtrazione del campione con filtri da 0,45 µm. In questo modo la deposizione è suddivisa in due frazioni, una solubile che passa attraverso il filtro e viene raccolta, ed una insolubile, rappresentata dal particolato, che si deposita sopra il filtro.

Dalla soluzione filtrata si preleva un'aliquota da 100 cc, alla quale viene aggiunto acido nitrico al 65% fino a che non si raggiunge pH < 2 per la mineralizzazione. Il campione così trattato viene stoccato in frigorifero a 4°C fino al momento dell'analisi.

I filtri opportunamente messi in Petri, sono posizionati in essiccatore in attesa di subire l'operazione di mineralizzazione effettuata in bomba di teflon in forno a microonde. Lo strumento utilizzato è un disgregatore a microonde (modello Milestone Mls 1200, di potenza pari a 1200 Watt) dotato di un sistema accessorio per l'aspirazione e rimozione dei vapori ("exhaust module" EM 5).

La disgregazione prevede l'utilizzo di 2,5 cc di HNO_3 suprapur al 65% wt %.

Le bombe vengono posizionate su un carrello e inserite nel forno a microonde con un ciclo che prevede prima un irraggiamento al 30% della potenza massima (400 Watt) per 4 minuti e poi un ciclo di ventilazione a potenza zero di 5 minuti, per portare le bombe a temperatura ambiente.

Il contenuto di tali bombe viene trasferito in provette Greiner di polietilene, portato a volume per pesata a 50 cc e stoccato in frigo in attesa dell'analisi.

Le analisi vengono effettuate sul campione filtrato tal quale per quel che riguarda la frazione solubile e sulla soluzione di mineralizzazione per quel che riguarda la frazione insolubile.

I metalli pesanti vengono determinati con le seguenti tecniche analitiche: ICP-AES (modello IRIS fornito da Thermo Jarrel Ash Corporation del gruppo Thermo Optek) e ETAAS (spettrofotometro Perkin Elmer modello Zeeman 5000). Per quel che riguarda il Hg si è utilizzata la tecnica a vapori freddi (FIAS).

7.2.3 Procedure di controllo

Per verificare le validità del metodo, è stata fatta una prova di controllo della procedura (campionamento, stoccaggio, trattamento del campione ed analisi della deposizione dry), utilizzando un materiale certificato MRC-NIST 1648. Si tratta di un particolato atmosferico della città di St.Louis nel Missouri, in cui sono certificate le quantità dei metalli presenti. Una quantità nota (117 mg) è stata cosparsa sulla superficie acquosa del raccoglitore dry, che, opportunamente coperto, è stato posizionato in posto buio e asciutto, evitando ogni possibile contaminazione, per quindici giorni. Al termine di questo periodo si è trattata la soluzione ottenuta come una normale deposizione seguendo la procedura adottata per i campioni reali e si sono confrontati i valori ottenuti con quelli certificati.

Tab. 7.2 Prova di recovery su materiale certificato MRC-NIST 1648

METALLO	*VALORE CERTIFICATO*	*FRAZ. SOLUBILE*	*FRAZ. INSOL.*	*VALORE DET.*	*RECOVERY %*
Pb	6550 ± 80	1.790	4.690	6480 ± 234	99
Ni	82 ± 3	47	48	95 ± 10	115
Cd	75 ± 7	16	31	46,6 ± 2,8	63
Cr	403 ± 12	130	214	344 ± 35	85
Cu	609 ± 27	81	551	632 ± 20	104
Zn	4760 ± 14	1.231	1.647	2878 ± 35	61

I risultati di tale prova mettono in evidenza un recupero decisamente elevato per Pb, Cr, e Cu, mentre si ottengono dei recuperi inferiori per Cd e Zn. Per quel che riguarda il Ni, il recupero medio totale stimato risulta essere tra il 100 e il 120%.

I valori ottenuti (Tab. 7.2) sono in linea con quelli riportati in letteratura da chi ha analizzato questo materiale utilizzando una metodica simile a quella del nostro studio.

7.3 Analisi del suolo

Ai fini dell'analisi del suolo sono disponibili numerose metodiche; quella utilizzata in questo lavoro è la metodica IRSA-CNR Quaderno 64 (capitolo 10) di seguito descritta.

7.3.1 Campionamento

Il campionamento avviene mediante l'utilizzo di una trivella che consente di prelevare sia la frazione corticale che quella a un metro di profondità.

Ogni aliquota deve essere di almeno 1 Kg, per garantire la significatività del campione. Dopo il prelievo il terreno viene conservato in appositi sacchetti di polietilene e successivamente trattato, omogeneizzato e analizzato in laboratorio. La frequenza di campionamento è annuale.

7.3.2 Trattamento del campione ed analisi

Il campione di terreno viene omogeneizzato ed essiccato in stufa termostatata a 105°C, fino a raggiungimento del peso costante. Per ciascun campione si prendono due aliquote di circa 1 g per la determinazione di Cd, Cr, Pb, Zn, Mn, Al, Cu, Ni.

La mineralizzazione avviene in bomba di teflon in forno a microonde dove oltre al campione vengono aggiunti 2,5 ml di HNO_3 suprapur al 65% w/w e 0,5 ml di H_2O_2 al 30% wt/vol. Il ciclo di disgregazione prevede un periodo di 4 minuti con una potenza radiante del 30% (400 watt) ed uno successivo di raffreddamento tramite ventilazione forzata per 5 minuti. Il contenuto delle bombe viene travasato in provette Greiner opportunamente lavate e portato a volume per pesata fino a 30 ml. Finita la fase di disgregazione la soluzione può contenere dei solidi in sospensione, per questo motivo si opera una filtrazione con filtri Wathman GF/C da 0,45 µm, al fine di evitare problemi agli apparati strumentali di aspirazione del campione.

Per la determinazione del Hg, data la sua elevata volatilità, si opera in maniera differente. Si preleva un'aliquota di campione tal quale dai 2 ai 4 g e si mineralizza riscaldando a riflusso con 10 ml di miscela solfonitrica (soluzione di HNO_3 concentrato al 68% w/w e H_2SO_4 concentrato al 95% 1:1).

I metalli pesanti vengono determinati con le seguenti tecniche analitiche: ICP-AES (modello IRIS fornito da Thermo Jarrel Ash Corporation del gruppo Thermo Optek) e ETAAS (spettrofotometro Perkin Elmer modello Zeeman 5000). Per quel che riguarda il Hg si è utilizzata la tecnica a vapori freddi (FIAS).

7.4 Utilizzo dei muschi (briofite) come bioaccumulatori di metalli pesanti

Le procedure utilizzate per l'analisi dei muschi si ispirano alle numerose esperienze realizzate soprattutto nell'Europa Settentrionale, con alcune modifiche che tengono conto della realtà italiana (ANPA, Atti del Workshop "*Biomonitoraggio della qualità dell'aria sul territorio nazionale"* Serie Atti 2/1999).

La metodologia qui proposta, basata sull'alta capacità di accumulo di elementi metallici delle briofite, è stata introdotta da Goodman & Roberts (1971) e prevede l'esposizione di sacchetti di muschio (moss-bags), prelevato in zone considerate e accertate a bassa contaminazione e opportunamente trattato, per un periodo di 4 settimane.

La specie utilizzata in questo studio è *Hypnum Cupressiforme*, un muschio molto comune in Italia; in particolare è stata scelta la varietà *filiforme,* facilmente reperibile soprattutto sui tronchi d'albero.

7.4.1 Preparazione ed esposizione dei moss - bags

Raccolta del muschio

La raccolta del materiale per la preparazione dei "moss bags" va fatta in una giornata ed in un'unica stazione di campionamento, posta in aree possibilmente naturali, lontane da evidenti fenomeni di inquinamento. I tappetini di muschio vengono prelevati dal tronco di uno o più alberi evitando situazioni di campionamento disomogenee o situazioni di evidente disturbo, costituite da tronchi d'albero eccessivamente inclinati o contorti, parti del tronco con periodico percolamento di acqua, presenza di fili metallici, verniciature, ecc.. Il prelievo viene effettuato utilizzando un temperino di acciaio inossidabile. Il materiale così campionato viene poi inserito in una o più buste di carta da filtro.

In molti studi riportati in bibliografia è stata affrontata la problematica relativa al campionamento del materiale necessario per la realizzazione dei moss - bags.

Particolarmente interessante, a tal proposito, risulta lo studio di Castello (1996), che riporta interessanti considerazioni:

- *sebbene non ci siano evidenti differenze, relativamente al contenuto di elementi metallici, tra i campioni raccolti sui tronchi d'albero a diverse altezze è raccomandabile la raccolta dei campioni ad oltre 1 m dal suolo, al fine di limitare le contaminazioni dovute alle particelle di origine terrigena (la variabilità dei dati tende, infatti, a decrescere con l'aumentare della distanza dal suolo).*
- *E' consigliabile effettuare numerosi prelievi di tappetini di muschio in diversi tronchi d'albero. In questo modo il materiale risulterà più omogeneo e meno influenzato dalla variabilità naturale nella concentrazione dei metalli nei tessuti muscinali.*

La quantità di materiale da prelevare va stimata considerando i seguenti aspetti:

- la quantità di muschio di un moss-bag che corrisponde a circa 400 mg di materiale secco all'aria;
- il numero totale di campioni di moss-bags che verranno successivamente esposti nell'area di indagine;
- il numero di campioni di muschio necessari per effettuare la valutazione dei valori di contaminazione prima dell'esposizione. Vanno analizzati almeno 5

campioni di c.a. 150 mg ciascuno, prelevati dal materiale pronto per l'esposizione.

Procedura di pulizia e lavaggio

I campioni vengono sottoposti ad una pulizia grossolana, volta alla rimozione di terriccio, pezzi di corteccia d'albero o di foglie ed altri elementi estranei e sottoposti alla procedura di lavaggio, che viene effettuata in un cristallizzatore con acqua bidistillata (vengono effettuati almeno sette lavaggi di durata pari a 10 minuti circa).

La procedura di lavaggio del muschio prima dell'esposizione è un punto molto controverso nella letteratura relativa al biomonitoraggio (Castello, 1996). A tal proposito si distinguono due diverse metodologie:

- ripetuti lavaggi con acqua bidistillata (dai tre ai sette lavaggi);
- unico lavaggio con soluzione di acido nitrico all'1%.

Entrambi i tipi di lavaggi causano una parziale rimozione degli ioni metallici accumulati dai muschi, ma con importanti differenze. Il lavaggio con soluzione acida ha un'evidente efficienza per Cd, Cu e Mn. La concentrazione di elementi metallici nei campioni lavati con acqua sono mediamente più basse per Al, Cr, Fe; più alte per Cd, Cu, Mn, Ni e Pb rispetto i campioni lavati in soluzione acida.. Questa differenza, confermata statisticamente, è altamente significativa per Pb, Cu, Fe, Mn e Cd, significativa per Ni, e non significativa per Al e Cr. L'acqua distillata è meno efficiente nella rimozione di ioni metallici rispetto alla soluzione acida, ma anche il numero di ripetizioni dei trattamenti assume una rilevante importanza.

Questi risultati possono essere interpretati sulle basi di differenti locazioni di ioni metallici nei muschi. Infatti Al, Cr, Fe, e in proporzioni minori Pb e Ni; sono metalli normalmente associati al particolato atmosferico, proveniente da sorgenti litosferiche e antropogeniche ed accumulandosi passivamente nei tessuti muscinali, sono più efficacemente rimossi da ripetuti lavaggi. Il trattamento con la soluzione acida è molto efficiente per Cd, Cu e Mn, normalmente legati alla parete cellulare e quindi più facilmente rimossi per effetto dello scambio cationico favorito dalla presenza di ioni H^+ nella soluzione di lavaggio.

La scelta del tipo di lavaggio deve anche tenere in considerazione altri aspetti:

- la variabilità dei dati: il coefficiente di variazione di campioni lavati con acqua è sempre più basso di quello di campioni sottoposti a lavaggio in soluzione acida (con l'eccezione di Fe);
- la mortalità dei muschi: la soluzione acida può provocare la morte dei muschi che in seguito accumuleranno elementi metallici solo tramite processi passivi.

Realizzazione dei Moss-Bags

Il materiale lavato viene successivamente asciugato in stufa ventilata a 22° C per 24 ore.

Contemporaneamente si procede alla preparazione di pezzi di reticella di nylon di 12 x 12 cm, con maglie di 1-3 mm, che vengono posti in una soluzione al 10% di HNO_3 in bagno di ultrasuoni per 30 min. Eliminata la soluzione di lavaggio, le reticelle vengono sciacquate almeno 3 volte con acqua ultrapura ed infine asciugate in stufa ventilata a 22 °C per 24 ore.

Servendosi di un filo di nylon si formano dei sacchetti sferici con la reticella (3-5 cm di diametro) al cui interno va inserito un quantitativo di muschio pari a 400 mg circa, avendo cura di non comprimere il materiale, per consentire una ottimale circolazione dell'aria (Fig. 7.4).

Fig. 7.4 Moss-Bags

Fig. 7.5 Stazione di campionamento .

I moss-bags vengono collocati nelle singole stazioni di campionamento ad un'altezza di 1,5-2 m dal suolo. Essi possono essere fissati tramite filo di nylon direttamente ai rami di alberi isolati o su supporti adeguati, evitando la prossimità di edifici, boscaglie e siepi fitte. Si deve inoltre evitare di posizionare i campioni in prossimità di strade, a meno che non sia previsto un monitoraggio specifico di tali aree. Se il supporto per i moss-bags è costituito da alberi, il campione va attaccato sui rami più esterni di alberi possibilmente isolati, evitando le zone ad elevata densità fogliare. I sacchettini devono venir collocati in posizioni distanti dal tronco e dai rami principali garantendo una distanza di 5-10 cm dal ramo periferico, su cui sono appesi. Al fine di limitare situazioni di esposizioni disomogenee nei diversi siti considerati in questo studio, si è proceduto all'ancoraggio delle reticelle su appositi supporti in legno (Fig. 7.5).Prima dell'esposizione, ogni moss-bag va accuratamente bagnato con acqua deionizzata; in ciascuna stazione di campionamento è bene esporre almeno 3 moss bags per ridurre possibili effetti di disturbo determinati da variazioni a piccola scala nelle concentrazioni di metalli in traccia.

7.4.2 Campionamento, trattamento ed analisi

Il periodo di esposizione è pari ad un mese, il campionamento prevede la raccolta dei moss-bags ed il loro posizionamento in buste di carta da filtro usando per ogni manipolazione guanti in lattice. In laboratorio il campione viene rimosso quanto prima dal sacchetto, posto in un cristallizzatore successivamente coperto con un vetro di orologio e posto in una stufa per 24 ore alla temperatura di 45°C.

Una medesima quantità di muschio viene essiccata alla temperatura di 105°C, al fine di valutarne la perdita d'acqua.

I campioni vengono omogeneizzati in un mortaio di agata e vengono posti in contenitori di polietilene ad alta densità a doppio tappo precedentemente lavati in attesa di essere mineralizzati.

La mineralizzazione avviene in contenitori di teflon con 2 ml di HNO_3 e 0.6 di H_2O_2 in forno a microonde utilizzando il seguente programma:

1 minuto alla potenza di 244 Watt;
2 minuti alla potenza di 0 Watt;
5 minuto alla potenza di 244 Watt;
5 minuti alla potenza di 396 Watt;
5 minuti alla potenza di 492 Watt;
5 minuti di ventilazione.

La soluzione di ciascun contenitore viene trasferita in matracci tarati da 25 ml utilizzando acqua EP o BD e i metalli determinati con le seguenti tecniche analitiche: ICP-AES, ETAAS.

Per il Hg viene fatta l'analisi sul tal quale, utilizzando Ama 254 (Automatic solid/liquid Mercury Analizer) FKV interfacciato a un Personal Computer con il programma Atec. La procedura analitica prevede i seguenti passi:

- Viene pesata una quantità di campione di circa 50-100 mg in una apposita navicella;
- La navicella contenente il campione si appoggia su un sostegno metallico. Facendo partire lo strumento, esso si chiude automaticamente e va a posizionare la navicella contenente il campione in una camera di decomposizione dove il campione viene essiccato per un tempo di 150 sec;
- Il campione viene poi decomposto ad una temperatura di 750° C che viene mantenuta costante per un tempo di 120 sec;
- In un tempo di 30 sec. un flusso di ossigeno provvede ad eliminare i fumi di combustione e a trasportare i vapori di mercurio su di un amalgamatore in oro dove vengono fissati;

- Terminato il ciclo precedente, l'amalgamatore viene istantaneamente riscaldato sopra i 1000° C, in modo che il mercurio venga nuovamente vaporizzato in una cella di lettura, nella quale viene determinato per via spettrofotometrica in assorbimento atomico;
- La lettura si differenzia in due fasi: 1) il detector rileva il valore in concentrazione in un tempo di 5 sec. 2) il computer trasforma il valore rilevato nello spettro risultante e calcola la concentrazione di Hg nel campione, in un tempo di 45 sec. Nel frattempo una pompa raffredda velocemente l'amalgama.

7.4.3 Preparazione moss-bags, campionamento, trattamento e analisi dei campioni di muschi per IPA

La raccolta dei muschi, la procedura di pulizia e lavaggio e la realizzazione dei moss-bags per gli IPA, è del tutto analoga a quella esposta precedentemente per i metalli. L'unica variazione consiste nella quantità necessaria di campione per la preparazione delle reticelle per IPA e di conseguenza nelle dimensioni dei dispositivi di esposizione del muschio.
La ragione delle differenti dimensioni , risiede nel fatto che, per l'analisi degli Ipa, è necessaria una quantità di campione maggiore (dai 3 ai 5 g).
Il periodo di esposizione delle reticelle è sempre di un mese ed anche l'altezza e le caratteristiche del punto di esposizione non variano nei due tipi di campionamento.

Estrazione e analisi dei campioni

Una volta portate in laboratorio , le reticelle vengono poste in un sacchetto di carta da laboratorio e messe in stufa ad essiccare per 24 ore a 45°C. Una volta essiccate vengono aperte e svuotate , ed i campioni vengono posti in contenitori di polietilene ad alta densità. ,a doppio tappo precedentemente lavati.
In attesa di mettere a punto il metodo di analisi e di integrare questo tipo di monitoraggio al precedente, si è ritenuto sufficiente esporre 1 solo moss-bag per ogni stazione e conservare i campioni già raccolti in appositi essiccatori per preservarli dai possibili sbalzi di temperatura e dall'umidità.
Una volta pronti per l'analisi, i campioni vengono sminuzzati con un trituratore a lame rotanti e ne vengono pesati 5g in un vaso bormioli, insieme a 100ml di diclorometano.
Viene chiuso il vasetto con l'apposito tappo e si attua l'estrazione degli IPA ponendo campione e diclorometano, in un bagno ultrasuonico per 60 minuti (Metodica EPA 3550B).
Dato che le vibrazioni riscaldano l'acqua, per non far sì che i composti più volatili passino alla fase vapore , occorre immergere, nel bagno di ultrasuoni, un blocco refrigerante.

Una volta tolto dal bagno, il contenuto del vasetto si fa riposare e successivamente lo si filtra in una beuta da 250 ml, facendolo passare attraverso un imbuto ricoperto con carta da filtro e riempito per ¾ di Na_2SO_4 anidro.
A questo punto si lava accuratamente per 3 volte con 50 ml di diclorometano, si riduce a pochi ml all'evaporatore rotante e si porta definitivamente a secco in corrente di azoto.
Successivamente si attua la purificazione dell'estratto, in cui sono presenti, oltre al particolato derivante dai muschi, anche altre sostanze (lipidi dalle membrane cellulari, clorofilla etc..) che possono interferire nell'analisi e rendere più difficile la caratterizzazione degli IPA.

Purificazione su colonnina

Si prende una colonna cromatografia in vetro (diametro interno 1 cm, lunghezza 15 cm) e si impacca con 3 g di gel di silice e 0.5 g di sodio solfato anidro. Si eluisce il tutto con circa 5 ml di esano. Una volta pronta la colonna , si trasferisce la soluzione campione degli estratti organici (1 ml in esano) , in testa alla colonna.
E' importante evitare che durante tutta l'operazione , il sodio solfato anidro rimanga esposto all'aria a causa della completa eluizione del solvente.
A questo punto, si eluisce con 10 ml di esano per eliminare gli idrocarburi alifatici e successivamente con 20 ml di toluene per raccogliere gli Ipa, che vengono subito concentrati a piccolo volume.
Una volta ottenuto un volume di circa 1 ml si continua a portare a secco in flusso di azoto addizionando piccole quantità di diclorometano e continuando a portare a secco dopo ogni aggiunta. Si opera in questo modo per almeno tre volte ,al fine di eliminare il più possibile la presenza di toluene che potrebbe interferire nell'analisi.
Una volta a secco, si raccoglie il campione in 1 ml di isottano e si analizza al gas-cromatografo –spettrometro di massa..

Analisi con sistema GC-MS

L'analisi dell'estratto viene attuata tramite un sistema interfacciato costituito da un gas-cromatografo (Hewlett-Packard mod. 5890), con colonna HP-5MS (30 m x 0.25mm x 0.25µm e un detector (spettrometro di massa :Hewlett-Packard mod. 5970).
Al gas-cromatografo si imposta una temperatura da 60 a 280°C con una velocità di 10°C min.; temperatura dell'iniettore di 275°C e temperatura dell'interfaccia del detector di 280°C.
Il gas di trasporto è l'elio e si fissa una pressione in testa alla colonna di 50 kPa con velocità lineare di 35 cms^{-1}.

Probabilmente in seguito, verrà provata anche l'analisi via HPLC, con un rivelatore a fluorescenza, che , essendo un rivelatore specifico per le sostanze che danno fluorescenza in seguito a eccitazione (come gli ipa), potrà garantire una maggiore sensibilità.
Lo standard utilizzato per la calibrazione dello strumento e le prove di purificazione in colonna contiene i seguenti Ipa in metanolo:

Standard	1. Acenaftilene	40 ppm
	2. Naftalene	20 ppm
	3. Acenaftene	20 ppm
	4. fluorene	4 ppm
	5. fenantrene	2 ppm
	6. antracene	2 ppm
	7. fluorantene	4 ppm
	8. pirene	2 ppm
	9. crisene	2 ppm
	10. benzo (a) antracene	2 ppm
	11. benzo (k) fluorantene	2 ppm
	12. benzo (b) fluorantene	4 ppm
	13. benzo (a) pirene	2 ppm
	14. indeno (1, 2, 3, cd) pirene	2 ppm
	15. dibenzo (a, h) antracene	4 ppm
	16. benzo (g, h, i) perilene	4 ppm

Per ora sono state effettuate ripetute prove di recupero dello standard con i seguenti risultati :

Target Compounds				
1) naftalene	4.96	128	50589083	20.00 ppm
2) acenaftilene	9.19	152	161133638	40.00 ppm
3) acenaftene	9.72	152	20453044	20.00 ppm
4) fluorene	11.31	166	8244407	4.00 ppm
5) fenantrene	14.13	178	3170764	2.00 ppm
6) antracene	14.13	178	3170764	2.00 ppm
7) fluorantene	17.43	202	13064621	4.00 ppm
8) pirene	18.04	202	6913496	2.00 ppm
9) benzo(a)antracene	21.85	228	8286859	2.00 ppm
10) crisene	21.85	228	8286859	2.00 ppm
11) benzo(b)flurantene	24.82	252	11775388	4.00 ppm
12) benzo(k)fluorantene	24.82	252	11775388	2.00 ppm
13) benzo(a)pirene	25.74	252	2506699	2.16 ppm
14) indeno(1,2,3,cd)pirene	29.75	276	4242980	2.00 ppm
15) dibenzo(a,h)antracene	29.75	276	4242980	4.00 ppm
16) benzo(g,h,i)perilene	29.75	276	4242980	4.00 ppm

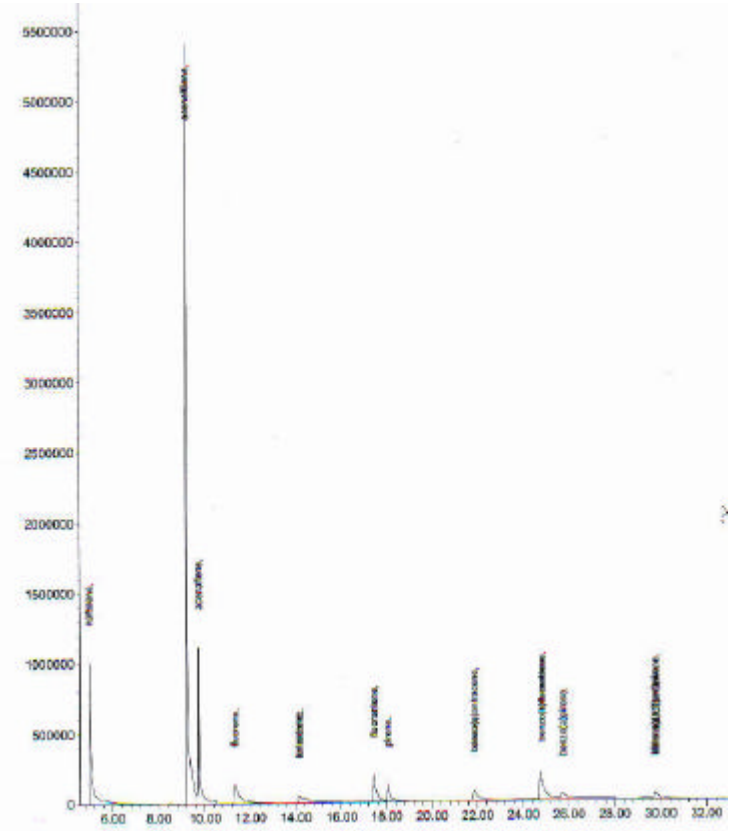


Fig.7.6 Esempio di Cromatogramma relativo al recupero dello standard.

Per quanto riguarda i muschi sono state effettuate delle prove su muschi incontaminati (bianchi) appositamente drogati con lo standard sopraindicato e sono stati ottenuti i seguenti risultati:

Tab. 7.1 a,b,c. Risultati di tre prove di estrazione degli Ipa dai muschi appositamente addizionati di standard.

Composto	**Risposta dello strumento (ppm)**	**Concentrazione nel muschio(ppm)**
Acenaftilene	0,11	176,57
Naftalene	0,02	32,1
Acenaftene	0,15	240,77
Fluorene	0,34	545,75
Fenantrene	0,77	1235,96
Antracene	0,77	1235,96
Fluorantene	0	0
Pirene	0,01	16,05
Crisene	0	0
Benzo(a)antracene	0	0
Benzo(k)fluorantene	0	0
Benzo(b)fluorantene	0	0

Benzo(a)pirene	0,7	1123,6
Indeno(1,2,3 cd)pirene	0,03	48,15
Dibenzo(a,h)antracene	0	0
Benzo(g,h,i)perilene	0	0

Composto	**Risposta dello strumento (ppm)**	**Concentrazione nel muschio(ppm)**
Acenaftilene	0,02	9,95
Naftalene	0,03	14,93
Acenaftene	0,01	4,98
Fluorene	0,01	4,98
Fenantrene	0,09	44,78
Antracene	0,09	44,78
Fluorantene	0,01	4,98
Pirene	0,04	19,9
Crisene	0	0
Benzo(a)antracene	0	0
Benzo(k)fluorantene	0	0
Benzo(b)fluorantene	0	0
Benzo(a)pirene	0,52	258,71
Indeno(1,2,3 cd)pirene	0,11	54,73
Dibenzo(a,h)antracene	0	0
Benzo(g,h,i)perilene	0	0

Composto	**Risposta dello strumento (ppm)**	**Concentrazione nel muschio(ppm)**
Acenaftilene	0,12	60,26
Naftalene	0,24	120,52
Acenaftene	0,01	5,02
Fluorene	0,4	200,87
Fenantrene	1,06	532,32
Antracene	1,06	532,32
Fluorantene	0,33	165,72
Pirene	0,37	185,81
Crisene	0,01	5,02
Benzo(a)antracene	0,01	5,02
Benzo(k)fluorantene	0,01	5,02
Benzo(b)fluorantene	0,02	10,04
Benzo(a)pirene	25,77	12941,29
Indeno(1,2,3 cd)pirene	1,07	537,34
Dibenzo(a,h)antracene	0,02	10,04
Benzo(g,h,i)perilene	0	0

Da qui si può notare come la variabilità dei risultati sia ancora troppo elevata per poter validare il metodo di analisi.
Sicuramente sarà necessario portare delle modificazioni nella metodologia di purificazione , individuando ed eliminando le sostanze interferenti.

Una proposta può essere quella di modificare ulteriormente le condizioni di analisi e se necessario sostituire la colonna o variare la programmata del forno. Per ora è indispensabile continuare ad effettuare le prove con l'addizione di quantità note di Ipa ai campioni di muschio.
Una volta ottenuti risultati costanti e riproducibilità del metodo, si potrà procedere con l'analisi dei campioni reali ed integrare questo tipo di monitoraggio a quello già esistente per i metalli pesanti.

8

Risultati e discussione

8.1 Emissioni atmosferiche

Le emissioni atmosferiche associate ad impianti di incenerimento hanno subito negli ultimi anni sostanziali riduzioni, riconducibili in primo luogo all'applicazione di tecnologie di combustione e di controllo dei gas esausti sempre più efficienti, ma anche a modifiche della composizione dei rifiuti nella direzione che attenua la presenza complessiva di residui tossici e consente processi di ossidazione sempre più efficienti.

La considerazione inoltre che il rifiuto solido urbano possa considerarsi risorsa energetica sostanzialmente rinnovabile e che il recupero dell'energia possa avvenire con un bilancio di inquinanti tutt'altro che sfavorevole all'inceneritore, ha indirizzato le più recenti realizzazioni verso impianti ad elevata potenzialità, con apparati per il recupero energetico che competono per complessità ed efficienza con le centrali convenzionali.

D'altra parte le modifiche in positivo della composizione dei rifiuti, indotte dalle raccolte differenziate che realizzano anche la separazione di sostanze intrinsecamente pericolose, non hanno agevolato più di tanto la complessità delle linee di depurazione, chiamate a prestazioni sempre più spinte con notevoli consumi di energia e soprattutto, grazie anche all'efficienza degli abbattimenti, con produzione di residui ancora molto ricchi di sostanze tossiche.

Le più concrete prospettive di miglioramento delle emissioni sono comunque attese dalla prosecuzione di interventi relativi alla rimozione dai rifiuti di sostanze intrinsecamente inquinanti (tipicamente sostanze inorganiche tossiche in tracce e precursori di sostanze organiche pericolose) ed a modalità di termodistruzione che riducano i volumi di flussi gassosi da trattare e risolvano contestualmente il problema della detossificazione e dell'inertizzazione dei residui, con tecniche di ossidazione degli organici e immobilizzazione degli elementi tossici.

Sia pure indirettamente, per effetto della compensazione di inquinanti emessi per produrre altrove l'energia recuperata, anche il recupero energetico con alta efficienza è chiamato a contribuire alla riduzione del complesso delle emissioni.

Per ciò che riguarda più specificatamente la tipologia di inquinanti, l'attenzione della comunità scientifica e delle normative, ed i conseguenti sforzi per il controllo sono sempre focalizzati sulle sostanze di particolare tossicità: elementi e composti inorganici di elementi in tracce quali piombo, cadmio, mercurio e composti organoclorurati quali diossine, intese come il complesso degli isomeri di policlorodibenzodiossine e policlorodibenzofurani.

L'analisi del significato delle emissioni, nella versione più compiuta va al di là dei valori dello standard, che si intendono ovviamente rispettati, e avvalendosi di una serie di approcci interdisciplinari, punta a quantificare gli impatti degli inquinanti residui sui soggetti che presumibilmente ne possano ricavare alterazioni o addirittura danni, indicati spesso con il termine di esternalità (EC, 1996).

Nel caso specifico della termodistruzione, lo scenario è complicato oltre che dall'ampiezza delle scale spaziali e temporali con cui gli inquinanti interagiscono con l'ambiente, dalla presenza di tossici, persistenti e cumulabili quali metalli pesanti e diossine, in grado, dopo la fase atmosferica, di mettersi in moto nei comparti ambientali, per sviluppare altri percorsi d'impatto (Levin A. et al., 1991; Giuliano et al., 1996).

Come per tutte le emissioni atmosferiche in quota, anche per gli inceneritori la modellistica del trasporto degli inquinanti e l'evidenza sperimentale attestano che solo una bassissima percentuale delle emissioni è di interesse locale. Nel caso specifico della diossina si è osservato che meno del 2% rimane nell'area che ospita l'impianto, fino ad una distanza di 8 Km dall'impianto stesso (Lorber M. et al., 1998).

I risultati di questo tipo di valutazione, per così dire assoluto, assegnano alle sostanze di particolare tossicità emesse dall'incenerimento, rischi estremamente bassi per la salute umana (Giuliano et al., 1996; Università Bocconi e Politecnico di Milano, 1995; Giuliano et al., 1999): la probabilità aggiuntiva di contrarre la malattia indotta della sostanza tossica e dell'ordine di 10^{-7} - 10^{-8} nelle condizioni di valutazione più cautelative.

Rimane comunque di particolare importanza, identificare le emissioni, rapportate alla tipologia del rifiuto ed alla tecnologia di trattamento, e tentare di evidenziarne, al di là del rispetto dello standard, l'effettivo significato ambientale in termini di impatto.

Essendo il calcolo dei Flussi di massa e dei Fattori di emissione, annuale, ci limitiamo a riportare i dati calcolati per il 2002 senza introdurre alcun elemento aggiuntivo o diversificato, allo scopo di assicurare la completezza dello studio successivo.

8.1.1 I flussi dei metalli pesanti nelle emissioni atmosferiche

Considerato che l'impianto oggetto di studio è costituito da tre linee di incenerimento a funzionamento autonomo o simultaneo, il calcolo dei flussi di massa (F.d.M.), relativamente ai metalli pesanti, è stato effettuato distintamente per ogni singola linea, mediante la seguente formula:

$$(F.d.M)_i(g/anno) = V_i(Nm^3/h) \cdot C_i(mg/Nm^3) \cdot F_i(h/anno)/1000$$

dove:

V_i = portata volumetrica della linea i-esima;

C_i = concentrazione del metallo rilevata nella linea i-esima;

F_i = ore di funzionamento della linea i-esima nell'unità di tempo considerata.

Tale grandezza è stata calcolata considerando le ore di funzionamento annuali e i valori medi relativi alla concentrazione dei metalli pesanti nei flussi gassosi convogliati dell'impianto, determinati nell'arco di ogni anno considerato (Tab. 8.1). I valori relativi alle portate orarie derivano dalle determinazioni effettuate dagli analizzatori automatici collocati sui camini.

Sommando i flussi di massa ottenuti per ogni singola linea di incenerimento si ottiene il flusso di massa relativo all'intero impianto.

I fattori di emissione (FE) sono valori rappresentativi che intendono correlare la quantità di un inquinante (in grammi) rilasciato in atmosfera, con l'unità di massa di rifiuto incenerito (indice di attività dell'impianto in tonnellate). La stima dei fattori di emissione, se deriva dal rilevamento di dati sperimentali, è una valutazione precisa che ha però l'inconveniente di essere strettamente condizionata dalla tipologia di rifiuto alimentato, dalla tecnologia, dalle condizioni operative del sistema di termodistruzione e della metodologia di misura. Tali fattori si calcolano, dividendo il flusso di massa annuale di inquinante per le tonnellate di rifiuto incenerite nello stesso periodo.

$$(F.E.)_i(g/tonn) = \frac{(F.d.M.)_i(g/anno)}{(R.I.)_i(tonn/anno)}$$

dove:

$(F.d.M.)_i$ = Flusso di massa del metallo considerato nella linea i-esima;

$(R.I.)_i$ = tonnellate di rifiuto incenerite in un anno dalla linea i-esima.

Il fattore di emissione dell'impianto è calcolato facendo il rapporto tra la somma dei flussi di massa annuali delle tre linee e la somma delle tonnellate di rifiuto incenerito dall'impianto stesso.

Tab. 8.1 Dati sperimentali relativi all'impianto di incenerimento di Coriano - Rimini

		1997	1998	1999	2000	2001	2002
RSU inceneriti (tonn)	Linea 1	33.007	16.471	30.671	33.757	33.152	28.831
	Linea 2	31.209	27.293	30.062	35.266	31.947	30.129
	Linea 3	31.006	38.740	45.696	40.418	47.052	68.454
	Totale	95.222	82.504	106.429	109.440	112.150	127.414
Attività impianto (ore)	Linea 1	7.104	3.504	5.976	6.408	6.624	6.487
	Linea 2	7.320	5.784	6.312	7.392	7.008	7.116
	Linea 3	4.896	6.192	7.200	6.288	5.186	7.849
	Totale	19.320	15.480	19.488	20.088	18.818	21.452
Portata secca (Nm^3/h)	Linea 1	26.811	23.024	23.355	21.556	21.091	24.375
	Linea 2	38.292	27.134	27.003	25.083	24.654	26.613
	Linea 3	45.671	50.971	53.169	49.773	51.059	53.098
Energia Prod. (KW)		-	15.250.350 *	29.374.500	31.684.800	41.306.400	49.160.550
Scorie (tonn)		28.875	23.964,87	32.227	33.836	32.879	37.231
% scorie sull'RSU		30,3%	29,05%	30,3%	30,9%	29,3%	29,2%
Polverino (tonn)		2.548	2.016	2.738	2.693	3.252	4.082
% Polverino sull'RSU		2,7%	2,4%	2,6%	2,5%	2,9%	3,2%

*La produzione di energia è iniziata nel Maggio 1998

Di seguito si riportano i dati relativi al calcolo dei Fattori di Emissione e dei Flussi di massa annuali (Tab. 8.3. e 8.4., Fig. 8.1 e 8.2.) per ogni singolo metallo pesante considerato, dal 1997 al 2002, nonché l'intervallo di concentrazioni rilevate nell'arco del quinquennio considerato (Tab. 8.2).

L'analisi dei metalli pesanti, presenti nei flussi gassosi convogliati, condotta nell'arco di cinque anni, permette, nei limiti dell'errore dovuto al numero di dati disponibili, in alcuni casi non elevato, la caratterizzazione delle emissioni in atmosfera dell'inceneritore di Coriano (Rimini), che per dimensioni e tecnologia risulta rappresentativo della realtà nazionale italiana.

Tab. 8.2. Intervallo di concentrazioni rilevate negli anni 1997 – 2002 (mg/Nm^3)

	LINAE 1			LINEA 2			LINEA 3			IMPIA	
	MIN	MAX	MEDIA	MIN	MAX	MEDIA	MIN	MAX	MEDIA	MIN	M
Cd	< 0,00004	0,008	0,001	< 0,00002	0,031	0,001	< 0,00003	0,064	0,003	< 0,00002	0,
Cr	< 0,0002	0,056	0,0054	< 0,0002	0,20	0,023	< 0,0002	0,147	0,015	< 0,0002	0
Cu	< 0,0002	0,031	0,0050	< 0,00004	0,068	0,009	< 0,0002	0,070	0,009	< 0,00004	0,
Hg	< 0,00001	0,13	0,018	< 0,00001	0,089	0,008	< 0,00006	0,214	0,016	< 0,00001	0
Mn	< 0,0002	0,41	0,018	< 0,00004	0,36	0,024	< 0,00004	0,163	0,013	< 0,0002	0
Ni	< 0,0002	0,044	0,012	< 0,0001	1,58	0,096	< 0,0001	0,698	0,050	< 0,0001	1
Pb	< 0,0001	0,052	0,0073	< 0,0001	0,35	0,014	< 0,0001	0,269	0,026	< 0,0001	0
Zn	< 0,0002	0,10	0,028	< 0,0002	0,19	0,035	< 0,01	0,250	0,054	< 0,0002	0

Tab. 8.3 Flussi di massa di metalli pesanti (g/anno)

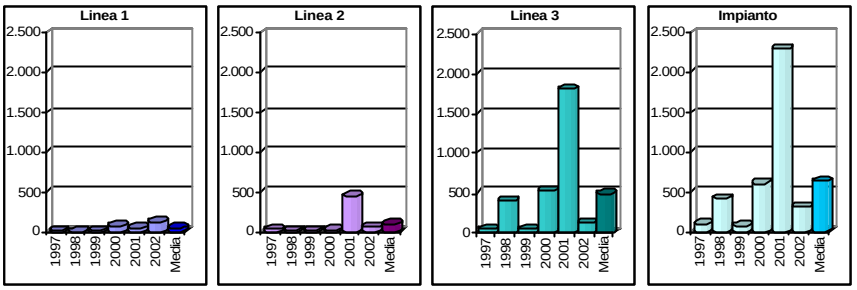
Linea 1	Linea 2	Linea 3	Impianto

Cd	1997	19	28	45	92
	1998	7	16	400	420
	1999	12	20	40	72
	2000	72	22	520	610
	2001	43	450	1.800	2.300
	2002	119	56	127	303
	Media	45	99	489	633
Hg	1997	6.300	4.200	1.600	12.200
	1998	64	1.100	2.600	3.700
	1999	470	6.900	3.200	10.600
	2000	190	220	1.200	1.600
	2001	1.200	730	1.400	3.300
	2002	2.316	1.534	3.634	7.485
	Media	1.757	2.447	2.272	6.481
Pb	1997	19	450	1.400	1.900
	1998	120	160	1.800	2.000
	1999	12	20	560	600
	2000	2.600	2.600	44.000	49.200
	2001	1.000	2.400	600	4.000
	2002	1.048	305	999	2.351
	Media	800	989	8.226	10.009
Cr	1997	840	9.000	22	9.900
	1998	7	2.400	4.900	7.300
	1999	12	20	19.800	19.800
	2000	780	1.000	4.500	6.300
	2001	1.400	3.100	1.800	6.400
	2002	612	608	2.755	3.976
	Media	609	2.688	5.630	8.946
Cu	1997	1.100	7.700	310	9.100
	1998	250	1.400	4.900	6.600
	1999	23	59	9.800	9.900
	2000	180	1.100	2.600	3.900
	2001	1.100	830	1.700	3.700
	2002	710	392	1.056	2.158
	Media	561	1.913	3.394	5.893
Mn	1997	1.200	19.200	3.700	24.000
	1998	480	4.400	15.400	20.300
	1999	12	5.100	7.100	12.300
	2000	530	850	8.600	10.000
	2001	310	650	1.000	2.000
	2002	4.843	364	599	5.806
	Media	1.229	5.094	6.067	12.401
Ni	1997	4.900	87.200	14.400	106.000
	1998	1.400	3.300	64.900	69.700
	1999	12	330	12.800	13.200
	2000	200	1.400	18.600	20.200
	2001	980	3.400	1.500	5.900
	2002	930	672	4.250	5.852
	Media	1.404	16.050	19.408	36.809
Zn	1997	8.600	14.700	3.200	26.500
	1998	380	2.400	10.800	13.600
	1999	12	8.100	91.300	99.400

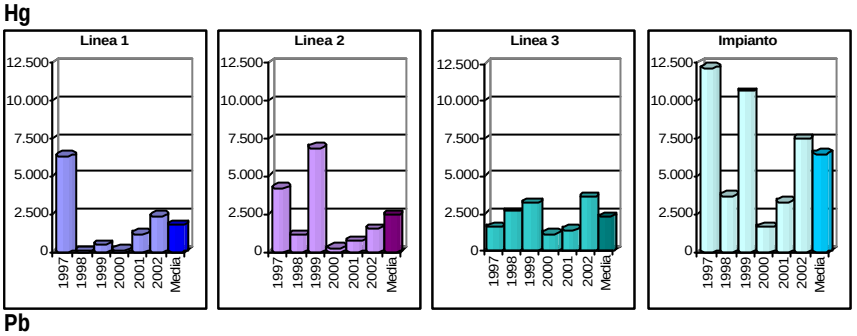
2000	2.300	6.200	45.800	54.400
2001	3.500	5.000	3.400	11.900
2002	3.085	4.182	14.039	21.306
Media	2.979	6.764	28.090	37.851

Fig. 8.1. Flussi di massa di metalli pesanti (g/anno)

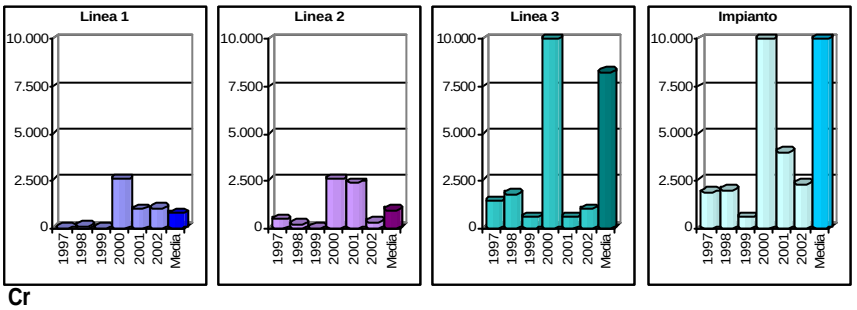
Cd



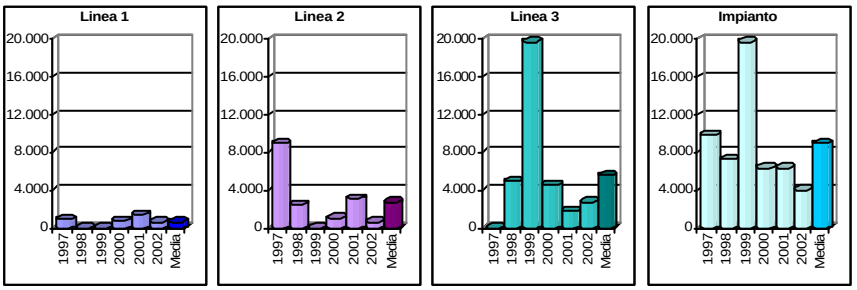
Hg



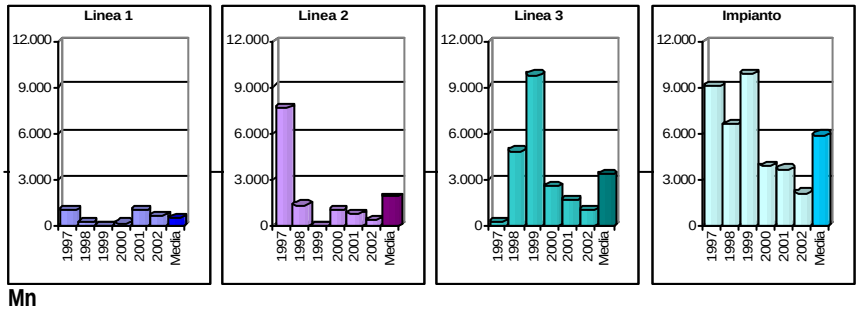
Pb



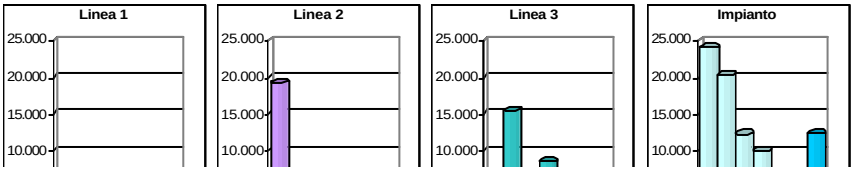
Cr



Cu



Mn

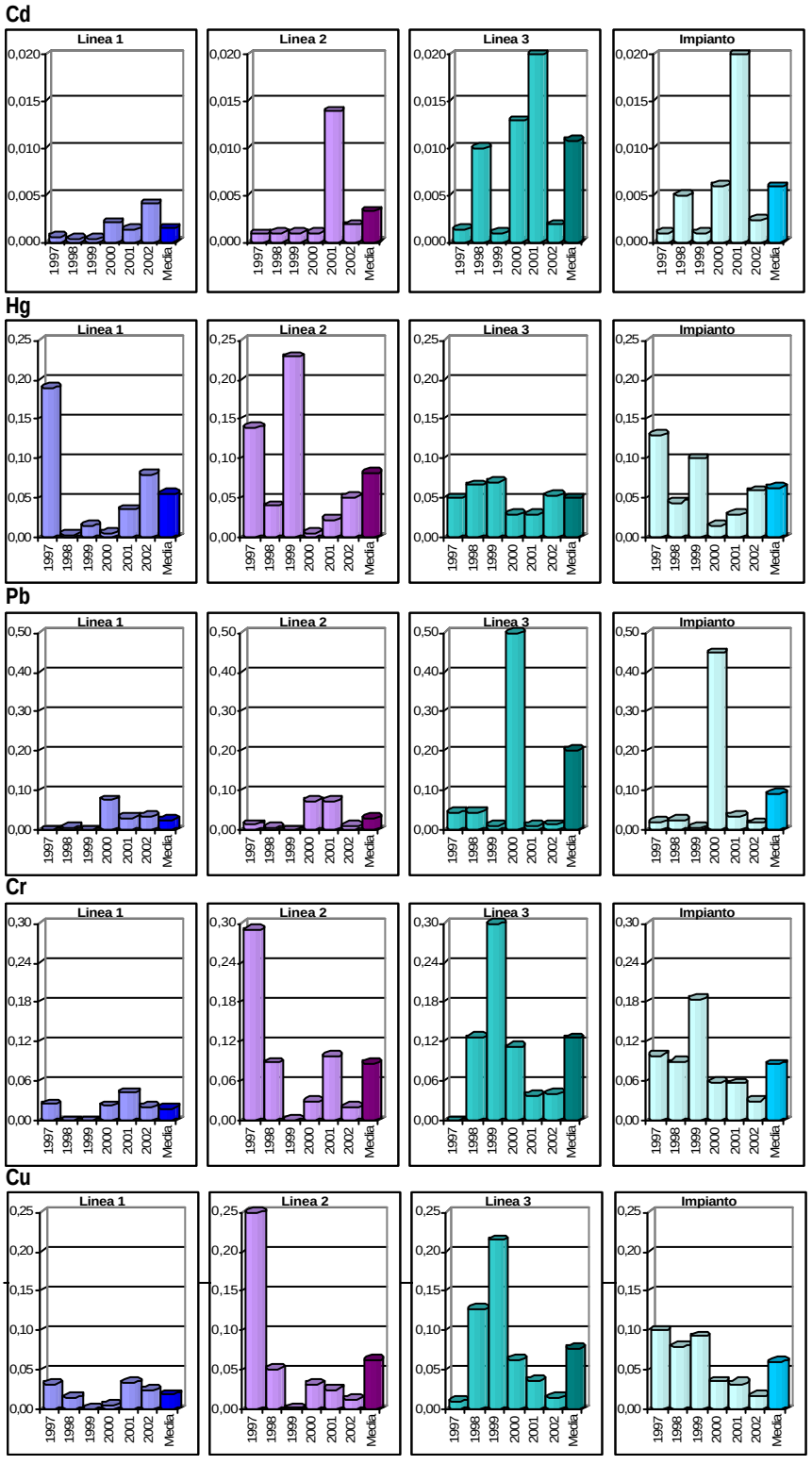


Tab. 8.4. Fattori di emissione di metalli pesanti (g/t)

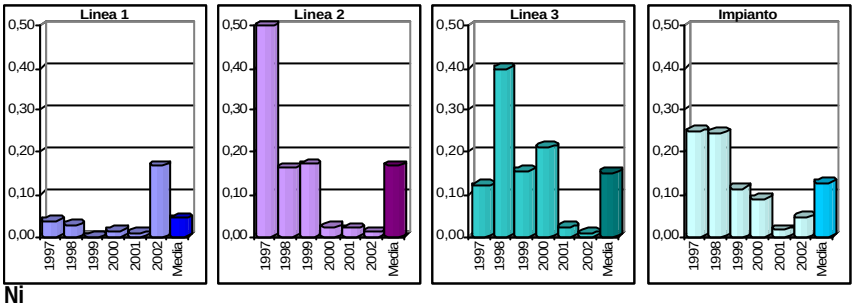
		Linea 1	Linea 2	Linea 3	Impianto
Cd	1997	0,0006	0,0009	0,0014	0,0010
	1998	0,0004	0,0010	0,0100	0,0050
	1999	0,0004	0,0010	0,0010	0,0010
	2000	0,0021	0,0010	0,0130	0,0060
	2001	0,0013	0,0140	0,0380	0,0200
	2002	0,0041	0,0019	0,0019	0,0024
	Media	0,0015	0,0033	0,0109	0,0059
Hg	1997	0,190	0,140	0,050	0,130
	1998	0,004	0,040	0,066	0,045
	1999	0,015	0,229	0,071	0,100
	2000	0,006	0,006	0,030	0,015
	2001	0,036	0,023	0,030	0,030
	2002	0,080	0,051	0,053	0,059
	Media	0,055	0,081	0,050	0,063
Pb	1997	0,001	0,014	0,045	0,020
	1998	0,007	0,006	0,046	0,025
	1999	0,000	0,001	0,012	0,006
	2000	0,078	0,074	1,088	0,450
	2001	0,032	0,075	0,013	0,036
	2002	0,036	0,010	0,015	0,018
	Media	0,026	0,030	0,203	0,093
Cr	1997	0,025	0,290	0,000	0,100
	1998	0,000	0,088	0,126	0,089
	1999	0,000	0,001	0,432	0,186
	2000	0,023	0,029	0,112	0,058
	2001	0,043	0,098	0,039	0,057
	2002	0,021	0,020	0,040	0,031
	Media	0,019	0,088	0,125	0,087
Cu	1997	0,032	0,250	0,010	0,100
	1998	0,016	0,052	0,127	0,080
	1999	0,001	0,002	0,215	0,093
	2000	0,005	0,032	0,063	0,035
	2001	0,034	0,026	0,037	0,033
	2002	0,025	0,013	0,015	0,017
	Media	0,019	0,063	0,078	0,060
Mn	1997	0,036	0,620	0,120	0,250
	1998	0,029	0,162	0,397	0,246
	1999	0,000	0,171	0,156	0,115
	2000	0,016	0,024	0,212	0,091
	2001	0,009	0,020	0,022	0,018
	2002	0,168	0,012	0,009	0,046
	Media	0,043	0,168	0,153	0,128
Ni	1997	0,149	2,79	0,46	1,12
	1998	0,088	0,121	1,68	0,845
	1999	0,000	0,011	0,281	0,124
	2000	0,006	0,039	0,460	0,185
	2001	0,030	0,106	0,033	0,053
	2002	0,032	0,022	0,062	0,046

	Media	0,05	0,51	0,50	0,40
Zn	1997	0,261	0,470	0,100	0,280
	1998	0,023	0,089	0,278	0,165
	1999	0,0004	0,269	1,998	0,934
	2000	0,069	0,176	1,134	0,497
	2001	0,106	0,156	0,073	0,106
	2002	0,107	0,139	0,205	0,167
	Media	0,094	0,216	0,631	0,358

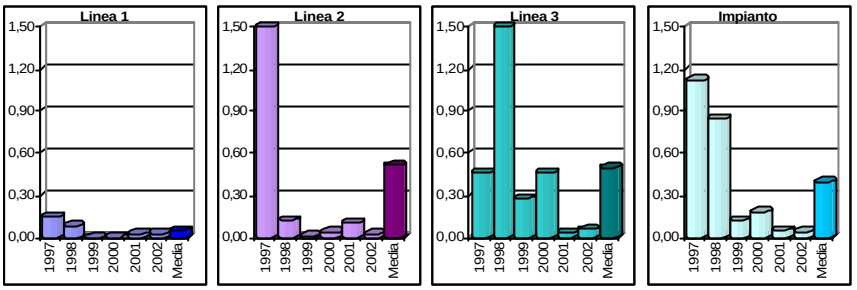
Fig. 8.2. Fattori di emissione di metalli pesanti (g/t)



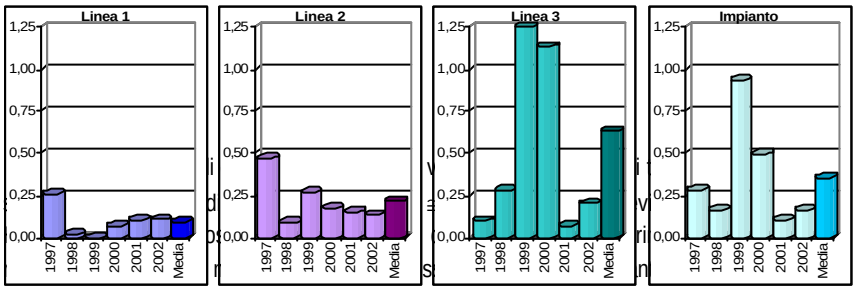
Mn



Ni

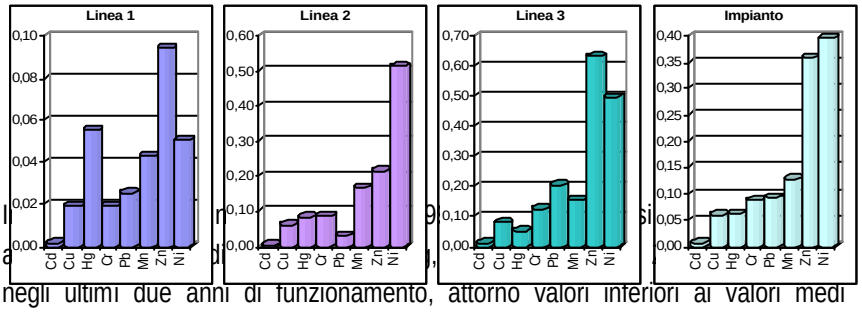


Zn



In ogni caso, va messo in rilievo che la concentrazione degli elementi analizzati risultano essere molto al di sotto dei limiti imposti dalla normativa vigente, sia essa Comunitaria, Nazionale o Provinciale ed in alcuni casi inferiore al limite di rilevabilità strumentale (in questi casi abbiamo considerato, ai fini del calcolo dei flussi d massa, valori pari ad ½ L.R.).

Fig. 8.3 Fattori di Emissione medi (1997-2002)



negli ultimi due anni di funzionamento, attorno valori inferiori ai valori medi (calcolati considerando i dati dal 1997 al 2002), mentre Cd e Pb aumentano, rispetto alla media, dell'80% circa, rispettivamente nell'anno 2001 e 2000.

Questi andamenti possono essere in buona parte spiegati dalla diversa merceologia del rifiuto alimentato, le cui caratteristiche negli anni sono strettamente legate ai consumi (Morselli et al, *Application of an Integrated*

Environmental Monitoring System to an Incineration Plant, The Science of the Total Environment). Inoltre le tecnologie di combustione avanzate e le rimozioni alla fonte, per effetto indotto dalla raccolta differenziata, di componenti dei rifiuti ricche di metalli pesanti (pile, ingombranti metallici, farmaci, accumulatori a Piombo, Alluminio, Ferro, ecc.), tendono a diminuire in modo non trascurabile il carico inquinante che giunge alla linea di depurazione fumi e ad ottimizzare il processo di combustione elevando il rendimento del ciclo termodinamico.

Altre fonti di variabilità sono attribuibili alle diverse condizioni di esercizio che possono subire modifiche in funzione dei cicli di manutenzione, dell'efficienza di combustione, dell'umidità e del potere calorifico del rifiuto incenerito o dell'alimentazione di rifiuti speciali come gli ospedalieri.

Per quanto riguarda il contributo delle diverse linee al flusso di massa di metalli pesanti complessivo dell'impianto, è possibile notare che il peso maggiore è da attribuire alla Linea 3. Tale comportamento è particolarmente accentuato per Cd, Cr, Cu, Pb e Zn e meno evidente per gli altri elementi presi in considerazione. Tale osservazione risulta giustificata dal fatto che, la terza linea di incenerimento, avendo potenzialità maggiore, è caratterizzata da portate in emissione due e tre volte superiori rispetto quelle delle Linee 2 e 1 rispettivamente.

L'analisi dei Fattori di Emissione, che non dipendono dalla potenzialità, sembra tuttavia mettere in luce una minor efficienza del sistema di depurazione degli effluenti gassosi della Linea 3 (fatta eccezione per il Hg) soprattutto se paragonata alla Linea 1. Vanno inoltre messi in rilievo i Fattori di Emissione della Linea 2 nel 1997, eccezionalmente alti per quasi tutti i metalli considerati.

8.2 Determinazione dei metalli pesanti nelle deposizioni secche ed umide

L'analisi delle ricadute atmosferiche è stata rivolta principalmente alla ricerca dei metalli pesanti in campioni di deposizione secca ed umida, prelevati mensilmente mediante campionatori "wet & dry".

L'utilizzo tali campionatori permette di risalire ai flussi di deposizione per ogni singolo metallo pesante considerato. Tali valori rappresentano le quantità di inquinanti che si depositano su un'area di superficie unitaria e permettono di quantificare i flussi mensili ed annuali di ricaduta al suolo.

In questo studio sono stati calcolati i flussi di deposizione ($\mu g/m^2$) mensili, conoscendo la concentrazione del campione ($\mu g/l$), il volume dello stesso (l) e la superficie esposta alla deposizione (0.0661 m^2 per la deposizione umida e 0.0531 m^2 per la deposizione secca):

$$F.d.D.\ (\mu g / m^2) = C\ (\mu g / l)\ V\ (l) / A\ (m^2)$$

dove:
F.d.D.= Flusso di deposizione
C= Concentrazione del campione
V= volume del campione
A= Area esposta dal campionatore

La rete di monitoraggio delle deposizioni secche ed umide prevede il controllo di tali matrici nella stazione n. 1 (distante circa 500 m dalla fonte di contaminazione in direzione N-E), nella stazione n. 3 (distante circa 500 m dalla fonte di contaminazione in direzione W) e nella stazione n. 6 (distante circa 4200 m dalla fonte di contaminazione in direzione S-E). I siti n. 1 e 3, secondo le previsioni del modello di calcolo della diffusione degli inquinanti applicato all'inceneritore, sono inseriti in zone a maggiore ricaduta, mentre il sito n. 6 può essere ritenuto sufficientemente lontano, tale da poter essere considerato non influenzato dall'attività dell'impianto (vedi Cap. 6, Fig. 6.11 La rete di monitoraggio).

Nelle pagine seguenti sono riportati i flussi di deposizione relativi a ciascun metallo pesante considerato (Tab. 8.5, 8.6, 8.7), mettendo in evidenza la tipologia di deposizione umida e secca (wet; dry), le loro rispettive frazioni solubile e insolubile (sol.; ins.) e la deposizione totale (tot). Il periodo di monitoraggio comprende gli ultimi sette mesi del 2000, l'anno 2001 ,l'anno 2002 ed i primi sette mesi dell'anno 2003.

Tab. 8.5 Flussi di deposizione mensili e totali stazione 1 (ug/m²)

	MESE	WET SOL.	WET INS.	WET TOT.	DRY SOL.	DRY INS.	DRY TOT.	DEP. TOT
Cd	giu-00	1,09	0,07	1,16	4,27	0,50	4,77	5,9
	lug-00	0,00	0,00	0,00	3,23	0,18	3,41	3,41
	ago-00	7,24	0,19	7,43	5,39	0,23	5,62	13,0
	set-00	15,23	0,10	15,3	8,99	2,42	11,40	26,7
	ott-00	26,2	13,2	39,4	13,5	0,52	14,0	53,3
	nov-00	52,70	0,11	52,8	5,11	4,44	9,56	62,4
	dic-00	31,84	0,12	32,0	8,20	1,17	9,37	41,3
	gen-01	1,45	0,03	1,48	5,09	0,46	5,55	7,03
	feb-01	0,32	0,03	0,35	7,43	0,78	8,21	8,6
	mar-01	14,95	0,24	15,2	8,89	0,81	9,70	24,9
	apr-01	72,56	0,20	72,8	5,64	0,50	6,14	78,9
	mag-01	3,14	0,32	3,46	4,76	2,20	6,96	10,4
	giu-01	2,96	0,93	3,89	4,38	0,57	4,95	8,8
	lug-01	3,28	0,05	3,33	12,86	1,60	14,46	17,8
	ago-01	12,4	0,18	12,5	2,78	0,35	3,13	15,7
	set-01	7,54	0,21	7,75	3,70	0,46	4,16	11,9
	ott-01	0,55	0,02	0,57	2,08	0,08	2,16	2,73
	mar-02	/	/	/	/	/	/	8,2
	apr-02	/	/	/	/	/	/	0,5
	mag-02	/	/	/	/	/	/	0,5
	giu-02	/	/	/	/	/	/	7,4
	lug-02	/	/	/	/	/	/	1,2
	MEDIA	14,9	0,9	15,8	6,2	1,0	7,3	18,7
Cr	giu-00	41,8	2,5	44,3	68,6	20,7	89,3	133,6
	lug-00	155,7	3,2	158,8	33,3	42,3	75,6	234,4
	ago-00	558,9	15,0	573,9	43,7	44,7	88,3	662,2
	set-00	0,0	8,3	8,3	0,0	41,4	41,4	49,7
	ott-00	0,0	0,0	0,0	48,6	22,5	71,1	71,1
	nov-00	196,9	8,4	205,4	22,3	43,9	66,1	271,5
	dic-00	217,4	9,5	226,9	0,0	36,6	36,6	263,5
	gen-01	83,6	0,0	83,6	17,6	31,1	48,7	132,4
	feb-01	30,0	1,9	31,9	20,5	24,4	44,9	76,8
	mar-01	0,0	1,5	1,5	29,6	36,9	66,5	68,0
	apr-01	5,7	0,0	5,7	4,0	40,5	44,5	50,2
	mag-01	18,7	9,3	28,1	36,0	35,4	71,5	99,5
	giu-01	32,7	0,1	32,8	58,4	41,1	99,5	132,3
	lug-01	11,5	0,0	11,5	28,8	93,6	122,4	134,0
	ago-01	189,8	6,2	196,0	57,4	70,6	128,0	324,0
	set-01	93,2	2,1	95,3	18,7	33,6	52,3	147,6
	ott-01	87,3	0,0	87,3	2,8	35,1	37,9	125,3
	mar-02	/	/	/	/	/	/	63,3
	apr-02	/	/	/	/	/	/	6,8
	mag-02	/	/	/	/	/	/	36,6
	giu-02	/	/	/	/	/	/	152,5
	lug-02	/	/	/	/	/	/	76,4
	MEDIA	101,4	4,0	105,4	28,8	40,8	69,7	150,5
Cu	giu-00	53	20	74	2856	228	3084	3158
	lug-00	120	20	140	2916	457	3373	3514
	ago-00	410	55	464	2270	325	2595	3060
	set-00	110	27	137	720	1357	2078	2215
	ott-00	337	72	409	845	610	1455	1864
	nov-00	476	62	538	245	910	1154	1693
	dic-00	184	71	255	1111	362	1473	1728
	gen-01	51	1,2	52	468	29	496	548
	feb-01	71	0,6	71	555	155	710	781
	mar-01	154	38	192	1438	114	1552	1744
	apr-01	73	3,1	77	732	83	815	891
	mag-01	55	31	86	292	89	381	467
	giu-01	212	72	284	631	147	778	1062
	lug-01	38	12	50	376	333	709	759
	ago-01	214	41	254	276	196	472	727
	set-01	243	27	270	70	122	192	462
	ott-01	72	3,1	75	213	53	267	342
	mar-02	/	/	/	/	/	/	227
	apr-02	/	/	/	/	/	/	33
	mag-02	/	/	/	/	/	/	117
	giu-02	/	/	/	/	/	/	824
	lug-02	/	/	/	/	/	/	119
	MEDIA	169	33	202	942	328	1270	1197
Ni	giu-00	0	6	6	0	22	22	28
	lug-00	0	4	4	0	50	50	54
	ago-00	508	28	536	222	15	237	773
	set-00	562	27	589	162	0	162	751
	ott-00	0	0	0	225	30	254	254
	nov-00	0	14	14	284	23	307	321
	dic-00	325	16	341	452	33	485	826
	gen-01	367	3	370	59	22	81	452
	feb-01	10	7	17	282	17	299	316
	mar-01	294	3	297	62	26	88	384
	apr-01	168	0	168	53	20	73	241
	mag-01	169	10	179	698	21	719	898
	giu-01	28	18	46	94	67	161	206
	lug-01	5	5	10	77	168	245	256
	ago-01	476	24	499	20	106	126	625
	set-01	699	19	718	19	55	73	791
	ott-01	37	1	38	28	17	46	83
	mar-02	/	/	/	/	/	/	85
	apr-02	/	/	/	/	/	/	23
	mag-02	/	/	/	/	/	/	33
	giu-02	/	/	/	/	/	/	75
	lug-02	/	/	/	/	/	/	17
	MEDIA	215	11	225	161	41	202	341

	MESE	WET SOL.	WET INS.	WET TOT.	DRY SOL.	DRY INS.	DRY TOT.	DEP. TOT
Hg	giu-00	7,8	0,2	8,0	9,5	7,5	17,0	25,0
	lug-00	21,5	0,6	22,1	14,9	2,3	17,2	39,3
	ago-00	10,7	0,5	11,3	16,4	4,6	21,0	32,3
	set-00	31,9	0,7	32,5	12,9	1,8	14,7	47,2
	ott-00	11,2	0,4	11,7	5,1	0,9	6,0	17,7
	nov-00	24,1	0,7	24,8	2,9	1,0	3,9	28,7
	dic-00	36,6	1,0	37,6	23,7	1,8	25,5	63,1
	gen-01	9,1	1,5	10,5	15,2	1,1	16,4	26,9
	feb-01	11,0	0,6	11,6	0,0	0,0	0,0	11,6
	mar-01	20,2	0,7	20,9	0,0	0,9	0,9	21,8
	apr-01	18,9	0,7	19,7	12,3	1,8	14,1	33,7
	mag-01	10,7	1,6	12,2	14,5	6,5	21,0	33,2
	giu-01	23,7	1,8	25,6	0,0	2,6	2,6	28,1
	lug-01	0,0	0,0	0,0	0,0	6,7	6,7	6,7
	ago-01	0,0	0,6	0,6	0,0	0,0	0,0	0,6
	set-01	0,8	0,7	1,4	0,0	0,8	0,9	2,3
	ott-01	0,2	0,3	0,5	0,0	0,3	0,3	0,8
	mar-02	/	/	/	/	/	/	2,8
	apr-02	/	/	/	/	/	/	2,2
	mag-02	/	/	/	/	/	/	5,3
	giu-02	/	/	/	/	/	/	5,9
	lug-02	/	/	/	/	/	/	5,3
	MEDIA	14,0	0,7	14,8	7,5	2,4	9,9	20,0
Zn	giu-00	480	81	561	2414	155	2569	3130
	lug-00	1076	74	1149	2332	308	2640	3789
	ago-00	1690	102	1792	2692	181	2873	4665
	set-00	0	285	285	2339	1465	3805	4090
	ott-00	1625	81	1707	1960	204	2164	3871
	nov-00	0	143	143	733	1070	1803	1946
	dic-00	4290	179	4469	7703	520	8223	12692
	gen-01	4210	163	4373	1594	582	2176	6549
	feb-01	300	44	344	1105	317	1422	1766
	mar-01	668	57	725	1690	253	1943	2668
	apr-01	4157	70	4227	1217	245	1462	5689
	mag-01	420	108	528	1092	281	1373	1902
	giu-01	356	311	667	3510	295	3805	4472
	lug-01	358	23	382	3952	575	4527	4909
	ago-01	0	132	132	2826	282	3108	3240
	set-01	2806	91	2897	658	208	866	3763
	ott-01	375	27	402	1096	164	1260	1663
	mar-02	/	/	/	/	/	/	1123
	apr-02	/	/	/	/	/	/	413
	mag-02	/	/	/	/	/	/	1267
	giu-02	/	/	/	/	/	/	3595
	lug-02	/	/	/	/	/	/	1559
	MEDIA	1342	116	1458	2289	418	2707	3580
Mn	giu-00	105	28	134	450	127	577	710
	lug-00	115	0,0	115	881	296	1178	1293
	ago-00	580	79	659	720	155	875	1534
	set-00	880	45	925	12333	299	12632	13557
	ott-00	532	9,2	541	642	116	758	1299
	nov-00	125	48	174	0,0	1989	1989	2163
	dic-00	755	158	913	2333	310	2643	3556
	gen-01	80	4,6	85	851	90	942	1027
	feb-01	154	9,5	164	981	239	1220	1383
	mar-01	159	9,1	168	1654	169	1823	1991
	apr-01	376	10	386	935	117	1052	1439
	mag-01	458	67	525	1199	128	1327	1852
	giu-01	142	67	209	1834	128	1962	2171
	lug-01	88	23	111	724	1367	2091	2202
	ago-01	463	43	506	973	171	1144	1650
	set-01	222	42	264	490	97	587	851
	ott-01	2413	15	2428	11	76	88	2516
	mar-02	/	/	/	/	/	/	697
	apr-02	/	/	/	/	/	/	154
	mag-02	/	/	/	/	/	/	370
	giu-02	/	/	/	/	/	/	1533
	lug-02	/	/	/	/	/	/	515
	MEDIA	450	39	489	1589	346	1934	2021
Al	giu-00	1088	1124	2212	11671	12317	23987	26200
	lug-00	3928	1667	5595	3666	39920	43586	49181
	ago-00	2840	9452	12292	3197	15318	18515	30807
	set-00	12156	4744	16900	629	16939	17569	34469
	ott-00	1993	1231	3223	3134	7761	10895	14119
	nov-00	1856	4169	6025	450	13420	13870	19895
	dic-00	274	1903	2177	706	15857	16563	18740
	gen-01	3189	329	3518	3759	1705	5464	8981
	feb-01	900	775	1675	452	3356	3808	5483
	mar-01	6933	388	7321	7959	4597	12556	19877
	apr-01	2251	206	2457	3084	7146	10230	12687
	mag-01	1021	5727	6748	4462	7838	12300	19048
	giu-01	5035	1396	6431	11344	8678	20022	26453
	lug-01	197	828	1025	1579	30157	31736	32761
	ago-01	0	3036	3036	2970	11933	14902	17939
	set-01	3619	1957	5576	926	5629	6555	12130
	ott-01	765	674	1439	2899	4586	7485	8923
	mar-02	/	/	/	/	/	/	11392
	apr-02	/	/	/	/	/	/	3166
	mag-02	/	/	/	/	/	/	12515
	giu-02	/	/	/	/	/	/	32049
	lug-02	/	/	/	/	/	/	6117
	MEDIA	2826	2330	5156	3699	12186	15885	19224

Pb	giu-00	24	18	42	170	42	210	252	
	lug-00	50	11	61	510	130	640	700	
	ago-00	180	49	230	850	340	1200	1400	
	set-00	300	26	320	40	290	330	650	
	ott-00	150	10	160	220	49	270	430	
	nov-00	220	42	260	45	250	300	560	
	dic-00	540	8,2	550	84	81	160	710	
	gen-01	80	7,7	88	304	78	382	470	
	feb-01	42	10	52	25	167	192	244	
	mar-01	133	26	159	430	86	516	675	
	apr-01	131	14	145	256	71	327	472	
	mag-01	73	23	96	144	47	191	288	
	giu-01	250	19	270	614	40	653	923	
	lug-01	37	7	44	122	175	298	342	
	ago-01	278	13	292	213	49	262	554	
	set-01	295	15	310	48	38	85	396	
	ott-01	58	2	61	139	23	162	222	
	mar-02	/	/	/	/	/	/	128	
	apr-02	/	/	/	/	/	/	59	
	mag-02	/	/	/	/	/	/	102	
	giu-02	/	/	/	/	/	/	496	
	lug-02	/	/	/	/	/	/	41	
	MEDIA	167	18	185	248	115	363	460	

Tab. 8.6 Flussi di deposizione mensili e totali stazione 3 (ug/m²)

	MESE	WET SOL.	WET INS.	WET TOT.	DRY SOL.	DRY INS.	DRY TOT.	DEP. TOT
Cd	giu-00	2,1	0,0	2,1	1,9	0,0	1,9	4,0
	lug-00	2,4	0,0	2,4	2,4	1,8	4,2	6,6
	ago-00	4,2	0,1	4,3	3,7	3,2	6,9	11,2
	set-00	62,5	0,9	63,4	19,9	0,7	20,7	84,0
	ott-00	24,8	0,5	25,2	18,9	0,3	19,2	44,4
	nov-00	18,2	2,3	20,6	5,6	2,0	7,6	28,2
	dic-00	14,9	2,1	16,9	13,2	0,9	14,0	31,0
	gen-01	2,8	0,0	2,8	6,3	0,3	6,6	9,4
	feb-01	0,4	0,1	0,5	1,5	0,1	1,5	2,0
	mar-01	13,2	0,5	13,7	13,4	7,7	21,2	34,9
	apr-01	13,5	1,6	15,1	11,7	0,5	12,2	27,3
	mag-01	14,2	1,9	16,1	11,4	0,6	12,0	28,2
	giu-01	4,7	0,5	5,2	3,1	0,7	3,8	9,0
	lug-01	7,0	0,2	7,1	7,4	0,2	12,6	19,7
	ago-01	19,9	0,3	40,4	2,3	0,4	5,5	45,9
	set-01	/	/	/	/	/	/	5,2
	ott-01	1,8	0,1	1,9	0,1	0,1	0,3	2,2
	nov-01	11,7	0,0	11,7	1,0	0,1	1,1	12,8
	dic-01	8,4	0,1	8,5	9,2	0,3	9,5	18,0
	gen-02	2,32	0,06	2,38	4,89	0,30	5,19	7,6
	feb-02	2,18	0,12	2,30	3,99	0,38	4,37	6,7
	mar-02	9,69	0,13	9,82	0,41	0,57	0,98	10,8
	apr-02	3,08	0,06	3,14	5,64	0,11	5,75	8,9
	mag-02	3,7	0,1	3,8	0,7	1,1	1,7	5,5
	giu-02	2,1	0,8	3,0	0,7	1,1	1,8	4,8
	ago-02	0,00	0,20	0,2	0,00	2,53	2,5	2,7
	set-02	8,45	0,26	8,7	0,00	1,18	1,2	9,9
	ott-02	1,95	0,10	2,0	0,38	0,78	1,2	3,2
	nov-02	18,36	0,8	19,1	0,5	1,5	1,9	21,1
	dic-02	2,0	0,2	2,2	0,0	0,3	0,3	2,4
	gen-03	1,8	0,5	2,3	1,2	0,3	1,4	3,7
	feb-03	3,3	0,2	3,5	0,7	1,4	2,0	5,6
	mar-03	4,7	0,4	5,1	2,5	0,5	3,0	8,0
	ap-ma-03	8,3	0,9	9,2	4,8	1,8	6,6	15,8
	giu-03	0,0	0,0	0,0	0,1	1,0	1,1	1,1
	lug-03	11,5	1,6	13,1	1,3	2,2	3,4	16,5
	MEDIA	9,7	0,5	10,8	5,2	1,0	6,5	16,9
Cr	giu-00	0,0	2,4	2,4	27	9,4	36	39
	lug-00	259	0,0	259	32	158	190	449
	ago-00	184	5,8	190	195	113	307	497
	set-00	0,0	14,2	14	107	37	144	158
	ott-00	0,0	2,6	2,6	57	13	70	73
	nov-00	209	10,2	219	180	0,0	180	399
	dic-00	65	5,8	71	174	34	208	279
	gen-01	26	0,0	26	140	5,7	146	172
	feb-01	85	0,0	85	17	16	34	119
	mar-01	72	3,1	75	16	23	39	114
	apr-01	0,0	0,0	0,0	11	17	27	27
	mag-01	8,3	34,2	43	18	16	35	77
	giu-01	14	17,8	31	66	112	178	209
	lug-01	23	6,0	29	31	27	95	124
	ago-01	385	0,0	770	28	0,0	57	788
	set-01	/	/	/	/	/	/	33
	ott-01	96	11,6	108	52	6,8	59	167
	nov-01	223	0,5	223	11	26	37	260
	dic-01	73	11,6	85	25	35	59	144
	gen-02	12	0	12	23	55	78	90
	feb-02	2	16	19	16	61	77	96
	mar-02	8	13	21	11	30	41	62
	apr-02	2	14	17	19	33	53	69
	mag-02	176	70	246	5	60	65	311
	giu-02	6	105	111	6	16	21	132
	ago-02	50	8	59	3	4	7	66
	set-02	24	0	24	2	9	11	34
	ott-02	114	0	114	35	102	137	251
	nov-02	435	29	464	19	85	104	568
	dic-02	61,3	9,0	70,3	19,1	23,0	42	112
	gen-03	0,0	1,9	1,9	1,3	13,7	15	17
	feb-03	0,0	1,3	1,3	1,6	14,7	16	18
	mar-03	9,4	3,9	13,3	4,2	7,9	12	25
	ap-ma-03	6,6	4,2	10,7	5,5	39,3	45	56
	giu-03	0,0	0,0	0,0	1,3	36,2	37	37
	lug-03	9,5	10,3	19,9	45,1	85,3	130	150
	MEDIA	84	14	117	46	39	87	197

	MESE	WET SOL.	WET INS.	WET TOT.	DRY SOL.	DRY INS.	DRY TOT.	DEP. TOT
Hg	giu-00	2,10	0,76	2,86	0,67	0,94	1,61	4,5
	lug-00	193	0,00	193	16,9	0,95	17,8	211
	ago-00	0,00	0,76	0,76	9,27	0,94	10,2	11,0
	set-00	15,98	0,76	16,7	17,5	0,96	18,4	35,2
	ott-00	4,73	0,77	5,50	4,40	0,95	5,35	10,8
	nov-00	11,60	0,79	12,4	2,42	0,99	3,41	15,8
	dic-00	38,49	0,76	39,24	26,3	0,94	27,3	66,5
	gen-01	0,00	0,00	0,00	15,3	0,00	15,3	15,3
	feb-01	0,00	0,00	0,00	4,31	0,69	5,01	5,01
	mar-01	13,78	0,74	14,51	0,00	0,00	0,00	14,5
	apr-01	0,00	2,18	2,18	7,36	0,69	8,06	10,2
	mag-01	5,91	1,24	7,15	29,6	10,6	40,3	47,4
	giu-01	0,00	0,41	0,41	0,00	1,54	1,54	1,9
	lug-01	0,00	0,63	0,63	0,00	2,27	3,75	4,4
	ago-01	0,00	3,00	6,00	0,93	0,00	1,92	7,9
	set-01	/	/	/	/	/	/	0,8
	ott-01	0,22	1,34	1,55	0,10	0,61	0,71	2,3
	nov-01	27,40	11,10	38,50	9,60	8,90	18,50	57,0
	dic-01	1,30	18,10	19,40	0,40	9,10	9,40	28,8
	gen-02	0,00	0,43	0,43	3,94	0,68	4,62	5,1
	feb-02	0,00	0,68	0,68	0,41	0,70	1,11	1,8
	mar-02	0,38	0,68	1,06	1,37	1,02	2,39	3,5
	apr-02	1,68	0,33	2,01	0,44	1,08	1,52	3,5
	mag-02	18,8	1,2	20,0	35,2	5,6	40,8	60,8
	giu-02	3,5	0,8	4,3	1,7	0,9	2,7	6,9
	ago-02	21,61	0,60	22,2	1,30	0,86	2,2	24,4
	set-02	1,25	1,24	2,5	0,10	1,00	1,1	3,6
	ott-02	63,46	1,22	64,7	8,30	1,23	9,5	74,2
	nov-02	90,8	1,7	92,5	7,0	1,5	8,5	101,0
	dic-02	65,0	1,6	66,5	6,0	2,0	8,0	74,5
	gen-03	0,0	4,3	4,3	0,0	0,9	0,9	5,2
	feb-03	0,0	2,0	2,0	5,1	2,0	7,1	9,1
	mar-03	3,6	2,5	6,1	0,0	0,7	0,7	6,8
	ap-ma-03	0,0	1,0	1,0	0,0	2,1	2,1	3,1
	giu-03	0,0	0,0	0,0	0,3	1,9	2,1	2,1
	lug-03	10,5	1,4	11,9	3,1	7,8	10,9	22,9
	MEDIA	17,0	1,9	21,4	6,3	2,1	9,3	30,3
Zn	giu-00	631	38	669	644	51	696	1365
	lug-00	835	0	835	1378	1347	2725	3560
	ago-00	2689	77	2766	2551	1499	4050	6817
	set-00	1508	243	1751	1800	660	2461	4212
	ott-00	0	38	38	901	85	986	1024
	nov-00	2670	77	2746	556	86	642	3388
	dic-00	0	78	78	12245	357	12602	12681
	gen-01	326	39	365	815	101	917	1281
	feb-01	73	67	140	643	120	763	903
	mar-01	1221	89	1310	1324	241	1565	2875
	apr-01	2375	104	2480	949	216	1165	3645
	mag-01	328	250	578	1318	146	1464	2042
	giu-01	268	117	384	1429	381	1811	2195
	lug-01	724	38	761	737	116	1408	2170
	ago-01	0	138	275	1728	178	3921	4196
	set-01	/	/	/	/	/	/	2653
	ott-01	607	65	672	1303	94	2356	3028
	nov-01	1140	87	1227	586	339	926	2153
	dic-01	2367	33	2399	1085	283	1368	3767
	gen-02	1471	28	1499	1107	181	1288	2787
	feb-02	2083	39	2121	993	197	1190	3311
	mar-02	525	89	614	10016	275	10291	10905
	apr-02	1240	77	1317	3301	172	3473	4790
	mag-02	12223	234	12458	1370	1384	2753	15211
	giu-02	1683	147	1829	260	268	528	2357
	ago-02	5111	192	5303	255	428	683	5985
	set-02	6073	54	6127	209	471	680	6807
	ott-02	8869	55	8925	791	427	1218	10142
	nov-02	7296	224	7520	493	604	1097	8617
	dic-02	14419	45	14464	512	111	623	15087
	gen-03	/	63,0	63,0	1415,9	83,8	1499,7	1562,7
	feb-03	/	37,1	37,1	48,7	162,9	211,5	248,7
	mar-03	2021,3	78,8	2100,1	1295,8	106,2	1402,1	3502,2
	ap-ma-03	2829,8	48,4	2878,1	3984,0	571,7	4555,8	7433,9
	giu-03	0,0	0,0	0,0	136,8	266,7	403,5	403,5
	lug-03	1319,2	91,9	1411,1	918,2	103,3	1021,5	2432,5
	MEDIA	2716	91	2816	1689	346	2264	4999

Cu	giu-00	96	88	183	1015	77	1091	1275
	lug-00	128	0,0	128	888	3071	3959	4088
	ago-00	414	42	456	981	3729	4711	5166
	set-00	118	85	203	1414	351	1765	1968
	ott-00	141	44	185	924	1196	2120	2305
	nov-00	1909	123	2033	905	604	1509	3541
	dic-00	317	70	386	316	334	650	1036
	gen-01	3,3	1,7	5,1	465	3,3	469	474
	feb-01	5,6	1,2	6,8	1003	18	1022	1028
	mar-01	510	78	589	3843	692	4535	5124
	apr-01	104	1	106	714	72	786	892
	mag-01	39	73	112	399	36	435	547
	giu-01	268	45	313	323	341	664	977
	lug-01	216	68	284	257	78	561	845
	ago-01	109	6,5	231	210	74	584	815
	set-01	/	/	/	/	/	/	283
	ott-01	203	42	245	90	41	221	466
	nov-01	964	11	975	134	43	177	1151
	dic-01	190	5,5	196	121	43	164	360
	gen-02	223	5	228	1124	167	1291	1519
	feb-02	218	10	228	577	133	710	938
	mar-02	28	11	38	63	57	120	158
	apr-02	517	16	533	141	43	184	718
	mag-02	261	128	389	1846	2172	4018	4407
	giu-02	313	51	364	143	80	223	587
	ago-02	1453	84	1537	1347	1137	2483	4020
	set-02	1203	33	1236	172	222	394	1630
	ott-02	740	27	767	241	278	519	1286
	nov-02	2459	118	2577	291	235	526	3102
	dic-02	1358	28	1385	212	71	283	1668
	gen-03	0,0	36,9	36,9	5,9	27,1	33	70
	feb-03	0,0	16,5	16,5	2,6	13,2	16	32
	mar-03	16,9	1,9	18,8	18,3	3,5	22	41
	ap-ma-03	17,9	9,5	27,4	325,7	375,9	702	729
	giu-03	0,0	0,0	0,0	15,2	443,7	459	459
	lug-03	121,9	84,7	206,5	94,4	428,6	523	730
	MEDIA	468	45	549	695	531	1247	1746
Ni	giu-00	0,0	4,2	4,2	27	14	42	46
	lug-00	/	/	/	/	/	/	435
	ago-00	361	11	372	291	194	486	858
	set-00	383	29	412	469	45	514	926
	ott-00	244	7,4	251	573	20	593	844
	nov-00	0,0	16	16	201	13	214	229
	dic-00	458	24	482	743	57	800	1283
	gen-01	0,0	7,2	7,2	59	14	73	80
	feb-01	37	13	50	23	25	48	98
	mar-01	87	2,5	89	79	25	104	194
	apr-01	91	0,1	91	45	17	62	153
	mag-01	317	35	352	114	14	128	481
	giu-01	77	32	109	111	166	277	386
	lug-01	29	22	51	13	49	104	156
	ago-01	54	7,8	124	19	32	103	227
	set-01	/	/	/	/	/	/	408
	ott-01	45	12	57	36	10	78	134
	nov-01	66	4,7	70	38	17	55	126
	dic-01	73	13	86	31	29	60	146
	gen-02	27	4	31	40	34	74	105
	feb-02	24	9	32	34	33	67	99
	mar-02	9	7	16	10	22	31	47
	apr-02	0	15	15	42	23	65	80
	mag-02	105	48	154	15	52	67	221
	giu-02	0	14	14	3	15	18	32
	ago-02	185	22	207	9	21	30	238
	set-02	236	6	242	9	35	44	286
	ott-02	71	3	74	16	174	190	265
	nov-02	469	42	511	76	141	216	727
	dic-02	539	7	546	5	17	22	568
	gen-03	17,4	3,1	20,5	10,9	8,5	19,4	39,9
	feb-03	3,2	1,4	4,6	2,0	19,0	21,0	25,6
	mar-03	10,3	6,5	16,8	24,5	26,5	51,1	67,9
	ap-ma-03	44,6	11,2	55,8	51,5	87,4	138,9	194,7
	giu-03	0,0	0,0	0,0	2,6	58,3	60,9	60,9
	lug-03	21,5	17,6	39,1	15,4	77,3	92,7	131,8
	MEDIA	142	15	160	112	47	163	329
Pb	giu-00	39	17	56	77	20	100	160
	lug-00	41	0,0	41	65	270	340	380
	ago-00	160	36	200	150	280	430	630
	set-00	260	120	380	140	120	260	640
	ott-00	83	13	96	200	37	240	340
	nov-00	180	14	190	120	29	150	340
	dic-00	160	12	170	250	170	420	590
	gen-01	84	8,7	93	202	11	213	306
	feb-01	13	10	23	102	46	148	172
	mar-01	342	44	386	225	51	277	663
	apr-01	175	10	185	164	24	188	373
	mag-01	63	66	129	132	21	153	282
	giu-01	89	17	107	244	143	387	493
	lug-01	72	9,0	81	62	25	146	227
	ago-01	52	3,6	111	48	23	146	257
	set-01	/	/	/	/	/	/	84
	ott-01	133	17	150	45	20	111	261
	nov-01	400	8,7	409	109	21	130	539
	dic-01	271	7,0	278	193	48	241	519
	gen-02	190	8	198	288	43	331	529
	feb-02	677	15	691	274	2	276	967
	mar-02	41	7	48	56	75	130	178
	apr-02	108	20	128	137	28	165	293
	mag-02	133	98	231	12	126	139	370
	giu-02	630	33	663	82	40	122	785
	ago-02	203	13	216	10	32	42	257
	set-02	316	22	338	12	84	97	435
	ott-02	751	3	754	17	135	151	905
	nov-02	669	108	777	20	241	261	1038
	dic-02	259	24	283	51	86	138	421
	gen-03		5,4	5,4	4,1	20,3	24,3	30
	feb-03		2,7	2,7	4,8	14,7	19,5	22
	mar-03	36,1	11,5	47,6	44,2	10,9	55,1	103
	ap-ma-03	45,7	4,7	50,4	12,4	41,9	54,3	105
	giu-03			0,0	3,1	24,6	27,6	28
	lug-03	38,0	13,3	51,3	17,5	41,2	58,7	110
	MEDIA	227	26	256	120	78	205	448

Mn	giu-00	201	11	212	426	49	475	687
	lug-00	0,0	0,0	0,0	2196	1739	3935	3935
	ago-00	599	40	638	1358	1430	2788	3426
	set-00	847	34	881	3645	1408	5053	5934
	ott-00	39328	0,0	39328	58222	46	58268	97596
	nov-00	4576	78	4653	0,0	36	36	4689
	dic-00	2383	138	2521	3026	1103	4129	6650
	gen-01	91	12	103	457	46	503	607
	feb-01	27	33	61	1000	130	1131	1191
	mar-01	610	33	643	1516	130	1645	2288
	apr-01	130	11	142	831	67	898	1039
	mag-01	1099	194	1292	1733	66	1799	3091
	giu-01	215	61	276	3819	412	4231	4507
	lug-01	296	63	359	2159	115	3735	4094
	ago-01	113	11	246	1211	60	2614	2860
	set-01	/	/	/	/	/	/	272
	ott-01	584	77	661	113	58	287	948
	nov-01	631	71	702	342	107	450	1152
	dic-01	262	35	297	473	143	616	912
	gen-02	94	16	109	837	197	1033	1142
	feb-02	336	59	395	1578	219	1796	2192
	mar-02	201	72	273	253	696	949	1222
	apr-02	887	113	1000	1918	117	2035	3035
	mag-02	869	290	1159	52	1298	1350	2509
	giu-02	373	83	456	44	302	345	801
	ago-02	515	77	592	515	378	893	1485
	set-02	322	24	345	322	594	916	1261
	ott-02	273	36	310	273	1197	1470	1779
	nov-02	1699	315	2014	1699	1140	2839	4853
	dic-02	1223	22	1245	1223	68	1291	2536
	gen-03	/	73,4	73,4	234,7	39,7	274,4	347,8
	feb-03	/	14,9	14,9	7,2	65,0	72,2	87,1
	mar-03	161,2	17,7	178,9	1042,7	41,3	1084,1	1262,9
	ap-ma-03	179,8	15,7	195,5	1599,5	203,6	1803,0	1998,6
	giu-03	0,0	0,0	0,0	101,7	154,6	256,3	256,3
	lug-03	278,5	62,5	341,1	77,9	48,8	126,7	467,8
	MEDIA	2027	66	2100	2891	422	3707	5623
Al	giu-00	3308	1785	5092	5002	7542	12544	17636
	lug-00	1202	0	1202	1221	77155	78376	79579
	ago-00	2260	1228	3489	1940	38909	40849	44338
	set-00	3058	11222	14280	1226	12555	13782	28062
	ott-00	2636	696	3332	3494	10461	13955	17288
	nov-00	1299	1865	3165	1231	2322	3553	6718
	dic-00	199	1228	1427	2463	7671	10134	11560
	gen-01	1387	859	2247	8555	1821	10376	12623
	feb-01	477	180	657	2859	2983	5842	6500
	mar-01	7963	985	8948	5344	3634	8977	17925
	apr-01	1709	254	1963	2573	3892	6465	8428
	mag-01	1840	14429	16269	6365	5508	11873	28143
	giu-01	694	4460	5154	3089	27316	30406	35560
	lug-01	815	2787	3602	420	6626	11633	15235
	ago-01	2816	1006	7643	0	4137	8510	16153
	set-01	/	/	/	/	/	/	2844
	ott-01	2005	8858	10862	879	3123	6750	17613
	nov-01	1900	2415	4315	3330	10744	14074	18389
	dic-01	2247	508	2755	1429	4958	6387	9143
	gen-02	1152	474	1626	3390	10293	13684	15310
	feb-02	2242	4750	6992	3813	12324	16137	23129
	mar-02	1587	5638	7225	136	10120	10255	17481
	apr-02	5342	12935	18277	6098	14002	20100	38377
	mag-02	6413	35718	42132	156	21831	21987	64119
	giu-02	2003	9798	11801	42	6068	6110	17911
	ago-02	2648	7900	10548	128	11572	11700	22249
	set-02	6288	1612	7900	442	7721	8163	16063
	ott-02	3498	1312	4810	464	24837	25300	30110
	nov-02	11333	30133	41466	615	37915	38530	79996
	dic-02	4219	594	4813	330	3087	3417	8230
	gen-03	/	137,4	137,4	235,5	3721,6	3957,2	4095
	feb-03	/	106,1	106,1	/	3225,9	3225,9	3332
	mar-03	1773,3	553,5	2326,8	4356,8	3050,3	7407,1	9734
	ap-ma-03	2367,2	1588,7	3955,9	2787,7	10234,2	13021,8	16978
	giu-03	0,0	0,0	0,0	710,6	6854,5	7565,1	7565
	lug-03	533,9	4818,3	5352,2	764,6	5785,6	6550,1	11902
	MEDIA	2915	5711	8758	2312	13487	16202	24224

Tab. 8.7 Flussi di deposizione mensili e totali stazione(ug/m²)

	MESE	WET SOL.	WET INS.	WET TOT.	DRY SOL.	DRY INS.	DRY TOT.	DEP. TOT
Cd	giu-00	0,00	0,00	0,00	1,50	0,00	1,50	1,5
	lug-00	2,68	0,00	2,68	3,39	0,32	3,71	6,4
	ago-00	3,86	0,17	4,03	3,86	9,74	13,6	17,6
	set-00	42,6	0,17	42,74	5,19	0,20	5,39	48,1
	ott-00	/	/	/	/	/	/	5,2
	nov-00	/	/	/	/	/	/	23,5
	dic-00	/	/	/	/	/	/	17,2
	gen-01	/	/	/	/	/	/	16,3
	giu-01	1,62	0,22	1,84	1,62	0,25	1,87	3,7
	lug-01	1,35	0,13	1,48	7,35	0,16	7,51	9,0
	ago-01	9,12	0,21	9,33	3,43	0,35	3,79	13,1
	set-01	45,9	0,31	46,2	4,23	0,71	4,93	51,1
	ott-01	0,55	0,04	0,58	0,79	0,25	1,04	1,6
	nov-01	0,00	0,14	0,14	0,00	0,07	0,07	0,2
	dic-01	2,23	0,06	2,29	0,41	0,04	0,46	2,7
	gen-02	2,29	0,02	2,31	1,69	0,04	1,73	4,0
	feb-02	2,72	0,30	3,02	2,84	0,10	2,94	6,0
	mar-02	4,64	0,14	4,78	2,22	0,07	2,29	7,1
	apr-02	2,67	0,10	2,77	2,06	0,15	2,21	5,0
	mag-02	3,8	0,5	4,3	0,9	0,1	1,0	5,3
	giu-02	2,0	0,3	2,3	1,7	0,3	2,0	4,3
	lug-02	0,0	0,2	0,2	0,0	2,9	2,9	3,1
	ago-02	0,0	4,6	4,6	0,5	0,2	0,7	5,3
	set-02	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
	ott-02	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
	nov-02	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
	dic-02	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
	gen-03	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
	feb-03	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
	mar-03	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
	ap-ma-03	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
	giu-03	0,0	0,0	0,0	0,2	0,4	0,7	0,7
	lug-03	5,9	1,1	7,0	3,9	0,8	4,7	11,6
	MEDIA	6,40	0,38	6,77	2,18	0,80	2,98	10,72
Cr	giu-00	148	0,0	148	24	2,3	26	174
	lug-00	94	0,0	94	149	38	187	281
	ago-00	107	3,9	111	77	72	149	260
	set-00	0,0	6,0	6,0	22	15	37	43
	ott-00	/	/	/	/	/	/	60
	nov-00	/	/	/	/	/	/	265
	dic-00	/	/	/	/	/	/	284
	gen-01	/	/	/	/	/	/	64
	giu-01	255	3,0	258	73	77	150	408
	lug-01	9,2	0,0	9,2	29	52	81	90
	ago-01	74	2,9	76	79	21	100	176
	set-01	140	0,0	140	7,1	0,0	7,1	147
	ott-01	23	0,4	23	28	31	59	82
	nov-01	57	69	126	9,5	0,0	9,5	135
	dic-01	57	0,0	57	89	14	103	160
	gen-02	8	6	14	4	20	24	38
	feb-02	2	1	3	6	33	39	41
	mar-02	2	13	15	19	27	46	61
	apr-02	1	4	5	4	49	53	59
	mag-02	30	75	105	14	56	70	175
	giu-02	2	16	17	14	20	33	51
	lug-02	128	17	145	84	80	164	308
	ago-02	2	3	5	8	20	28	33
	set-02	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	IL
	ott-02	/	/	/	/	/	/	/
	nov-02	/	/	/	/	/	/	/
	dic-02	/	/	/	/	/	/	/
	gen-03	/	/	/	/	/	/	/
	feb-03	/	/	/	/	/	/	/
	mar-03	/	/	/	/	/	/	/
	ap-ma-03	/	/	/	/	/	/	/
	giu-03	0,00		0,00	0,74	47,43	48,17	48,17
	lug-03	11,08	11,76	22,84	8,38	53,92	62,30	85,14
	MEDIA	57	11	68	37	31	68	148
Cu	giu-00	142	10	152	77	129	206	358
	lug-00	203	0,0	203	101	877	978	1182
	ago-00	105	29	134	894	2287	3181	3315
	set-00	171	18	189	464	207	671	859
	ott-00	/	/	/	/	/	/	650
	nov-00	/	/	/	/	/	/	3213
	dic-00	/	/	/	/	/	/	955
	gen-01	/	/	/	/	/	/	879
	giu-01	64	19	83	571	225	796	879
	lug-01	62	7,0	69	482	136	618	687
	ago-01	194	27	221	285	95	380	601
	set-01	709	6,7	716	146	48	195	911
	ott-01	71	12	84	100	148	248	332
	nov-01	323	79	402	118	21	139	541
	dic-01	102	4,2	107	155	42	196	303
	gen-02	158	8	165	109	67	176	341
	feb-02	66	1	67	187	47	235	302
	mar-02	28	56	84	283	93	376	460
	apr-02	69	16	85	163	62	225	310
	mag-02	395	106	501	337	171	508	1009
	giu-02	233	21	255	549	137	686	940
	lug-02	332	12	344	142	214	355	700
	ago-02	1338	63	1402	233	184	417	1818
	set-02	/	/	/	/	/	/	/
	ott-02	/	/	/	/	/	/	/
	nov-02	/	/	/	/	/	/	/
	dic-02	/	/	/	/	/	/	/
	gen-03	/	/	/	/	/	/	/
	feb-03	/	/	/	/	/	/	/
	mar-03	/	/	/	/	/	/	/
	ap-ma-03	/	/	/	/	/	/	/
	giu-03	0	0	0	23	1327	1350	700
	lug-03	27	25	52	204	23	227	700
	MEDIA	251	26	277	284	273	557	937

	MESE	WET SOL.	WET INS.	WET TOT.	DRY SOL.	DRY INS.	DRY TOT.	DEP. TOT
Hg	giu-00	15,6	0,00	15,6	4,69	0,00	4,69	20,32
	lug-00	14,0	0,00	14,0	30,7	1,78	32,5	46,51
	ago-00	0,00	1,97	1,97	0,00	2,24	2,24	4,22
	set-00	0,00	0,35	0,35	0,00	0,44	0,44	0,80
	ott-00	/	/	/	/	/	/	4,40
	nov-00	/	/	/	/	/	/	14,71
	dic-00	/	/	/	/	/	/	26,93
	gen-01	/	/	/	/	/	/	31,85
	giu-01	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	/
	lug-01	0,00	0,00	0,00	0,00	0,79	0,79	0,79
	ago-01	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	/
	set-01	0,13	0,54	0,67	0,06	0,54	0,60	1,27
	ott-01	0,11	0,21	0,33	0,17	0,34	0,51	0,83
	nov-01	9,70	8,70	18,50	7,10	3,60	10,70	29,20
	dic-01	8,90	8,30	17,20	1,70	16,90	18,60	35,80
	gen-02	0,00	0,19	0,19	0,00	0,19	0,19	0,38
	feb-02	0,00	0,19	0,19	0,43	0,31	0,74	0,93
	mar-02	1,50	0,68	2,18	2,47	0,84	3,31	5,49
	apr-02	0,96	0,33	1,29	0,60	0,42	1,02	2,31
	mag-02	19,3	1,0	20,3	2,6	1,3	4,0	24,23
	giu-02	4,8	0,6	5,3	0,8	0,5	1,3	6,64
	lug-02	9,6	1,0	10,5	4,1	2,3	6,4	16,90
	ago-02	14,7	1,6	16,3	1,3	0,6	1,9	18,18
	set-02	/	/	/	/	/	/	/
	ott-02	/	/	/	/	/	/	/
	nov-02	/	/	/	/	/	/	/
	dic-02	/	/	/	/	/	/	/
	gen-03	/	/	/	/	/	/	/
	feb-03	/	/	/	/	/	/	/
	mar-03	/	/	/	/	/	/	/
	ap-ma-03	/	/	/	/	/	/	/
	giu-03	0,0	0,0	0,0	0,7	4,5	5,1	5,12
	lug-03	7,2	0,9	8,1	4,5	2,1	6,6	14,75
	MEDIA	5,23	1,35	6,58	2,98	1,74	4,73	13,94
Zn	giu-00	852	17	869	532	29	562	1431
	lug-00	1528	0	1528	366	0,0	366	1894
	ago-00	672	90	762	1359	263	1623	2385
	set-00	0,0	120	120	1229	186	1415	1536
	ott-00	/	/	/	/	/	/	1052
	nov-00	/	/	/	/	/	/	14804
	dic-00	/	/	/	/	/	/	3305
	gen-01	/	/	/	/	/	/	1613
	giu-01	545	43	588	2012	163	2175	2763
	lug-01	385	87	472	848	249	1097	1569
	ago-01	1397	90	1487	1291	213	1504	2990
	set-01	6374	46	6420	1350	150	1500	7921
	ott-01	303	35	338	3685	362	4048	4386
	nov-01	1127	426	1553	560	368	928	2482
	dic-01	1464	5	1469	674	56	731	2200
	gen-02	2281	27	2308	789	24	814	3122
	feb-02	463	13	476	879	61	940	1416
	mar-02	312	36	348	1823	68	1891	2239
	apr-02	977	86	1063	1074	86	1160	2223
	mag-02	7661	277	7939	506	226	732	8671
	giu-02	891	124	1014	779	257	1036	2050
	lug-02	3428	132	3560	1046	669	1715	5276
	ago-02	4408	169	4577	761	228	989	5566
	set-02	/	/	/	/	/	/	/
	ott-02	/	/	/	/	/	/	/
	nov-02	/	/	/	/	/	/	/
	dic-02	/	/	/	/	/	/	/
	gen-03	/	/	/	/	/	/	/
	feb-03	/	/	/	/	/	/	/
	mar-03	/	/	/	/	/	/	/
	ap-ma-03	/	/	/	/	/	/	/
	giu-03	0,00	0,00	0,00	269,36	616,25	885,61	886
	lug-03	0,00	842,12	842,12	1957,85	131,53	2089,38	2932
	MEDIA	1846	96	1942	1135	193	1328	3604
Mn	giu-00	0,0	0,0	0,0	222	0,0	222	222
	lug-00	3320	0,0	3320	0,0	345	345	3665
	ago-00	284	23	307	25000	1275	26275	26582
	set-00	0,0	0,0	0,0	249	606	856	856
	ott-00	/	/	/	/	/	/	535
	nov-00	/	/	/	/	/	/	3942
	dic-00	/	/	/	/	/	/	1181
	gen-01	/	/	/	/	/	/	897
	giu-01	143	23	167	1002	209	1211	1378
	lug-01	75	11	87	875	166	1041	1128
	ago-01	140	34	174	501	97	598	772
	set-01	368	8,3	376	169	32	202	578
	ott-01	143	35	178	171	83	253	431
	nov-01	942	283	1225	136	29	165	1389
	dic-01	111	11	122	201	63	264	385
	gen-02	136	16	151	200	39	239	391
	feb-02	50	14	65	579	88	666	731
	mar-02	112	77	190	582	102	684	874
	apr-02	602	4338	4940	545	174	719	5659
	mag-02	252	280	531	157	235	392	923
	giu-02	230	53	284	818	160	978	1261
	lug-02	121	31	152	266	492	758	909
	ago-02	449	118	567	621	170	791	1358
	set-02	/	/	/	/	/	/	/
	ott-02	/	/	/	/	/	/	/
	nov-02	/	/	/	/	/	/	/
	dic-02	/	/	/	/	/	/	/
	gen-03	/	/	/	/	/	/	/
	feb-03	/	/	/	/	/	/	/
	mar-03	/	/	/	/	/	/	/
	ap-ma-03	/	/	/	/	/	/	/
	giu-03	0	0	0	132	198	331	331
	lug-03	0	714	714	1110	148	1258	1972
	MEDIA	394	282	675	1700	230	1929	2437

Ni	giu-00	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	I.L
	lug-00	/	/	/	/	/	/	48
	ago-00	130	7,9	137	118	41	158	296
	set-00	448	14	462	225	20	245	707
	ott-00	/	/	/	/	/	/	245
	nov-00	/	/	/	/	/	/	720
	dic-00	/	/	/	/	/	/	88
	gen-01	/	/	/	/	/	/	233
	giu-01	43	10	53	53	102	155	208
	lug-01	6,5	2,5	9,0	55	93	147	157
	ago-01	220	16	236	37	51	88	324
	set-01	688	5	693	162	15	177	870
	ott-01	52	5	56	10	16	25	82
	nov-01	150	40	191	20	4	24	215
	dic-01	47	4,0	51	24	14	38	89
	gen-02	16	1	17	16	12	28	45
	feb-02	8	3	11	54	14	68	79
	mar-02	0	5	5	34	18	51	56
	apr-02	72	14	87	41	32	74	160
	mag-02	148	53	201	61	40	101	301
	giu-02	0	7	7	34	29	63	70
	lug-02	152	5	157	251	49	300	457
	ago-02	0	20	20	35	38	72	92
	set-02	/	/	/	/	/	/	/
	ott-02	/	/	/	/	/	/	/
	nov-02	/	/	/	/	/	/	/
	dic-02	/	/	/	/	/	/	/
	gen-03	/	/	/	/	/	/	/
	feb-03	/	/	/	/	/	/	/
	mar-03	/	/	/	/	/	/	/
	ap-ma-03	/	/	/	/	/	/	/
	giu-03	0	0	0	13	46	59	59
	lug-03	4	10	14	50	1	51	66
	MEDIA	121	12	133	68	33	101	248
Pb	giu-00	110	5,6	120	34	18	52	170
	lug-00	91	0,0	91	110	150	260	350
	ago-00	82	23	100	37	260	300	400
	set-00	320	25	350	350	39	390	740
	ott-00	/	/	/	/	/	/	350
	nov-00	/	/	/	/	/	/	1600
	dic-00	/	/	/	/	/	/	300
	gen-01	/	/	/	/	/	/	310
	giu-01	277	12	290	245	63	308	598
	lug-01	90	0,8	91	151	27	178	269
	ago-01	82	9,0	91	108	40	149	239
	set-01	987	6,4	994	44	24	68	1062
	ott-01	76	6,3	82	88	32	119	202
	nov-01	406	38	445	70	15	85	530
	dic-01	324	8,6	333	73	22	95	428
	gen-02	151	13	164	134	17	151	314
	feb-02	183	1	184	706	2	708	892
	mar-02	42	8	50	154	20	174	224
	apr-02	61	10	72	146	103	249	321
	mag-02	39	69	108	126	82	208	316
	giu-02	599	23	622	422	50	473	1095
	lug-02	135	9	143	38	0	38	182
	ago-02	152	9	160	84	115	199	360
	set-02	/	/	/	/	/	/	185
	ott-02	/	/	/	/	/	/	/
	nov-02	/	/	/	/	/	/	/
	dic-02	/	/	/	/	/	/	/
	gen-03	/	/	/	/	/	/	/
	feb-03	/	/	/	/	/	/	/
	mar-03	/	/	/	/	/	/	/
	ap-ma-03	/	/	/	/	/	/	/
	giu-03				2	49	50	50
	lug-03	47	7	55	46	15	61	116
	MEDIA	221	15	236	164	57	221	476

Al	giu-00	1042	132	1174	1435	1994	3429	4603
	lug-00	927	0	927	2806	48055	50662	51589
	ago-00	2800	242	3042	2263	21461	23724	26766
	set-00	2547	5615	8162	1540	15870	17410	25572
	ott-00	/	/	/	/	/	/	40017
	nov-00	/	/	/	/	/	/	23175
	dic-00	/	/	/	/	/	/	18633
	gen-01	/	/	/	/	/	/	8012
	giu-01	1473	1096	2568	4468	24835	29303	31872
	lug-01	397	527	925	4683	15835	20518	21442
	ago-01	1567	2497	4064	2909	7448	10357	14421
	set-01	5761	564	6325	424	1635	2059	8384
	ott-01	1206	2763	3968	1179	5831	7010	10979
	nov-01	9450	34818	44268	512	848	1360	45628
	dic-01	456	273	729	1172	2369	3541	4270
	gen-02	921	615	1535	1351	1810	3162	4697
	feb-02	306	1221	1526	1780	6839	8619	10145
	mar-02	830	4259	5089	3182	6104	9286	14375
	apr-02	2140	3956	6096	3011	14471	17481	23577
	mag-02	1054	42801	43854	1179	23804	24983	68838
	giu-02	538	2837	3375	5282	11702	16984	20358
	lug-02	5058	3116	8174	1019	21651	22670	30844
	ago-02	636	14768	15404	1367	22329	23696	39100
	set-02	/	/	/	/	/	/	4698
	ott-02	/	/	/	/	/	/	/
	nov-02	/	/	/	/	/	/	/
	dic-02	/	/	/	/	/	/	/
	gen-03	/	/	/	/	/	/	/
	feb-03	/	/	/	/	/	/	/
	mar-03	/	/	/	/	/	/	/
	ap-ma-03	/	/	/	/	/	/	/
	giu-03	0	0	0	179	15656	15835	15835
	lug-03	0	29558	29558	6362	22467	28829	58386
	MEDIA	2058	6426	8485	2177	13415	15592	23000

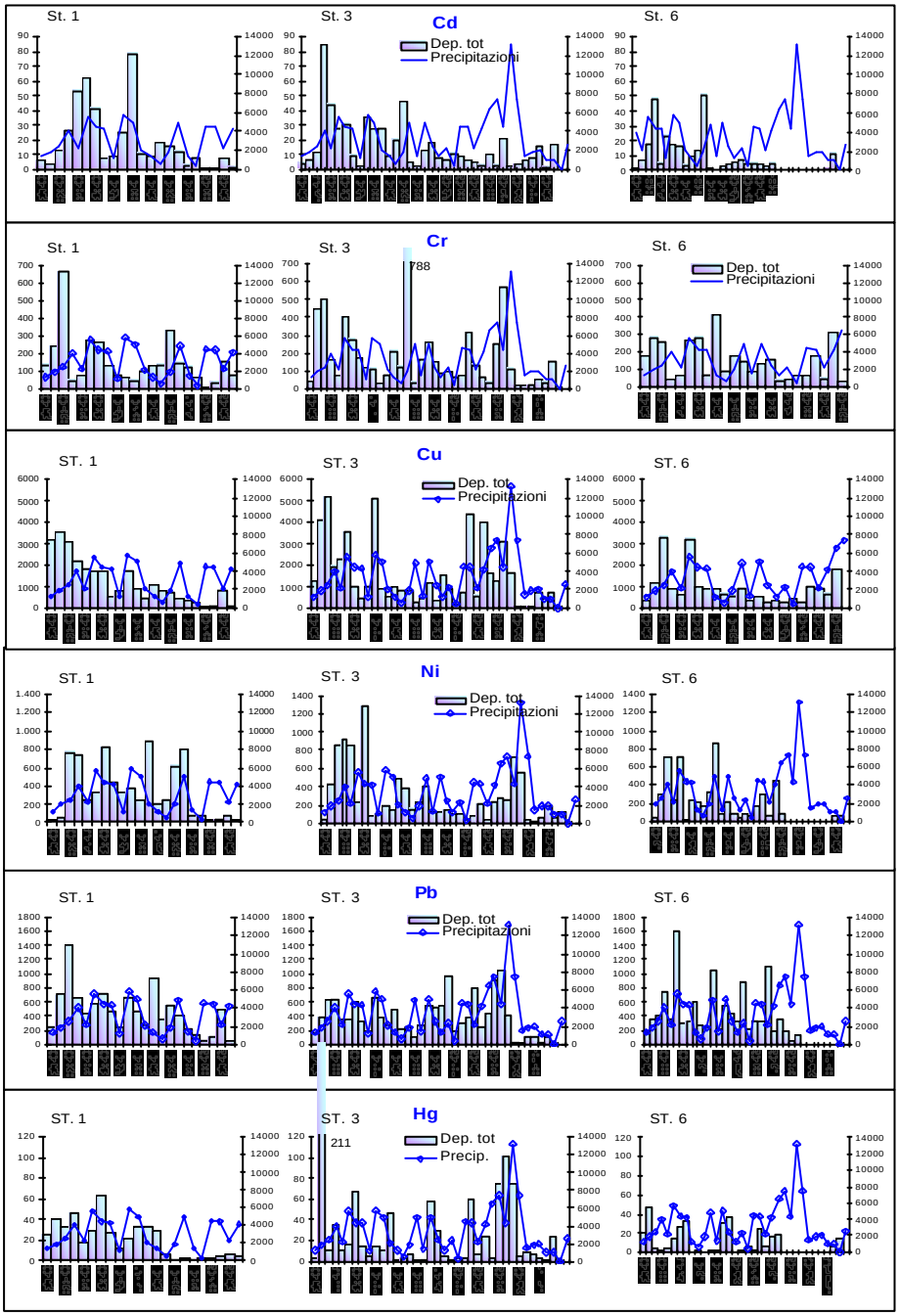
Per tutti i metalli considerati, la frazione solubile è, mediamente preponderante rispetto a quella insolubile, sia nella deposizione umida, in cui costituisce addirittura il 90-98%, sia nella deposizione secca; anche se, in quest'ultimo caso, a volte la frazione insolubile risulta maggiore, soprattutto per Al, Pb e Ni. Ciò può essere spiegato dalle caratteristiche chimico fisiche dei singoli elementi, dalle specie chimiche nelle quali si trovano a livello di atmosfera e nel campione raccolto, nonché dalla granulometria delle particelle solide a cui sono associati.

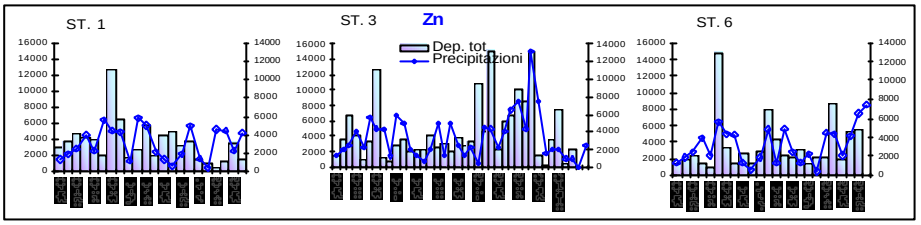
La distribuzione dei metalli tra deposizione umida e secca è fortemente influenzata dal volume delle precipitazioni ed è quindi molto variabile nelle mensilità considerate. In generale si può affermare che nei periodi in cui le precipitazioni sono scarse, o addirittura assenti, prevale la deposizione secca, al contrario quando le precipitazioni sono abbondanti si registra una inversione di tendenza e questo può influire anche sulla speciazione degli elementi considerati. Infatti ,mentre Cu, Pb e, in maniera meno evidente, Ni e Zn si ritrovano preferenzialmente nella frazione secca, Cd, Cr e Hg sono maggiormente presenti in quella umida. Probabilmente tali elementi sono

associati alla frazione più fine del particolato, caratterizzata da una bassa velocità di deposizione e conseguentemente vengono rimossi dall'atmosfera principalmente per effetto delle deposizioni umide.

Tali evidenze sperimentali sono confermate dai grafici in fig. 8.4, che riportano i flussi di deposizione totale mensile rispetto a ciascun inquinante unitamente al volume di precipitazioni mensili (Fig. 8.4).

Fig. 8.4 Flussi di deposizione totale mensile di metalli pesanti (µg/m²) e precipitazioni mensili (ml/mese)



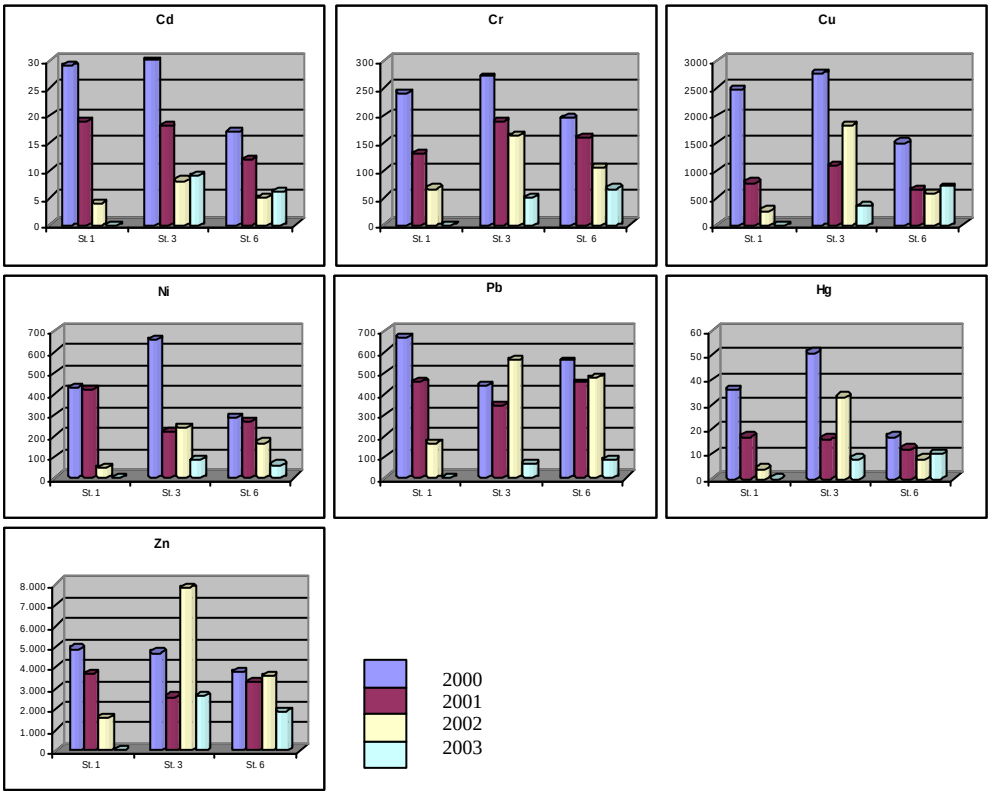


Si riportano di seguito i flussi di deposizione mensili medi relativi alle tre stazioni di monitoraggio rispetto agli anni 2000, 2001, 2002 e 2003.

Tab. 8.8 Flussi di deposizione mensili medi (µg/m²)

	2000			2001			2002			2003(I°sem.)		
	St. 1	St. 3	St. 6	St. 1	St. 3	St. 6	St. 1	St. 3	St. 6	St. 1	St. 3	St. 6
Cd	29	30	17	4	8	5	19	18	12	np	9	6
Cr	241	270	195	67	163	105	129	189	158	np	50	67
Cu	2462	2769	1504	264	1821	580	778	1080	642	np	343	700
Ni	430	660	289	47	242	167	425	216	272	np	87	62
Pb	672	440	559	165	562	478	459	348	455	np	66	83
Hg	36	51	17	4	33	8	17	16	12	np	8	10
Zn	4.883	4.721	3.772	1.591	7.818	3.571	3.662	2.576	3.240	np	2.597	1.909

Fig. 8.5 Flussi di deposizione mensili medi (µg/m²)



L'analisi dei flussi di deposizione mensili medi, relativi all'anno 2000 mettono in luce per la stazione di controllo ritenuta non influenzata dall'impianto (St. n 6), una minore deposizione di Cd (37-35%), Hg (53-57%), Ni (34-26%), Cu (30%), Cr (10-20%) e Zn (20%) rispetto ai siti considerati a maggior ricaduta (St. 1 e 3) mentre l'apporto di Pb risulta essere superiore. Nella stazione n. 3 si evidenzia la maggiore ricaduta per tutti i metalli considerati eccetto Zn e Pb.

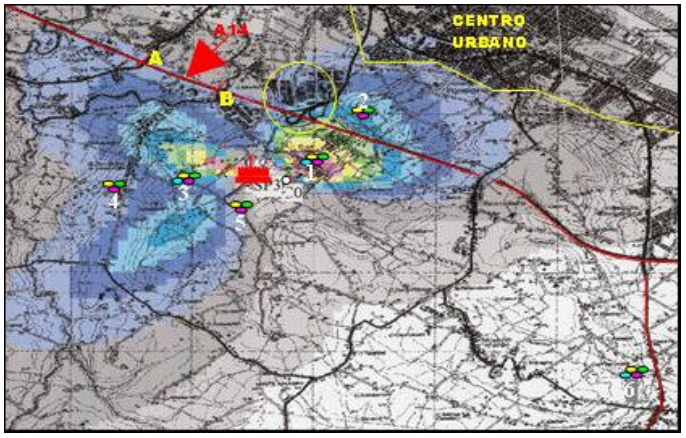
Nell'anno 2001 Cu (10-30%) e Cd (20%) hanno una minore ricaduta nella St. n. 6; mentre nella stazione 3 si registra una maggiore deposizione relativamente a Cu e Cr. Infine Zn, Ni e Pb ricadono maggiormente nella stazione n. 1.

Nell'anno 2002 tutti i metalli hanno un flusso di deposizione medio minore nella stazione n. 1; nella stazione n. 3 si osserva una deposizione maggiore rispetto alle altre due stazioni per tutti i metalli considerati. La stazione n. 6 ha, comunque, una ricaduta di inquinanti minore rispetto alla stazione n. 3 ritenuta essere a più alto flusso di deposizione.

Nel primo semestre del 2003 si denota un leggero aumento rispetto al 2002 per Cd (in st.3 e st.6) e per Cu e Hg (in st.6). Per tutti gli altri metalli in tutte e tre le stazioni, si evidenzia una sensibile diminuzione rispetto all'anno precedente. Bisognerà accertare che questi andamenti saranno rispettati anche per i prossimi mesi dell'anno in corso. Analizzando le variazioni temporali nell'arco del quadriennio 2000-06/2003 si registra, per tutti i metalli e in tutte le stazioni di monitoraggio, un decremento nel flusso di deposizione mensile medio.

Il fatto che, in alcune mensilità, taluni elementi, ricadono in maggiori proporzioni nella stazione 6 (sito di minor ricaduta secondo le previsioni del modello diffusionale), può far supporre che la loro provenienza non sia direttamente imputabile alle emissioni dell'inceneritore, ma piuttosto ad altre fonti di contaminazioni secondarie, quali l'inquinamento dei centri urbani o il traffico veicolare. Nella cartina sottostante (Fig. 8.6) vengono evidenziate oltre alle vie di comunicazioni a media e alta densità di traffico anche la presenza di centri abitati nelle vicinanze delle stazioni di prelievo.

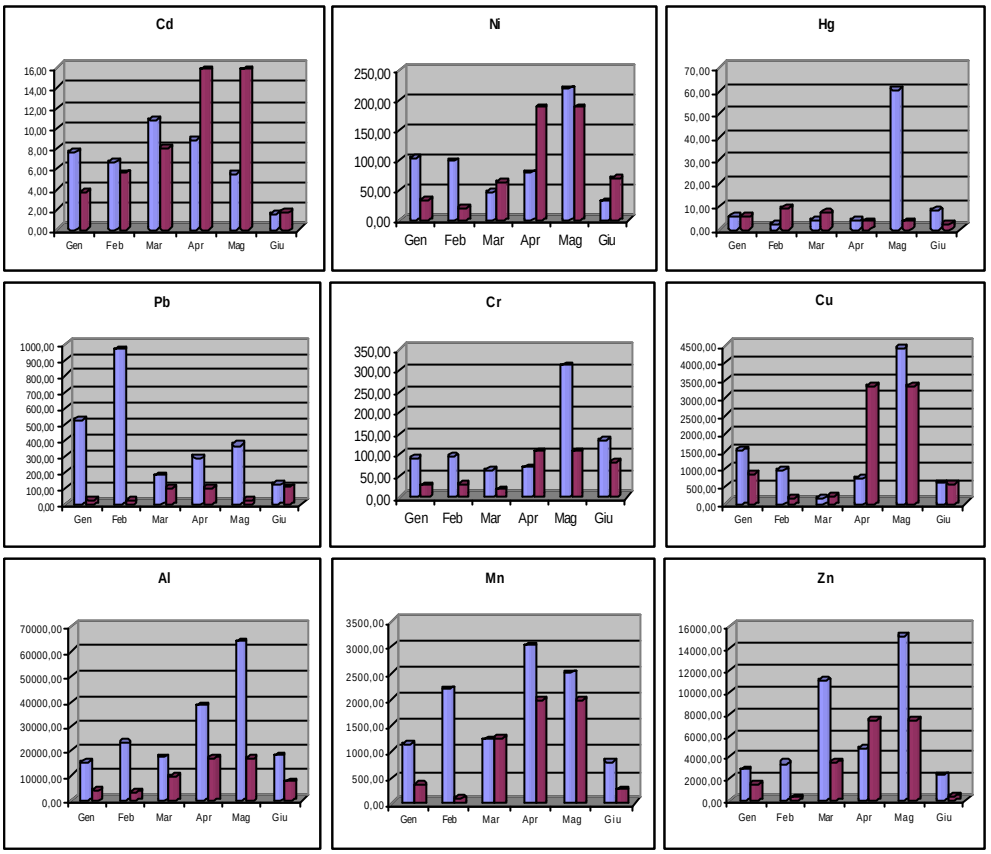
Fig. 8.6 Possibili fonti di contaminazione secondarie nell'area studiata



8.2.1 Confronto dei flussi di deposizione (F.D.D.).

Il fatto di aver reperito una serie di dati nel tempo, ci dà la possibilità di fare un'analisi degli stessi dal punto di vista del confronto dei flussi di deposizione secca, umida e totale.
Premettendo che , come già visto, si è avuta una diminuzione apprezzabile delle deposizioni dai primi anni di monitoraggio (2000/2001) ad oggi, possiamo direttamente considerare il confronto tra la deposizione totale relativa al 2002 ed al 2003.

Fig.8.7. Confronto F.D.D. totale stazione 3, anni 2002/2003. 2002 2003



L'analisi dei dati è stata riportata solamente per la stazione 3 ,che risulta essere quella a maggior ricaduta e quindi anche la più significativa dal punto di vista dell'impatto sull'area monitorata.
Da questi grafici si può vedere come alcuni metalli, quali Pb, Al e Mn sono diminuiti, dal primo semestre 2002 allo stesso periodo del 2003, per ogni mese considerato. Per altri elementi come Cd, Ni, Cu, Cr e Zn si è verificato un aumento di concentrazione nei mesi primaverili ed estivi (soprattutto aprile e maggio). Possiamo imputare questa variazione al fatto che i mesi di aprile, maggio e giugno 2003, sono stati caratterizzati da assenza o quasi di fenomeni di precipitazione, che inevitabilmente hanno favorito la deposizione di quei metalli (Cu, Ni, Zn) che si trovano maggiormente nella deposizione secca. Per

quanto riguarda l'Hg, al contrario ha registrato un aumento nei mesi invernali (gennaio, febbraio 2003) ed una diminuzione d'estate.
Ora possiamo cercare di analizzare i flussi di deposizione secca ed umida separatamente, e vedere come , l'andamento delle precipitazioni meteoriche, ha influito sulla deposizione delle specie monitorate.
L'analisi in questo caso, è stata fatta confrontando flussi di deposizione secca ed umida, relativa al primo semestre degli anni, dal 2001 al 2003.

Fig. 8.8 Confronto flussi di deposizione wet stazione 3, gennaio-giugno 2001/2003. 2001 2002 2003

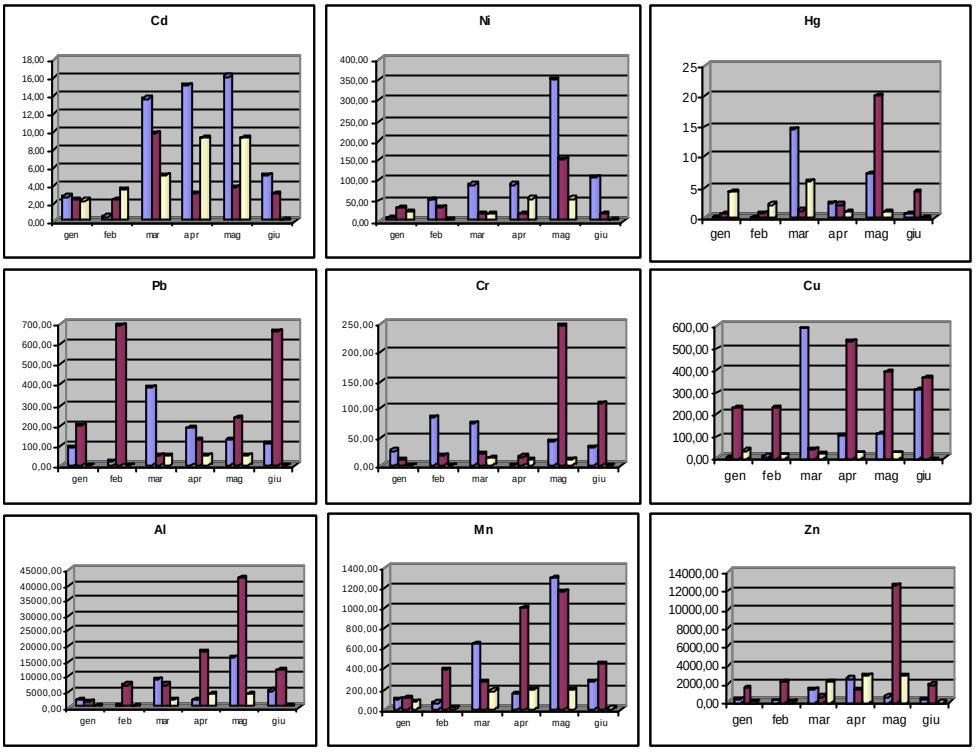
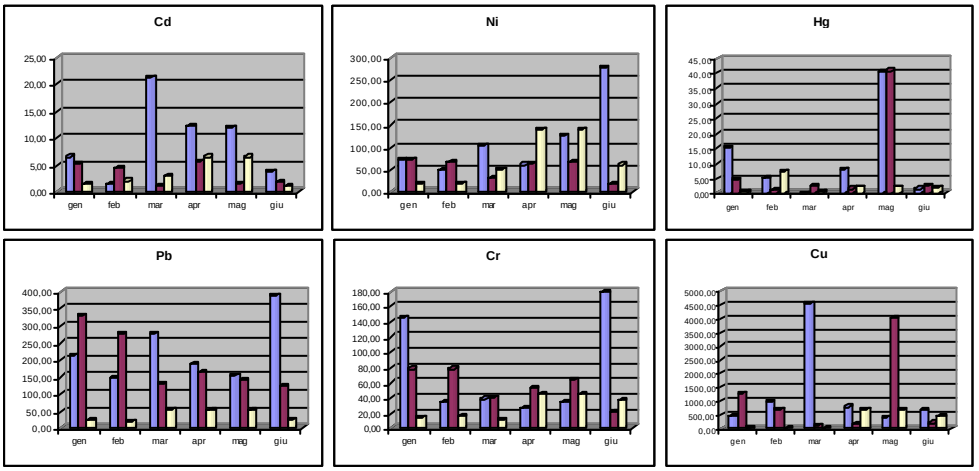
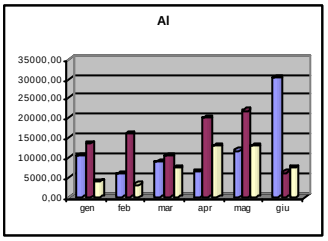
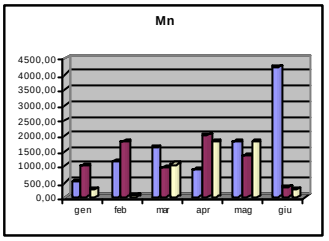
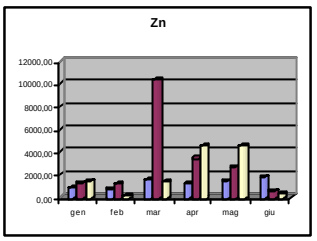


Fig. 8.9 Confronto flussi di deposizione dry,stazione 3 gennaio-giugno 2001/2003. 2001 2002 2003









L'analisi delle componenti wet e dry, conferma quella fatta per le deposizioni totali. In generale si osserva una diminuzione di concentrazione nella deposizione umida (dal 2001 al 2003), per tutti i mesi e per tutti gli elementi considerati, tranne che per Cd e Hg.

Il primo infatti aumenta la sua deposizione nei mesi di aprile e maggio (in accordo con la deposizione totale) ed il secondo vede , come prima , un aumento nei primi mesi del 2003 rispetto al 2002 (ma non rispetto a marzo 2001). Gli altri mesi vedono tutti una diminuzione delle quantità depositate; in particolare per il mese di giugno 2003 non si sono verificate precipitazioni meteoriche.

Per quanto riguarda l'analisi dei flussi di deposizione secca, è necessario notare che il Cd subisce un aumento, sempre nei mesi di aprile e maggio 2003, ma in maniera meno significativa rispetto alla deposizione umida dello stesso periodo ; in accordo con la sua prevalenza a trovarsi in quest'ultima forma di deposizione. Zn e Ni seguono lo stesso andamento del Cd nei mesi di aprile-maggio 2003 rispetto agli anni precedenti e confermano la loro tendenza a trovarsi prevalentemente nella deposizione secca. Il Hg subisce un aumento in febbraio , in accordo all'andamento della deposizione wet; mentre il Pb ha valori sensibilmente più bassi nel 2003, per ogni mese rispetto agli altri anni considerati. Il Cr aumenta nei mesi di aprile e maggio con valori comunque inferiori al 2002.

Il Cu assume un andamento altalenante con quantità maggiori nei mesi, sempre, di aprile-maggio , nella frazione secca.

Infine confrontando le due tabelle, notiamo un aumento di concentrazione dei metalli in generale, nei mesi di aprile e maggio, con tendenza, per metalli quali Cu, Ni, Pb, Zn, a ritrovarsi maggiormente nella frazione secca e per metalli quali Cd, Cr e Hg a ritrovarsi di preferenza nella deposizione umida. La tendenza generale , a parte qualche andamento anomalo di tipo puntiforme , è quella di una diminuzione di concentrazione di metalli pesanti nel primo semestre 2003 rispetto allo stesso periodo del 2001 e del 2002.

8.3 Suolo

Tra le molte definizioni di suolo, si vuole qui ricordare quella richiamata nell'importante documento congiunto dell'Agenzia Ambientale Europea e dell'UNEP sui suoli europei.

Il suolo è un corpo tridimensionale correlato ad un ampio numero di funzioni socio-economiche e ecologiche. È un mezzo complesso formato da una matrice porosa, nel quale l'aria, l'acqua e gli organismi viventi convivono assieme ai flussi di sostanze e di fluidi che attraversano la matrice stessa. L'alterazione dei processi del suolo comporta cambiamenti nel funzionamento del ecosistema, e molti problemi ambientali nati apparentemente in altre matrici sono in realtà originati dal suolo (UNEP 2000).

Tale definizione mette in risalto sia il carattere multifunzionale del suolo, sia il suo ruolo di matrice ambientale in grado di condizionare in modo sensibile il funzionamento dell'ecosistema grazie alle evidenti interazioni con l'acqua, l'aria e gli organismi viventi.

La concentrazione dei metalli pesanti nel suolo è funzione delle caratteristiche dei materiali originari e dell'impiego sul suolo di sostanze contenenti metalli pesanti ed utilizzate in agricoltura per la difesa antiparassitaria o per la fertilizzazione.

A partire dagli anni 80 è andata crescendo la preoccupazione per la possibile contaminazione dei suoli causata dall'accumulo di metalli pesanti; per questo sono state poste consistenti limitazioni soprattutto all'utilizzo di sostanze organiche residue, anche se molto resta da fare nel settore dei fertilizzanti.

L'analisi del contenuto di metalli pesanti nel suolo può essere eseguita con due diversi obiettivi:

- Verificare il contenuto naturale dei vari metalli nel suolo per definire dei valori di riferimento necessari ad evidenziare eventuali fenomeni di arricchimento, diffusi o puntuali, causati da apporti di fertilizzanti, di acque irrigue, di pesticidi, o da deposizioni atmosferiche; è questo primo approccio quello che più compete alla qualità del suolo;
- Verificare l'accumulo al di sopra dei livelli naturali qualora vi sia il sospetto di fenomeni di inquinamento in atto; ricade in questo secondo caso il monitoraggio dei siti contaminati.

Va tuttavia messo in rilievo che la sola stima della quantità di elementi in traccia presenti sulla superficie del suolo, non può fornire di per sé un elemento per la valutazione univoca del fallout atmosferico, dal momento che il processo di accumulo e, soprattutto, la discriminazione tra elementi apportati e quelli di natura pedogenetica appare di difficile soluzione.

Lo studio integrato suolo-deposizioni-vegetali appare un approccio metodologico in grado di valutare eventuali fenomeni di arricchimento nel tempo, di permettere il confronto con i valori di concentrazione limite accettabili nel suolo e nel

sottosuolo in relazione alla specifica destinazione d'uso del sito, imposti dalla normativa vigente, ed, in fine, di valutare la qualità ambientale di aree a rischio. Anche in questo caso , l'analisi dei metalli sul suolo è di tipo annuale; quindi ci limitiamo a riportare i valori elaborati fino al dicembre 2002 per completezza di studio (Tab. 8.9, Fig. 8.10).

Tab. 8.9 Concentrazione di metalli pesanti in campioni di suolo corticale (mg/Kg ss)

		Cd	Cr	Hg	Mn	Ni	Pb	Cu	Zn	Al
St. 1	1997	0,10	62	0,04	740	54	24	21	51	n.d.
	1998	0,50	23	0,17	810	54	20	19	77	13.600
	1999	0,27	27	0,09	610	30	25	16	68	11.500
	2000	1,00	40	0,02	956	49	28	20	58	14.500
	2001	0,33	35	0,12	650	40	16	26	37	11.142
	2002	0,25	24	0,27	614	20	20	40	39	12.206
	media	0,41	35	0,12	730	41,2	22	24	55	12590
St. 2	1997	0,20	54	0,04	1080	65	32	33	82	n.d.
	1998	0,20	38	0,10	1190	42	38	28	89	18.300
	1999	0,09	40	0,06	870	51	41	29	86	19.100
	2000	1,20	27	0,05	880	44	49	27	66	7.500
	2001	0,29	33	0,15	604	45	10	30	48	7.736
	2002	0,40	20	0,18	601	28	13	24	42	7.115
	media	0,40	35	0,10	871	46,0	30	29	69	11950
St. 3	1997	0,20	63	0,13	1060	64	27	32	80	n.d.
	1998	0,40	36	0,10	860	48	46	38	99	21.400
	1999	0,10	62	0,02	710	69	36	47	94	19.600
	2000	1,00	21	0,03	1080	45	34	27	57	10.900
	2001	0,00	33	0,08	1043	45	17	32	41	10.094
	2002	0,41	19	0,42	865	26	56	28	37	8.686
	media	0,35	39	0,13	936	49,3	36	34	68	14136
St. 4	1997	0,20	47	0,04	1010	55	31	34	82	n.d.
	1998	0,20	27	0,07	925	46	19	22	78	18.200
	1999	0,18	39	0,02	660	53	29	31	87	19.100
	2000	0,90	24	0,02	820	50	32	21	62	9.500
	2001	0,70	23	0,23	643	35	10	24	42	10.484
	2002	0,25	27	0,28	534	28	11	21	45	7.866
	media	0,41	31	0,11	765	44,4	22	25	66	13030
St. 5	2000	1,00	25	0,03	1600	45	48	35	66	11.300
	2001	0,30	40	0,01	444	34	17	35	41	12.339
	2002	0,20	20	0,34	542	17	12	34	37	10.032
	media	0,50	28	0,13	862	31,6	25	35	48	11224
St. 6	2000	1,00	43	0,05	620	50	50	25	61	11.100
	2001	0,19	27	0,14	973	46	18	45	43	9.538
	2002	0,26	57	0,51	544	19	28	39	42	17.702
	media	0,48	42	0,23	712	38	32	36	49	12780

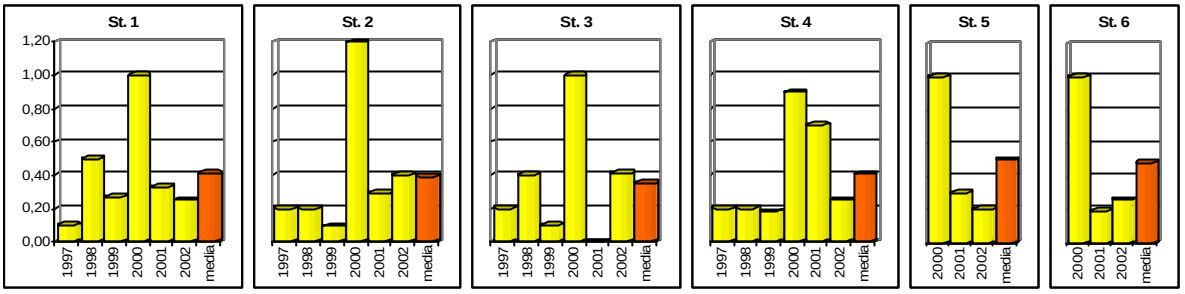
A = Siti ad uso verde pubblico, privato, residenziale; B = Siti ad uso commerciale ed industriale

D.M. 471/99	A	2	150	1	-	120	100	120	150	-
	B	15	800	5	-	500	1000	600	1500	-

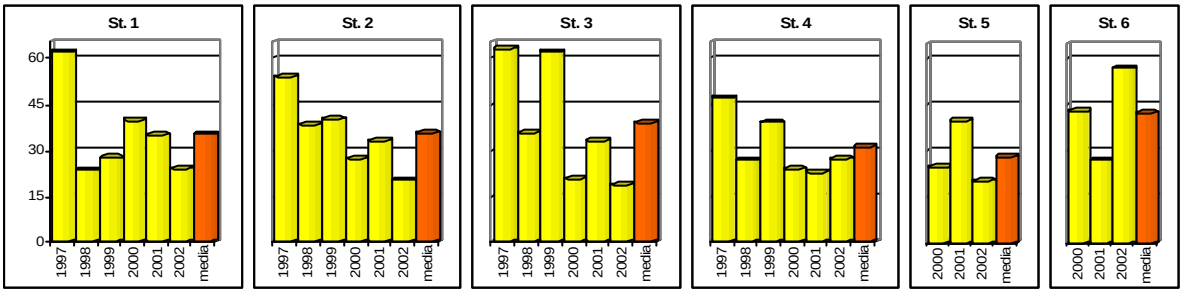
Escludendo alcuni casi isolati, non si registrano sostanziali differenze nella concentrazione dei metalli, tra le diverse stazioni indagate, e, nella maggior parte dei casi, tali disomogeneità si riscontrano nell'anno considerato ma non nel successivo come, per esempio, si può verificare per il Cd e il Pb.

Fig. 8.10 Concentrazione di metalli pesanti in campioni di suolo corticale (mg/Kg ss)

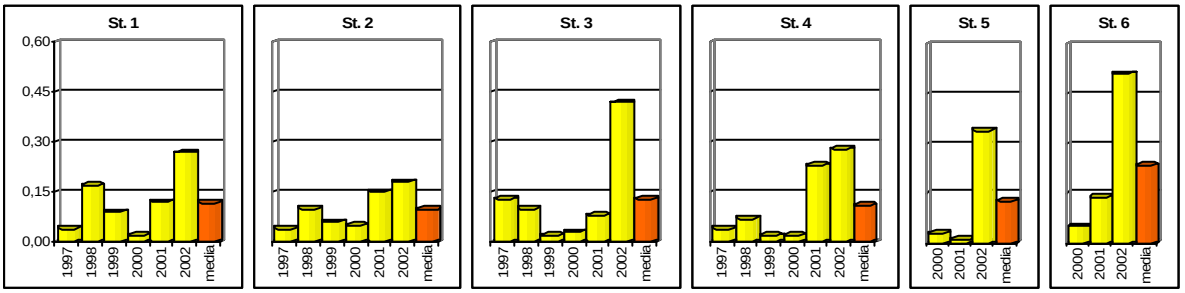
Cd



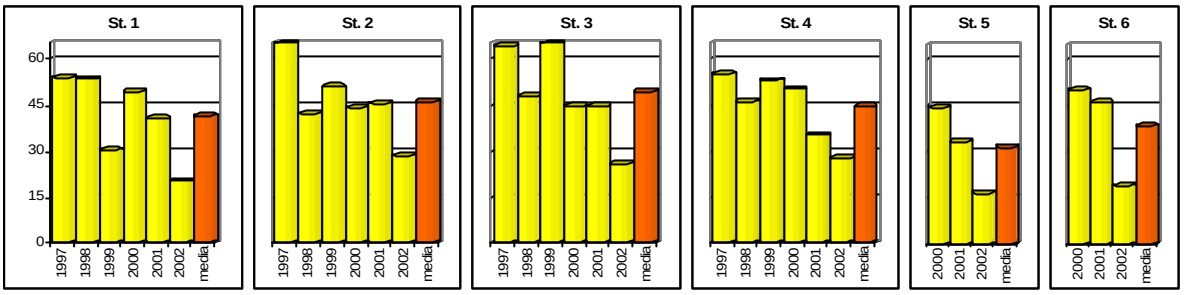
Cr



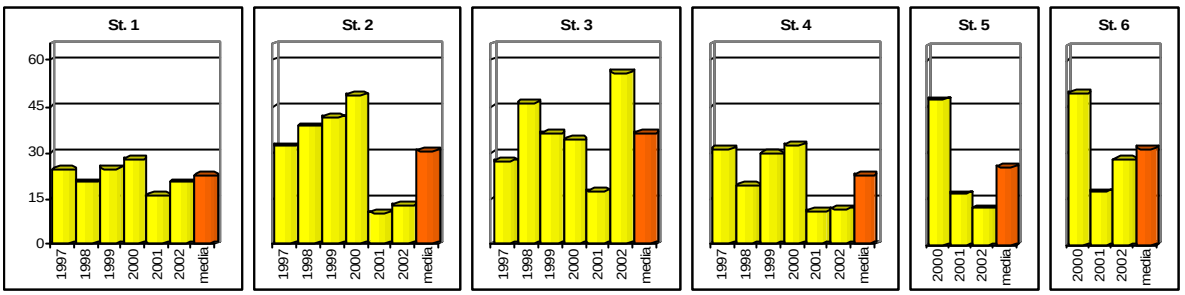
Hg



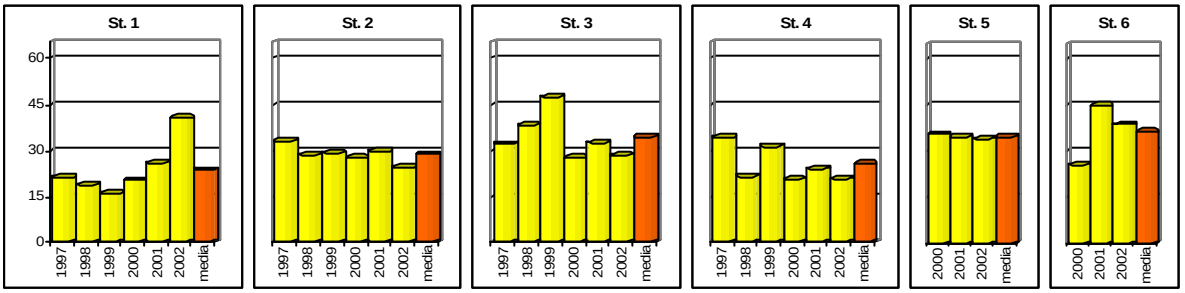
Ni


St. 1
St. 2
St. 3
St. 4
St. 5
St. 6
60
45
30
15
0
1997
1998
1999
2000
2001
2002
media

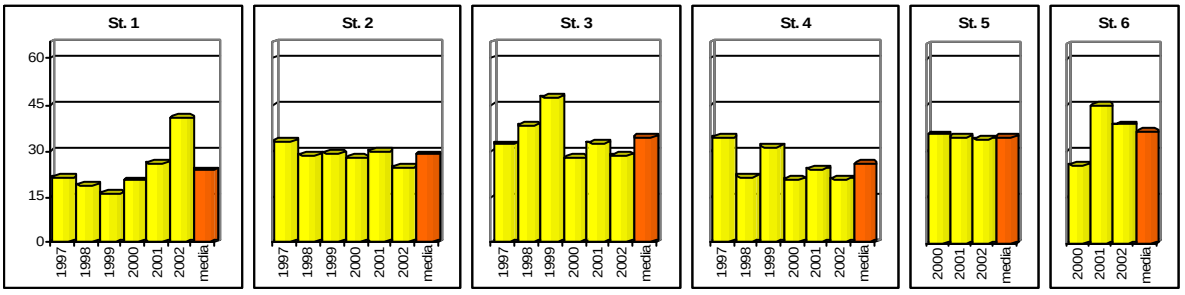
Pb


St. 1
St. 2
St. 3
St. 4
St. 5
St. 6
60
45
30
15
0
1997
1998
1999
2000
2001
2002
media

Cu


St. 1
St. 2
St. 3
St. 4
St. 5
St. 6
60
45
30
15
0
1997
1998
1999
2000
2001
2002
media

Zn


St. 1
St. 2
St. 3
St. 4
St. 5
St. 6
60
45
30
15
0
1997
1998
1999
2000
2001
2002
media

Tutti i valori riscontrati risultano essere al di sotto della soglia definita nell'allegato A della legge 471/99 relativa alla caratterizzazione dei suoli inquinati sia nei siti ad uso verde pubblico, privato e residenziale, che nei siti ad uso commerciale e industriale. In particolare le concentrazioni rivelate risultano inferiori rispetto i limi imposti nell'ordine del 50, 60%.

Se prendiamo in considerazione i valori di riferimento relativi ai suoli italiani, siano essi naturali o urbani (ENEA, 2000; Ministero dell'Ambiente, 2001), più restrittivi rispetto i limiti imposti dalla normativa vigente, è possibile notare come tutti i microinquinanti metallici presi in considerazione nel presente studio siano in linea con tali valori di riferimento (Tab. 8.10).

Appare quindi ragionevole ritenere che, a fronte di alcune isolate eccezioni, la risposta della pressione antropica sul comparto suolo appare in generale limitata.

Tab. 8.10 Valori di riferimento relativi ai suoli italiani in mg/Kg ss (ENEA, 2000).

	Pb	Zn	Ni	Cd	Cu	Cr
limiti di riferimento	21	89	46	0,53	51	100
limiti ritenuti eccessivi	200	250	100	5	100	100

8.4 Muschi

Nel Nord Europa le tecniche di biomonitoraggio vengono utilizzate fin dagli anni sessanta (Rühling e Tyler, 1968), per il loro basso costo e la vasta scala d'impiego. Da allora, molti studiosi hanno iniziato a studiare i muschi in varie applicazioni (Goodman e Roberts, 1971; Rasmussen e Johnsen, 1976; Burton, 1990; Liiv et al., 1994; Steinnes, 1995; Wolterbeek et al., 1995; Markert et al., 1996; Berlekamp et al., 1998, Cenci et al., 1998; Fernàndez et al., 2000; Goodarzi et al., 2001).

Per un corretto uso dei muschi come bioaccumulatori di metalli pesanti, è molto importante standardizzare la tecnica: l'Italia è il primo paese in Europa dove un Ente Nazionale (A.N.P.A., Agenzia Nazionale per la Protezione dell'Ambiente) ha approvato le metodiche per l'utilizzo dei muschi come bioindicatori (Cenci, 1999).

L'utilizzo dei muschi ai fini di valutare il bioaccumulo di metalli pesanti tramite la tecnica dei moss-bags, offre diversi vantaggi rispetto le tradizionali tecniche di biomonitoraggio:

- possibilità di utilizzare la stessa specie in tutte le stazioni che costituiscono la rete di monitoraggio;
- minor errore commesso nella fase di campionamento: in ogni stazione di monitoraggio, infatti, vengono esposti gli stessi quantitativi di muschio e alla stessa altezza dal suolo, inoltre al momento del prelievo i campioni vengono raccolti nella loro totalità, evitando scelte dell'operatore che potrebbero essere scarsamente riproducbili nel tempo;
- Il lavaggio e soprattutto la determinazione della concentrazione dei metalli pesanti nei muschi, prima dell'esposizione (valori di background), permette di conoscere a priori il livello di contaminazione dei campioni e di poter risalire alla quantità bioaccumulata riferita all'unità di tempo.

In questa ricerca la frequenza di esposizione e quindi di campionamento è mensile; è, tuttavia, attualmente in fase di studio la possibilità di aumentare il periodo esposizione fino a 8 settimane al fine di rendere più semplice dal punto di vista operativo l'intero sistema di monitoraggio, senza peraltro diminuirne l'affidabilità. Il periodo di studio e l'acquisizione di dati sperimentali va da ottobre 2001 fino a luglio 2003 (21 mesi).

In tabella 8.12 e 8.13 vengono riportati i valori di concentrazione dei metalli considerati nel muschio (Al, Cd, Cr, Ni, Mn, Zn, Cu, Pb e Hg), prima (valori di background) e dopo l'esposizione rispettivamente. La variazione delle concentrazioni esprime la quantità di metali pesanti bioaccumulati dai muschi durante l'intero periodo di esposizione.

L'incremento percentuale della concentrazione dei metalli bioaccumulati nei tessuti muscinali dipende molto fortemente dalle condizioni ambientali ed in particolare dal microclima che interessa l'area sotto indagine.

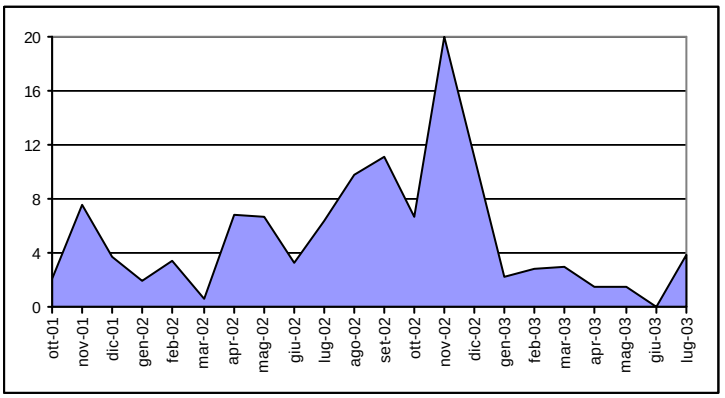
Le variabili che più sono in grado di condizionare il processo di deposizione e accumulo dei metalli nei muschi sono l'intensità e la direzione prevalente del vento, l'umidità relativa, l'intensità della radiazione solare, la conformazione del territorio, la forma e l'orientamento delle valli, la distanza dalla costa, l'intensità e l'abbondanza delle precipitazioni umide. E' quindi facile intuire che le percentuali di bioaccumulo possano essere piuttosto variabili sia nel breve che nel lungo periodo, ma, allo stesso tempo, indicarci l'efficienza dell'intero sistema di biomonitoraggio.

Il fenomeno del dilavamento del muschio ha una significativa influenza sia per il Mn che per altri metalli. Un primo gruppo di elementi Al, Cu, Ni e Pb non sembrano essere seriamente influenzati dai fenomeni di lisciviazione. In condizioni meteorologiche normali l'efficienza di captazione di questi metalli è abbastanza stabile. Per Zn, Cd e Cr la lisciviazione è un processo importante mentre Hg e Mn risultano essere metalli fortemente lisciviabili. La variazione del bioaccumulo percentuale è, per questi due metalli, molto elevata.

Le deposizioni umide rappresentano la principale causa dei fenomeni di lisciviazione degli elementi metallici dai tessuti muscinali, che avvengono in maniera diversa in base all'intensità delle precipitazioni stesse. E' evidente che quando l'acqua piovana passa attraverso il muschio lentamente, il, processo di captazione dei metalli, grazie anche alla alta capacità di ritenzione idrica dei muschi, è molto efficace; al contrario quando le precipitazioni umide attraversano il muschio velocemente, per esempio durante i temporali, peraltro piuttosto frequenti nelle zone vicino al mare, il processo di captazione è ridotto e la lisciviazione molto consistente.

L'andamento mensile dei volumi di precipitazioni per unità di superficie (raccolte tramite deposimetri wet & dry (Fig. 8.11) indica una relazione inversa tra l'ammontare delle precipitazioni e la concentrazione di Mn, Cd, Hg, Zn e in minor misura Cr, bioaccumulati nei muschi. Tale osservazione conferma come i processi di lisciviazione siano significativamente importanti per questi metalli.

Fig. 8.11 Volumi di precipitazioni mensili per unità di superficie (ml/cm²)



Tab. 8.12 Concentrazione di metalli pesanti nei muschi prima dell'esposizione (valori di background) (mg/Kg s.s)

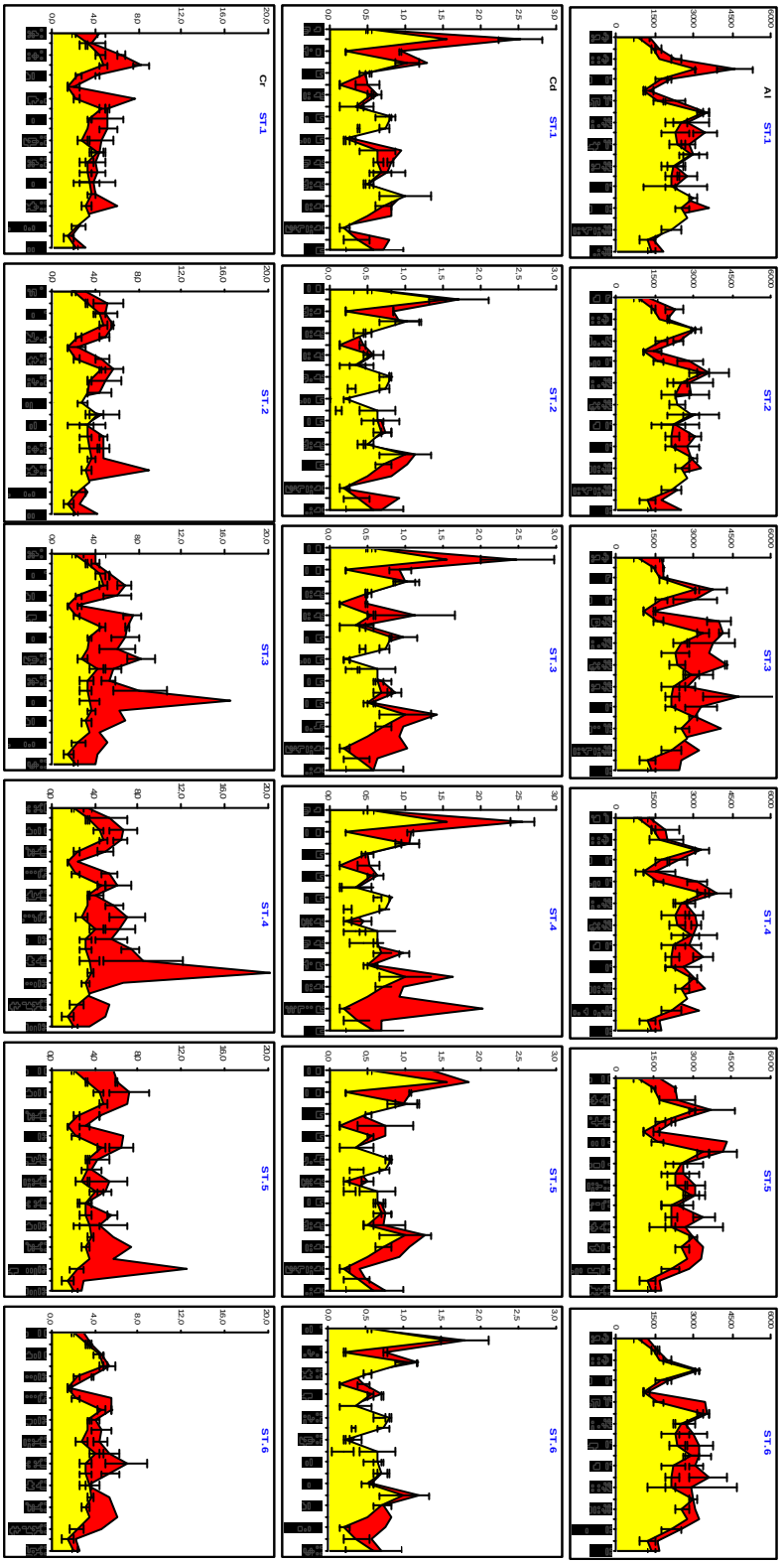
mese	Al	Cd	Cr	Cu	Mn	Ni	Pb	Zn	Hg
ott-01	831	0,53	1,96	14,5	131	3,82	7,6	65	0,13
nov-01	1447	1,57	3,24	15,0	145	6,18	8,1	55	0,18
dic-01	1692	0,22	4,38	25,7	98	7,73	9,9	110	0,14
gen-02	3055	1,03	4,76	20,1	154	6,15	15,0	66	0,21
feb-02	1727	0,52	2,39	18,9	115	5,44	12,1	105	0,22
mar-02	1080	0,15	1,44	10,5	45	2,65	4,1	35	0,11
apr-02	1610	0,56	2,22	27,7	151	5,35	7,1	79	0,25
mag-02	3389	0,36	4,59	18,1	161	7,57	13,7	65	0,12
giu-02	2484	0,81	3,42	15,4	94	4,57	16,9	67	0,12
lug-02	2323	0,73	3,24	13,5	97	3,74	10,0	59	0,10
ago-02	2348	0,23	2,80	25,0	144	3,26	8,4	110	0,11
set-02	2892	0,64	4,14	17,1	138	5,45	7,7	78	0,16
ott-02	2192	0,65	3,16	18,1	107	4,61	11,5	80	0,22
nov-02	2165	0,70	3,16	21,8	92	3,82	6,5	85	0,18
dic-02	2101	0,51	3,47	14,3	107	5,08	8,8	59	0,13
gen-03	2964	1,00	3,60	31,6	111	4,63	13,4	101	0,05
feb-03	2539	0,71	3,12	16,4	104	0,78	7,5	122	0,07
mar-03	2745	0,51	3,44	18,0	100	12,71	3,7	125	0,14
apr-mag-03	2102	0,21	2,40	19,4	75	8,52	7,5	74	0,02
giu-03	1221	0,37	1,47	18,7	71	6,04	9,6	109	0,15
lug-03	1362	0,59	2,15	17,2	68	8,46	7,7	67	0,11
Media	2089	0,61	3,2	18,4	118,6	5,0	9,8	74,5	0,16
Dev. Std.	712	0,35	0,97	4,9	31,4	1,5	3,5	21,2	0,05

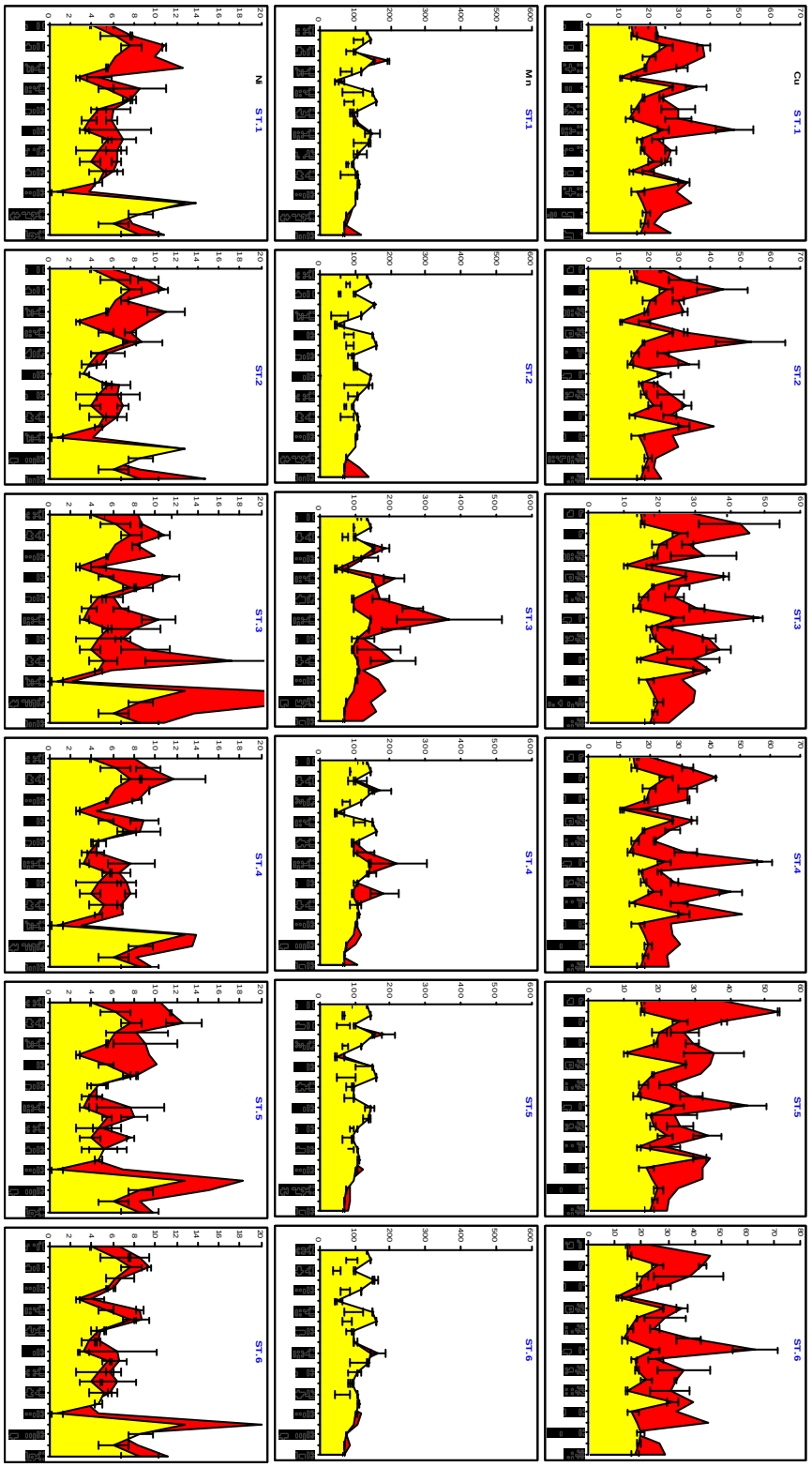
Tab. 8.13Concentrazione di metalli pesanti nei muschi, dopo un mese di esposizione (mg/Kg s.s)

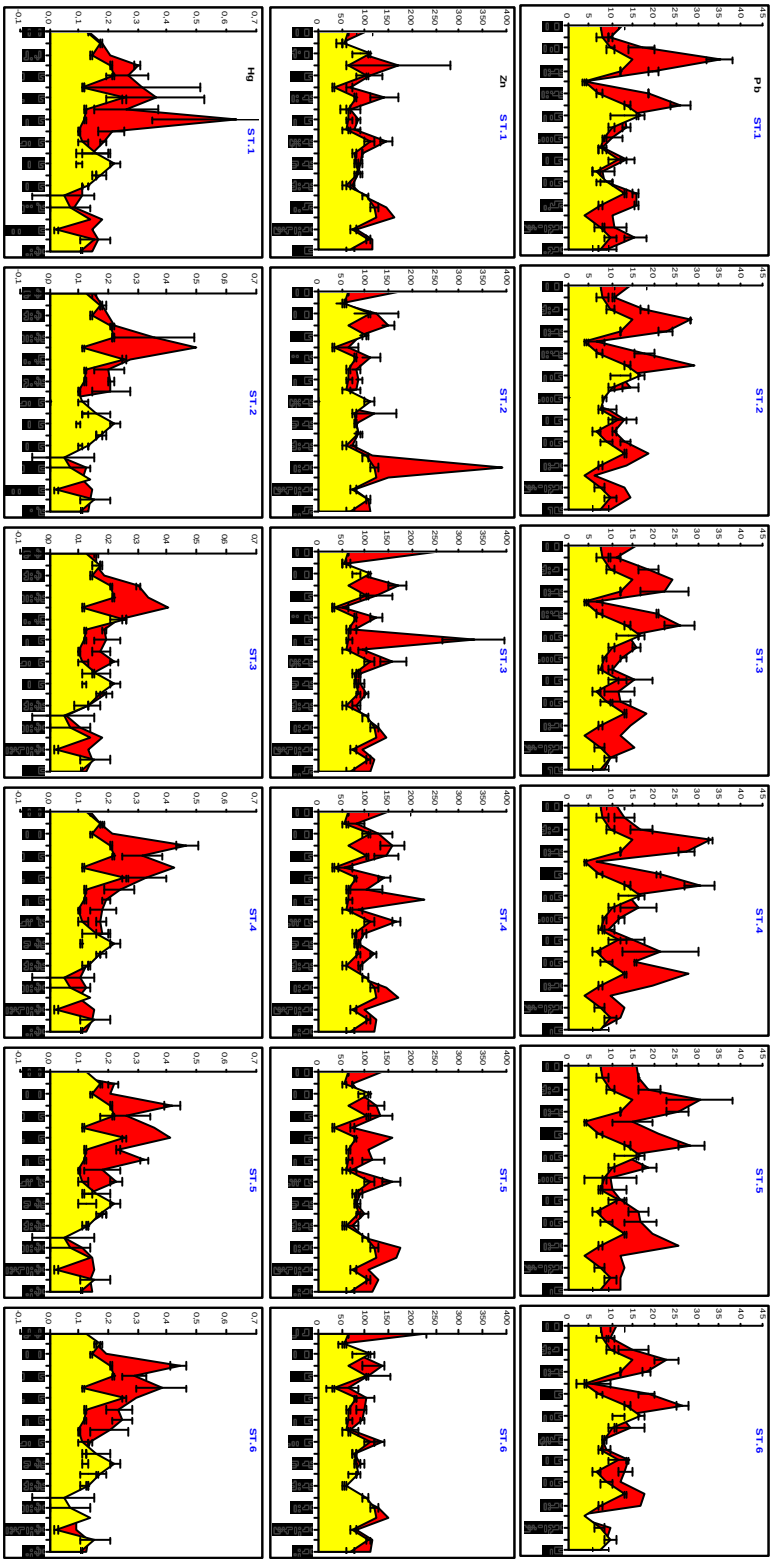
	mese	Al	Cd	Cr	Cu	Mn	Ni	Pb	Zn	Hg
S1	ott-01	1297	0,50	4,5	22,4	133	5,7	12,5	101	0,13
	nov-01	1648	2,52	3,7	22,6	110	7,8	9,7	47	0,18
	dic-01	2316	0,94	6,4	37,9	87	10,8	17,1	89	0,20
	gen-02	4562	1,30	8,3	38,1	193	9,9	35,2	172	0,30
	feb-02	2085	0,47	4,2	30,6	76	12,5	19,7	110	0,26
	mar-02	1308	0,51	2,0	14,8	62	4,6	3,7	67	0,32
	apr-02	2301	0,62	7,8	35,6	94	8,6	18,6	139	0,36
	mag-02	3479	0,41	5,1	23,9	81	7,7	26,0	67	0,26
	giu-02	2722	0,74	5,1	29,5	97	6,1	13,0	88	0,64
	lug-02	3455	0,39	5,2	29,7	104	5,9	13,6	78	0,21
	ago-02	2778	0,29	4,6	48,3	148	6,5	10,4	146	0,18
	set-02	2980	0,95	4,4	22,8	119	6,9	7,8	95	0,15
	ott-02	2277	0,81	4,0	27,2	113	6,4	13,5	92	0,10
	nov-02	2731	0,77	4,3	26,3	78	6,3	8,1	86	0,15
	dic-02	2263	0,51	3,8	19,9	80	6,1	8,3	72	0,11
	gen-03	2608	0,95	3,97	32,5	70	4,48	15,7	95	0,11
	feb-03	3605	0,81	5,96	28,9	109	3,73	15,9	146	0,09
	mar-03	1771	0,82	2,75	34,2	94	13,88	10,4	164	0,18
	apr-mag-03	1999	0,06	2,57	25,0	86	7,21	10,7	81	0,15
	giu-03	1424	0,79	1,84	21,5	75	7,87	15,6	115	0,17
	lug-03	1822	0,72	3,06	27,4	115	10,83	9,1	115	0,14
	Media	2547	0,8	4,9	28,6	105,0	7,4	14,5	96,7	0,24
S2	ott-01	1216	0,57	3,1	23,5	82	5,8	14,5	175	0,15
	nov-01	2238	1,71	5,2	31,4	82	9,3	10,6	48	0,18
	dic-01	1978	0,85	4,9	44,3	54	10,8	17,8	124	0,20
	gen-02	3077	0,94	5,6	29,5	159	7,1	28,2	148	0,22
	feb-02	2402	0,38	4,9	31,8	56	11,0	22,7	92	0,35
	mar-02	1388	0,45	2,2	18,4	60	9,3	6,5	66	0,50
	apr-02	2850	0,59	4,6	32,1	84	7,6	17,6	114	0,28
	mag-02	3602	0,36	5,6	53,5	87	8,8	29,3	80	0,20
	giu-02	2857	0,72	4,9	24,6	88	5,5	12,2	87	0,21
	lug-02	2923	0,30	4,4	32,8	103	4,9	14,4	80	0,21
	ago-02	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	set-02	3001	0,13	4,7	22,1	109	6,5	9,5	119	0,12
	ott-02	2281	0,67	3,1	27,3	95	6,4	13,0	82	0,10
	nov-02	3050	0,75	4,8	32,3	72	6,9	10,6	86	0,17
	dic-02	2732	0,43	4,8	26,9	79	6,3	13,1	75	0,10
	gen-03	2890	1,15	4,76	41,1	88	5,22	18,5	116	0,04
	feb-03	3271	1,03	8,99	27,5	107	4,14	13,6	391	0,12
	mar-03	1720	0,83	2,48	29,5	96	12,73	6,1	150	0,11
	apr-mag-03	2374	0,15	3,31	22,3	76	4,51	12,8	78	0,15
	giu-03	1771	0,92	2,48	21,4	111	8,62	14,7	107	0,14
	lug-03	2552	0,69	4,20	23,8	140	14,71	9,8	109	0,14
	Media	2542	0,6	4,5	30,7	86,4	7,6	15,7	98,2	0,21

S3	ott-01	1747	0,54	3,9	28,7	110	8,4	15,7	256	0,16
	nov-01	1836	2,48	4,0	42,7	96	8,7	11,0	59	0,16
	dic-01	1819	0,94	5,3	45,3	73	10,8	18,6	82	0,19
	gen-02	3750	1,00	6,7	28,2	185	8,2	24,1	170	0,30
	feb-02	3048	0,49	6,1	32,6	129	9,9	22,3	124	0,33
	mar-02	1459	0,49	2,5	17,1	74	4,6	6,4	50	0,40
	apr-02	3995	1,13	7,4	38,8	212	11,4	20,6	124	0,23
	mag-02	4163	0,44	7,0	25,5	161	8,8	25,9	76	0,19
	giu-02	3741	0,99	6,8	24,4	174	6,0	13,8	330	0,19
	lug-02	3604	0,45	6,0	30,8	267	6,8	15,7	93	0,17
	ago-02	4258	0,23	8,2	48,0	366	10,3	12,8	160	0,22
	set-02	3219	0,30	5,6	21,7	215	7,9	10,0	89	0,15
	ott-02	2754	0,70	5,3	33,9	123	6,9	15,5	92	0,12
	nov-02	4735	0,86	8,1	36,9	169	9,0	11,9	103	0,19
	dic-02	3305	0,55	16,5	29,7	208	17,2	12,2	82	0,13
	gen-03	3085	1,44	6,26	34,3	122	5,88	18,0	95	0,06
	feb-03	4074	0,99	6,83	26,4	164	2,09	14,6	130	0,11
	mar-03	2465	0,93	4,44	29,9	185	20,20	12,0	145	0,18
	apr-mag-03	3233	1,02	5,12	29,6	143	23,88	15,2	95	0,14
	giu-03	2503	0,65	4,15	26,4	159	13,69	9,6	120	0,15
	lug-03	2422	0,59	3,91	22,6	120	10,87	8,5	114	0,13
	Media	3162	0,8	6,6	32,3	170,9	9,0	15,8	126,1	0,21
S4	ott-01	1302	0,52	3,4	19,7	114	8,0	11,1	152	0,14
	nov-01	1907	2,55	5,3	32,8	87	9,3	13,3	82	0,18
	dic-01	1936	1,08	6,6	41,7	108	11,6	16,9	126	0,22
	gen-02	3281	1,06	6,4	32,6	171	9,3	33,0	159	0,47
	feb-02	2417	0,51	5,1	32,6	75	8,3	27,4	147	0,31
	mar-02	1499	0,53	2,3	17,0	58	4,4	6,5	58	0,42
	apr-02	3107	0,65	5,3	34,8	112	9,0	20,9	141	0,33
	mag-02	3928	0,37	6,1	27,4	126	8,4	30,4	102	0,24
	giu-02	2679	0,64	4,1	21,7	102	4,4	13,9	223	0,19
	lug-02	3012	0,25	5,7	31,9	131	4,4	16,2	85	0,18
	ago-02	3106	0,44	7,0	57,8	222	7,7	12,4	165	0,18
	set-02	2987	0,34	6,3	23,4	145	6,6	9,5	100	0,18
	ott-02	2817	0,46	5,5	28,2	103	7,3	15,0	87	0,11
	nov-02	3394	1,00	7,3	46,9	185	7,6	21,3	119	0,17
	dic-02	2568	0,57	8,4	29,9	102	6,7	15,5	90	0,12
	gen-03	3036	1,64	20,16	50,5	99	7,00	27,7	91	0,11
	feb-03	3426	0,99	6,70	26,8	104	3,02	19,5	146	0,12
	mar-03	1924	0,92	3,15	27,9	119	13,77	9,7	171	0,10
	apr-mag-03	3253	2,03	5,37	29,8	100	13,50	12,8	97	0,15
	giu-03	1641	0,69	5,06	25,8	62	8,24	12,1	124	0,15
	lug-03	1750	0,69	3,49	26,5	108	9,54	6,8	121	0,13
	Media	2663	0,7	5,7	31,9	122,7	7,5	17,6	122,5	0,23
S5	ott-01	1681	1,35	5,7	37,8	92	10,5	15,9	137	
	nov-01	2302	1,84	6,0	53,7	67	11,4	16,1	73	0,22
	dic-01	2362	1,08	7,1	38,1	80	12,7	18,9	92	0,21
	gen-02	3710	0,97	7,0	27,1	184	8,3	30,5	123	0,42
	feb-02	2238	0,37	4,4	29,5	69	9,1	25,4	133	0,26
	mar-02	1576	0,76	3,1	35,3	69	9,4	14,8	74	0,36
	apr-02	4267	0,75	6,7	34,2	146	10,1	20,7	157	0,41
	mag-02	4165	0,33	6,5	31,5	55	8,0	28,6	107	0,23
	giu-02	2616	0,79	4,2	22,5	88	4,5	13,2	117	0,32
	lug-02	2609	0,37	3,7	28,9	85	4,4	18,9	73	0,18
	ago-02	3103	0,50	5,3	45,1	142	7,6	9,8	156	0,23
	set-02	3081	0,27	4,9	24,1	131	8,0	10,5	90	0,13
	ott-02	2392	0,68	3,2	25,6	89	5,0	12,2	84	0,13
	nov-02	3391	0,76	5,6	33,7	82	7,6	16,3	98	0,19
	dic-02	2727	0,73	4,5	21,6	80	5,1	16,9	73	0,12
	gen-03	2968	1,27	5,76	34,6	87	4,28	19,5	99	0,05
	feb-03	3362	1,05	7,34	32,3	120	6,85	25,5	176	0,11
	mar-03	3278	0,92	5,67	32,2	83	18,22	12,4	166	0,14
	apr-mag-03	2805	0,41	12,47	25,1	84	15,00	13,1	105	0,15
	giu-03	1674	0,49	2,97	22,6	84	8,58	12,3	127	0,14
	lug-03	1737	0,75	2,88	22,2	79	9,69	12,3	116	0,14
	Media	2815	0,8	5,2	32,6	97,4	8,1	17,9	105,9	0,24
S6	ott-01	1223	0,47	3,0	22,5	86	6,6	11,4	225	
	nov-01	1622	1,80	3,6	46,0	89	8,4	9,9	47	0,16
	dic-01	1982	0,75	4,7	43,1	51	9,3	15,1	80	0,19
	gen-02	3205	1,16	5,4	37,7	161	6,7	22,9	136	0,44
	feb-02	2059	0,32	3,8	28,5	74	6,1	18,1	107	0,29
	mar-02	1174	0,46	1,7	14,3	54	4,0	6,0	65	0,38
	apr-02	3458	0,71	5,6	35,2	97	8,5	18,4	104	0,29
	mag-02	3499	0,26	5,5	28,5	79	8,6	26,6	97	0,23
	giu-02	2644	0,67	4,2	24,7	83	4,8	11,9	94	0,24
	lug-02	2989	0,33	4,6	37,6	99	4,6	14,2	67	0,21
	ago-02	3231	0,33	4,5	62,9	166	6,4	8,3	136	0,14
	set-02	3178	0,19	5,3	25,2	108	6,5	8,8	78	0,13
	ott-02	3089	0,59	6,9	35,6	98	5,7	13,9	91	0,12
	nov-02	3563	0,71	5,4	32,7	83	6,5	13,3	74	0,13
	dic-02	2920	0,58	3,4	30,7	62	5,6	12,3	63	0,11
	gen-03	2975	1,20	5,30	39,3	66	3,60	17,8	86	0,00
	feb-03	3093	0,73	5,69	33,2	119	4,59	16,8	131	0,05
	mar-03	3249	0,83	6,04	45,4	106	19,97	1,1	149	0,09
	apr-mag-03	2465	0,76	4,59	15,7	76	6,45	9,6	80	0,09
	giu-03	1566	0,56	2,28	26,5	83	8,39	8,9	116	0,13
	lug-03	1691	0,70	2,62	28,6	70	11,14	7,3	112	0,13
	Media	2656	0,6	4,5	33,7	92,7	6,6	14,1	97,6	0,22

Fig. 8.12 Concentrazione dei metalli pesanti nei muscoli prima ( ) e dopo ( ) l'esposizione (mg/kg s.s.)




Cu
Mn
Ni
ST.1
ST.2
ST.3
ST.4
ST.5
ST.6



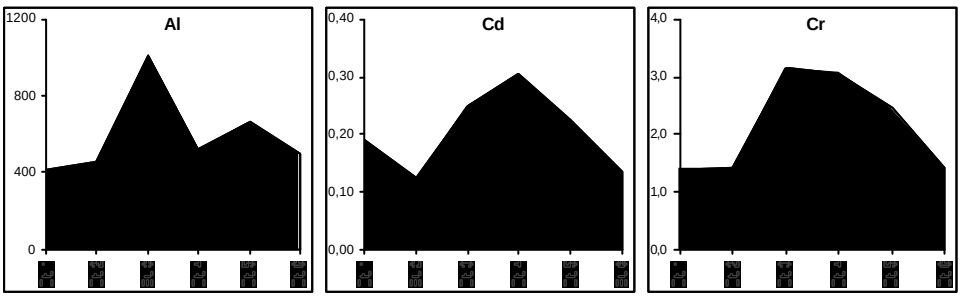
Il bioaccumulo dei metalli nei muschi è stato calcolato come differenza tra i valori di contaminazione iniziale (concentrazione dei metalli prima dell'esposizione) e la

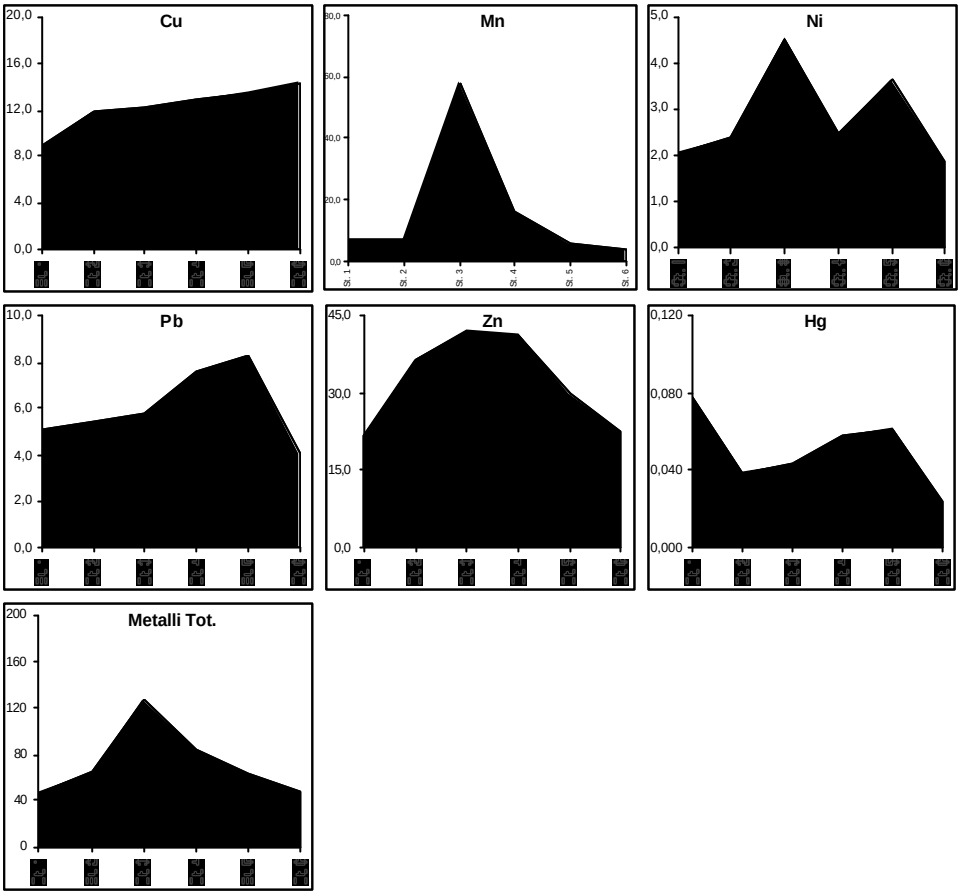
concentrazione degli stessi dopo un periodo di esposizione pari ad una mensilità. Le variazioni, in alcuni casi, non sono state particolarmente elevate, così si è reso necessario controllare dove esse fossero significative, o se i possibili errori di misura fossero elevati quanto le differenze stesse. E' noto, infatti, che il campionamento, il trattamento e l'analisi di bioindicatori può portare ad errori più alti del 200% (Bargagli, 1999). Per questo motivo in ogni stazione di campionamento sono stati esposti tre moss-bags ; le concentrazioni determinate sono, quindi, il risultato della media di tre misure a cui è associato un intervallo di confidenza che esprime il campo di variazione dell'errore (vedi Fig. 8.12). In generale è possibile osservare che gli incrementi della concentrazione dei metalli nei muschi in seguito all'esposizione rimangano significativi (soprattutto per la stazione 3), tuttavia relativamente ad alcuni metalli, in alcune mensilità, l'errore associato alla misura, risulta elevato quanto le differenze stesse.

Analizzando il bioaccumulo medio determinato nelle diverse stazioni di monitoraggio (Fig. 8.13) si possono mettere in rilievo alcune interessanti osservazioni:

- La stazione n. 3, considerata essere uno dei siti interessato da ricadute maggiori (secondo l'elaborazione del modello diffusionale US-EPA-ISC3), pare, realmente interessata da una deposizione mediamente superiore a quella registrata nelle altre stazioni e lo rimane anche dopo i calcoli aggiuntivi effettuati nel 2003. Vanno, tuttavia, segnalate diverse eccezioni a tale osservazione sperimentale che riguardano Cd, Pb, Hg e Cu (anche se relativamente a quest'ultimo elemento le differenze tra le diverse stazioni sembrano davvero ridotte);

Fig. 8.13 Bioaccumulo medio nelle diverse stazioni di monitoraggio, calcolato come differenza tra la concentrazione dei metalli determinati prima e dopo l'esposizione mensile (mg/Kg s.s.). Nel grafico "Metalli Tot." è riportato la sommatoria di tutti i metalli bioaccumulati fatta eccezione per l'alluminio.



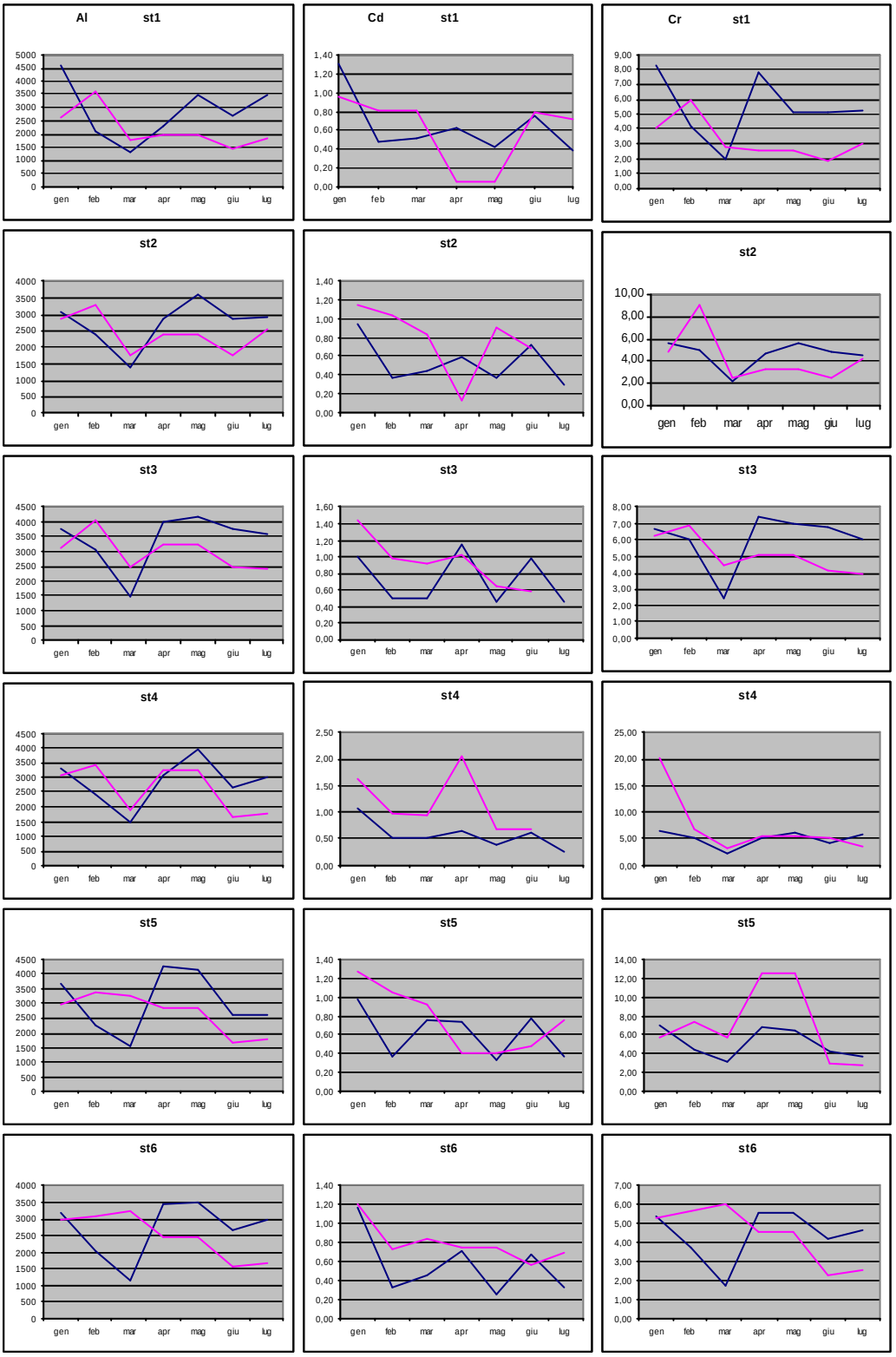


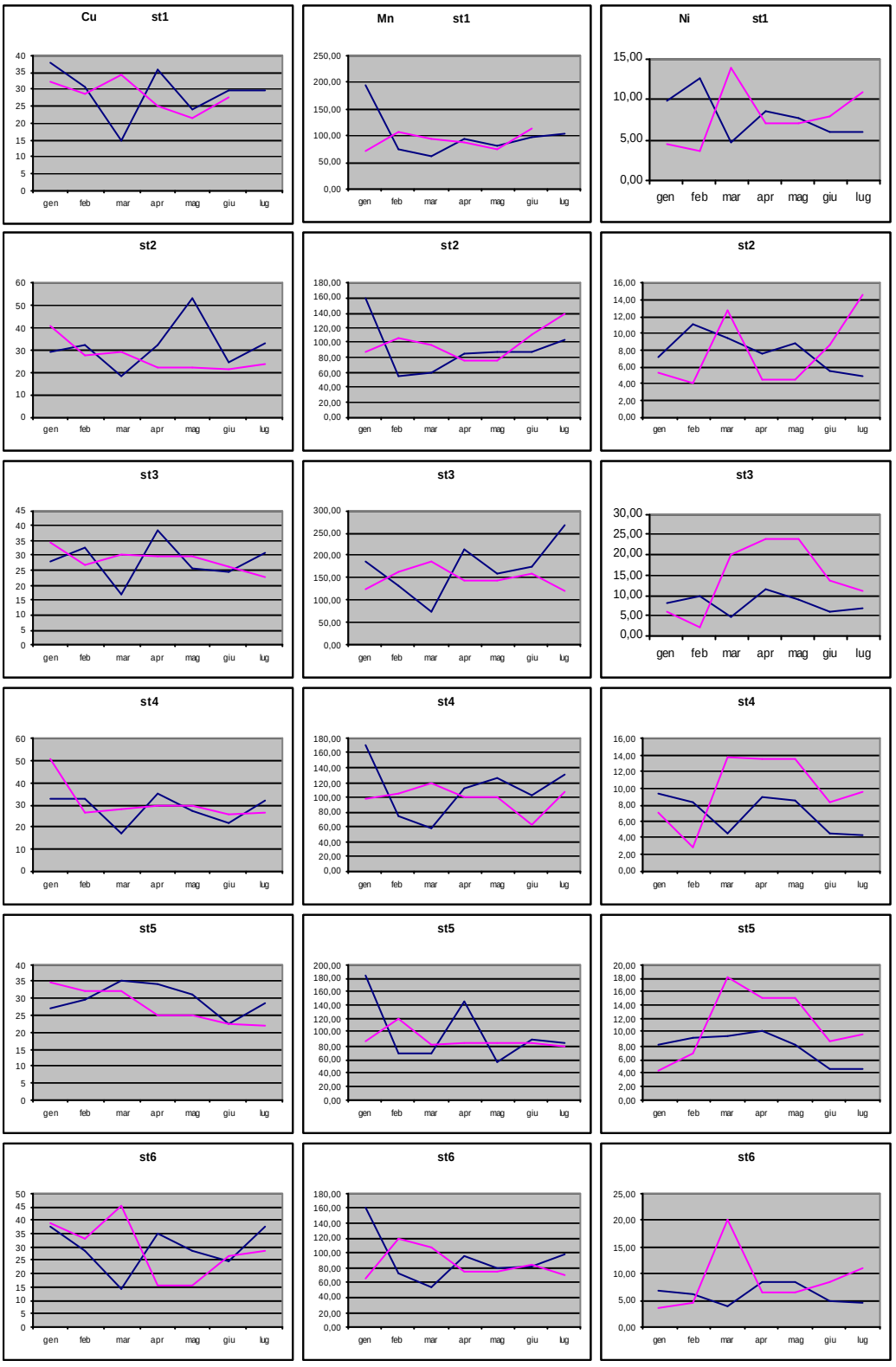
- In generale è possibile notare che le ricadute maggiori avvengono ancora,in prossimità delle stazioni n. 3 e n. 4 (direzione NW), mentre per le stazioni n. 1 e n. 2 (direzione NE), la deposizione di elementi metallici è comunque più limitata;
- Cd e Pb continuano a seguire un percorso analogo nell'atmosfera, mostrando deposizioni maggiori nella stazione n. 5; Mentre il Hg sembra discostarsi piano piano da questa tendenza rispetto al 2002.
- Nella stazione 6, collocata in posizione sufficientemente lontana dall'impianto (tale da potersi ritenere non influenzata), la deposizione sembra essere molto diversificata per i diversi metalli considerati e nel caso del Cu, maggiore, rispetto a quella riscontrata in tutti gli altri siti.

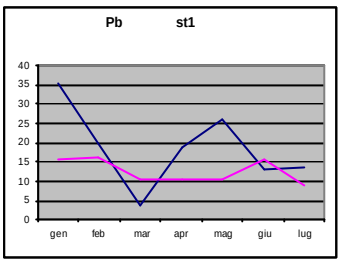
8.4.1 Confronto dei tassi di bioaccumulo dei metalli pesanti.

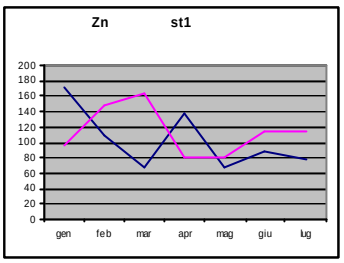
I dati raccolti nei primi sette mesi del (2003), ci permettono di fare un raffronto tra il bioaccumulo dei metalli pesanti nei muschi, verificatosi nei primi sette mesi del 2002 e quello verificatosi nello stesso periodo del 2003.
Questo può servirci per mettere in evidenza come l'andamento meteo-climatico incida su questo tipo di accumulo e come si sia modificato nel tempo; sia in quantità che andamento spaziale. Infatti i raffronti sono stati attuati per tutti i metalli considerati e per tutte le sei stazioni di monitoraggio presenti.
Come si può notare dalla Fig. 8.14 per metalli come Al, Mn e Zn notiamo un andamento simile per tutte le stazioni e più precisamente si verifica un aumento di concentrazioni per i primi tre mesi del 2003, un'inversione di tendenza ad aprile ed una diminuzione dei valori di bioaccumulo per i restanti mesi rispetto al 2002. Il Cd , invece, rispecchia un andamento diverso per ogni stazione considerata. Subisce una caduta di concentrazione in aprile per le st.1 e 2, avendo contemporaneamente un picco nello stesso mese per la st.4. Per le st.3 e 6 si ha un andamento abbastanza costante nei mesi ; che però riflette un aumento di concentrazione per l'anno 2003 rispetto al 2002. Per il Cr, si nota un andamento del tutto simile a quello dell'Al per le st.1,2,3 e 6. Per la st.5 ho un forte accumulo nei mesi di aprile e maggio; mentre per la st.4 ho alte concentrazioni a gennaio 2003 che poi diminuiscono e si portano a valori bassi sia per il 2002 che per il 2003. Il Cu, in maniera analoga al Cd, presenta valori molto diversi da stazione a stazione e negli anni. Si nota completa diminuzione (nel 2003) solo per la st.5 ,per i mesi da febbraio in poi. Il Ni , ci dà un andamento differente per le st.1,2 e 6 ; dove ritroviamo un accumulo minore nei mesi di gennaio e febbraio 2003; un aumento nel mese di marzo; ancora una diminuzione in aprile maggio ed in fine un brusco aumento nei mesi di giugno e luglio. Per le st. 3,4 e 5 si riscontra un andamento analogo, che vede una diminuzione per i mesi di gennaio e febbraio 2003 e poi un aumento per i restanti mesi considerati con picchi di accumulo in marzo e maggio.
Infine per l Pb e Hg i valori di bioaccumulo relativi al 2003 sono inferiori rispetto a quelli del 2002 per tutte le stazioni e per tutti i mesi considerati.
Da questa analisi , si può capire , ancora una volta quanto il bioaccumulo, dipenda fortemente dalle condizioni di microclima dell' area considerata e dalla quantità e tipologia di precipitazioni presenti in ogni mensilità. A questo proposito è importante sottolineare come la quantità di precipitazioni sia stata maggiore (Fig. 8.8) nei primi sette mesi del 2002 rispetto allo stesso periodo del 2003; e quindi che si sarà verificata una maggior lisciviazione dei metalli fortemente lisciviabili (Hg e Mn) o per cui la lisciviazione è importante (Zn, Cd e Cr). Questo si riflette in una diminuzione della loro concentrazione nei muschi per l'anno 2002 rispetto al 2003. E' importante sottolineare come l'accumulo del Hg sia diminuito, nonostante questo, nel periodo considerato per il 2003.

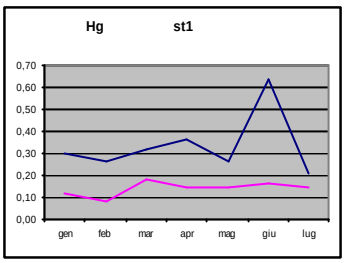
Fig 8.14 Confronto bioaccumulo metalli nei muschi gennaio-luglio 2002 ___ 2003___

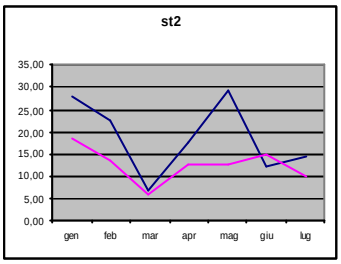


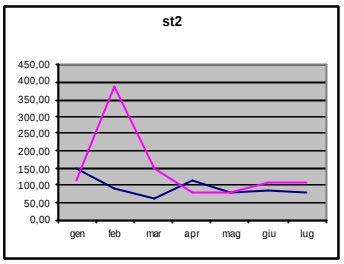

Cu st1
Mn st1
Ni st1
st2
st2
st2
st3
st3
st3
st4
st4
st4
st5
st5
st5
st6
st6
st6
gen feb mar apr mag giu lug

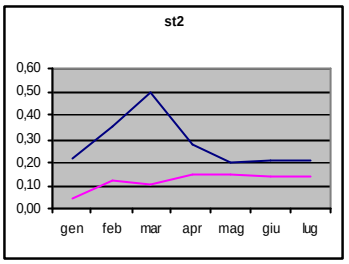

Pb st1
40
35
30
25
20
15
10
5
0
gen feb mar apr mag giu lug

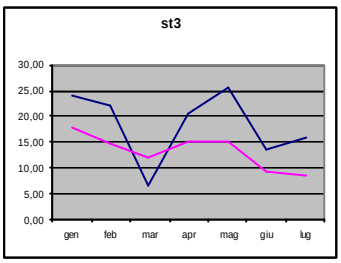

Zn st1
200
180
160
140
120
100
80
60
40
20
0
gen feb mar apr mag giu lug

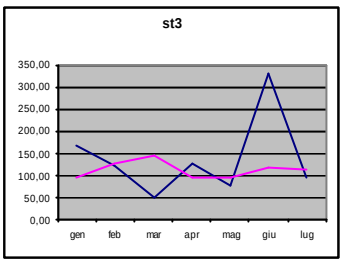

Hg st1
0,70
0,60
0,50
0,40
0,30
0,20
0,10
0,00
gen feb mar apr mag giu lug

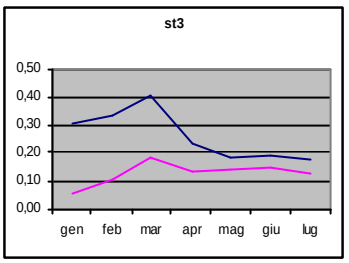

st2
35,00
30,00
25,00
20,00
15,00
10,00
5,00
0,00
gen feb mar apr mag giu lug

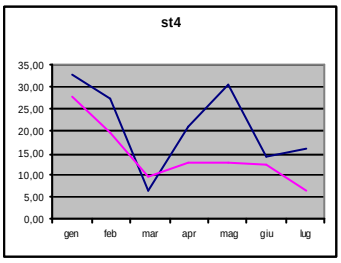

st2
450,00
400,00
350,00
300,00
250,00
200,00
150,00
100,00
50,00
0,00
gen feb mar apr mag giu lug

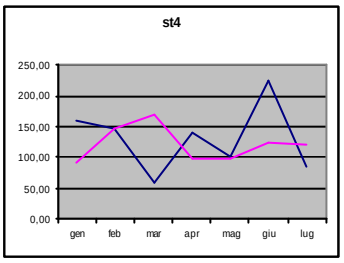

st2
0,60
0,50
0,40
0,30
0,20
0,10
0,00
gen feb mar apr mag giu lug

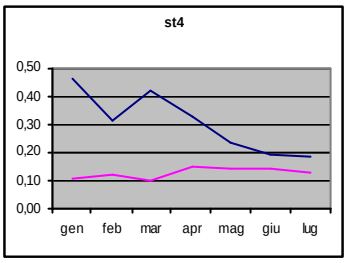

st3
30,00
25,00
20,00
15,00
10,00
5,00
0,00
gen feb mar apr mag giu lug

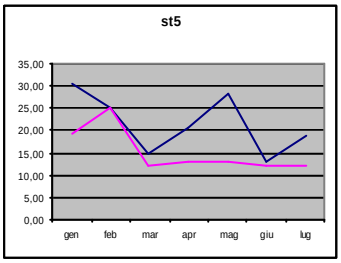

st3
350,00
300,00
250,00
200,00
150,00
100,00
50,00
0,00
gen feb mar apr mag giu lug

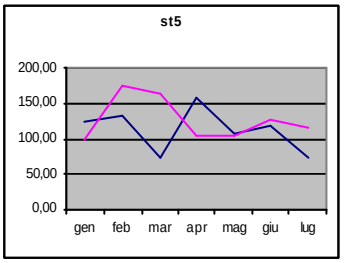

st3
0,50
0,40
0,30
0,20
0,10
0,00
gen feb mar apr mag giu lug

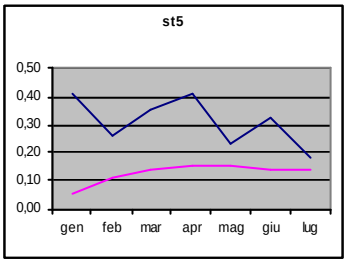

st4
35,00
30,00
25,00
20,00
15,00
10,00
5,00
0,00
gen feb mar apr mag giu lug

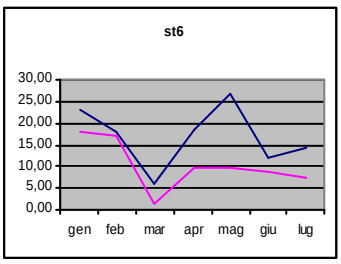

st4
250,00
200,00
150,00
100,00
50,00
0,00
gen feb mar apr mag giu lug

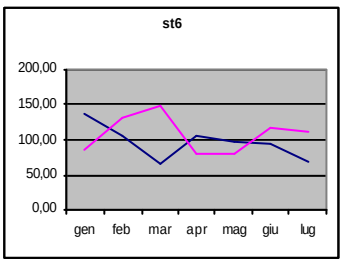

st4
0,50
0,40
0,30
0,20
0,10
0,00
gen feb mar apr mag giu lug

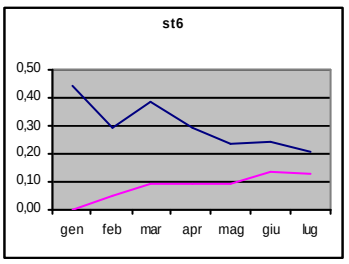

st5
35,00
30,00
25,00
20,00
15,00
10,00
5,00
0,00
gen feb mar apr mag giu lug


st5
200,00
150,00
100,00
50,00
0,00
gen feb mar apr mag giu lug


st5
0,50
0,40
0,30
0,20
0,10
0,00
gen feb mar apr mag giu lug


st6
30,00
25,00
20,00
15,00
10,00
5,00
0,00
gen feb mar apr mag giu lug


st6
200,00
150,00
100,00
50,00
0,00
gen feb mar apr mag giu lug


st6
0,50
0,40
0,30
0,20
0,10
0,00
gen feb mar apr mag giu lug

9

Conclusioni

Definire il quadro della situazione ambientale di un territorio, evidenziando anche le emergenze e le criticità ambientali, sulle quali concentrare eventuali interventi di risanamento e prevenzione, richiede una serie di conoscenze tecnico-scientifiche completa ed aggiornata, non connessa esclusivamente alle singole matrici ambientali, ma che tenga conto delle complesse interazioni esistenti tra loro e le sorgenti puntiformi di contaminazione.

Il presente lavoro propone i risultati dell'avanzamento dello studio iniziato nel 1998 per la caratterizzazione e la "Valutazione dell'impatto ambientale di un inceneritore, finalizzato all'applicazione di un Sistema Integrato di Monitoraggio Ambientale (SIMA), all'impianto di incenerimento di Rifiuti Solidi Urbani di Coriano (RN).

E' stato definito un percorso di grande rilievo che parte dalla caratterizzazione della fonte di contaminazione e segue il destino degli inquinanti emessi nell'ambiente, in modo da valutarne l'impatto a seguito dell'analisi di matrici ambientali e della ricerca di correlazioni e confronti che siano in grado di individuare una relazione di causa-effetto tra l'emissione degli indicatori ambientali scelti (metalli pesanti) e la loro presenza riscontrata nell'ambiente. Con i dati reperiti nel periodo gennaio-luglio 2003, sono stati effettuati dei confronti di deposizione e di bioaccumulo, con gli stessi periodi degli anni precedenti, al fine di valutare le eventuali variazioni temporali e spaziali di emissione e quindi di ricaduta al suolo degli inquinanti oggetto di studio.

Come Indicatori Ambientali sono stati presi in considerazione i metalli pesanti, poiché non subiscono processi di degradazione nell'ambiente, sono facilmente determinabili dal punto di vista analitico ed, essendo caratteristici degli effluenti gassosi di inceneritori, possono essere considerati traccianti di contaminazione tipici del processo di incenerimento. Parallelamente si è cercato di approfondire lo studio di composti organici quali, gli idrocarburi policiclici aromatici, allo scopo di introdurre, altre sostanze significative d'inquinamento ambientale, all'interno del sistema di monitoraggio, come ulteriori indicatori d'impatto. Si sono fatte prove di drogaggio e di recupero dei suddetti elementi. Le procedure analitiche utilizzate hanno avuto come riferimento procedure ufficiali nazionali ed

internazionali, o procedure messe a punto in ricerche dedicate, condotte dal Dipartimento di Chimica Industriale e dei Materiali, dall'ENEA e dall'ARPA.

I risultati ottenuti possono essere così sintetizzati:

- L'analisi dei flussi di deposizione mensili medi, relativi all'anno 2003 denota un leggero aumento rispetto al 2002 per metalli quali Cd (in st.3 e st.6) e Cu e Hg (in st.6). Per tutti gli altri metalli in tutte e tre le stazioni, si evidenzia una sensibile diminuzione rispetto all'anno precedente. Analizzando le variazioni temporali nell'arco del quadriennio 2000- (06) 2003 si registra, per tutti i metalli e in tutte le stazioni di monitoraggio, un decremento nel flusso di deposizione mensile medio. Viene inoltre confermata la tendenza di una ricaduta media minore per il sito 1 (500 m, direzione N-E rispetto all'impianto) e massima per il sito 3 (500 m, direzione N-W rispetto all'impianto). Il sito 6 (5 Km, direzione S-E dall'impianto), ritenuto non influenzato dall'impianto, continua ad essere interessato da una ricaduta di inquinanti minore rispetto alla stazione 3, ma in diversi casi maggiore rispetto alla stazione 1. Dal confronto dei flussi di deposizione effettuati dal primo semestre 2002 allo stesso periodo del 2003 , per la stazione 3, si può vedere come alcuni metalli, quali Pb, Al e Mn sono diminuiti, per ogni mese considerato. Per altri elementi come Cd, Ni, Cu, Cr e Zn si è verificato un aumento di concentrazione nei mesi primaverili ed estivi (soprattutto aprile e maggio). Possiamo imputare questa variazione al fatto che i mesi di aprile, maggio e giugno 2003, sono stati caratterizzati da assenza o quasi di fenomeni di precipitazione, che inevitabilmente hanno favorito la deposizione di quei metalli (Cu, Ni, Zn) che si trovano maggiormente nella deposizione secca. Per quanto riguarda il Hg, al contrario ha registrato un aumento nei mesi invernali (gennaio, febbraio 2003) ed una diminuzione d'estate.

- Dall' analisi del bioaccumulo dei metalli pesanti in campioni di briofite, in generale, è possibile osservare che gli incrementi della concentrazione dei metalli nei muschi, in seguito all'esposizione, rimangono significativi (soprattutto per la stazione 3 e 4); tuttavia relativamente ad alcuni metalli, in alcune mensilità, l'errore associato alla misura, risulta ancora elevato quanto le differenze stesse, dei valori di bioaccumulo prima e dopo l'esposizione. Dal confronto dei tassi di bioaccumulo si evince, ancora una volta, quanto quest'ultimo, dipenda fortemente dalle condizioni di microclima dell' area considerata e dalla quantità e tipologia di precipitazioni presenti in ogni mensilità. A questo proposito è importante sottolineare come la quantità di precipitazioni sia stata maggiore nei primi sette mesi del 2002 rispetto allo stesso periodo del 2003; cosa che ha comportato una maggior lisciviazione dei metalli fortemente lisciviabili (come Hg e Mn) o per cui la lisciviazione è importante (come Zn, Cd e Cr). E' significativo,

infine, evidenziare che l'accumulo del Hg è diminuito, nel periodo considerato per il 2003.

- Per quanto riguarda l'analisi degli IPA nei muschi, la variabilità dei risultati ottenuti risulta essere ancora troppo elevata per poter validare il metodo di analisi e i risultati stessi. Sicuramente sarà necessario portare delle modificazioni nella metodologia di purificazione e di estrazione, individuando ed eliminando in maniera definitiva le sostanze interferenti presenti. Una volta ottenuti, risultati costanti e riproducibilità del metodo, si potrà procedere con l'analisi dei campioni reali ed integrare questo tipo di monitoraggio a quello già esistente per i metalli pesanti.

Concludendo è possibile affermare che lo studio integrato, oltre che uno strumento fondamentale del sistema di gestione, appare un approccio metodologico in grado di valutare eventuali fenomeni di arricchimento nel tempo, di permettere il confronto con i valori di concentrazione limite accettabili nelle diverse matrici ed, in fine, di valutare la qualità ambientale di aree a rischio.
Per quanto concerne la nostra area di studio, possiamo confermare che il sito 3 continua ad essere quello a maggior ricaduta rispetto agli altri siti considerati; e la responsabilità di questo, può essere attribuita all'impianto d'incenerimento, visto che tale stazione è l'unica ad essere lontana da possibili fonti secondarie di contaminazione (quali la zona industriale, il centro urbano e le vie di comunicazione) .
Il fatto di allargare l'analisi ad altri paramentri , come per esempio gli Ipa , può permettere di arrivare ad altre importanti conclusioni, per l'analisi delle sostanze inquinanti, il loro destino nell'ambiente e la salvaguardia delle aree interessate dalla loro ricaduta . A tale proposito si possono suggerire ulteriori sostanze da introdurre come indicatori d'impatto nel sistema integrato di monitoraggio ambientale; e questi possono essere metalli pesanti quali: Arsenico, Cobalto e Vanadio, che in base a studi di LCA, sono risultati essere metalli a potenziale tossico molto elevato (J. Luzi : "Caso studio di un LCA applicato all'inceneritore di Coriano").

10

Bibliografia

Alloway B. J., Ayres D. C., *Chemical Principles of Environmental pollution,* Blackie Academic & Professional London (1997)

Anderberg M.R.; *"Cluster Analysis for Applications"* Academic Press, New York, 1973

ANPA, ONR, *Rapporto Rifiuti 2001,* Roma, giugno 2001

ANPA, *Secondo rapporto sui rifiuti urbani e sugli imballaggi e sui rifiuti di imballaggio, Roma 1999*

ANPA, Atti del Workshop *Biomonitoraggio della qualità dell'aria sul territorio nazionale,* a cura di Claudio Piccini e Silvana Salvati, Roma, Archivio Centrale dello Stato, 26-27 novembre 1998, Serie Atti 2/1999

Autorizzazione del Ministero dell'Industria del commercio e dell'Artigianato n. 006 del 3 febbraio 1998

Azzurro P., *Life Cycle Assessment (LCA) applicata al sistema incenerimento, caso studio dell'inceneritore di Bologna,* Tesi di laurea AA 1999-2000

Badino V., Baldo G. L., *LCA istruzioni per l'uso,* Progetto Leonardo, 1998

Bargagli R., *'Piante vascolari come bioaccumulatori di metalli in traccia: stato dell'arte Italiano*', ANPA, Atti del Workshop, 1998 55,56

Bartoli M., *Sistema integrato di monitoraggio ambientale l'applicazione all'inceneritore di Coriano-Rimini,* Tesi di laurea AA 1999-2000

Berg T., Pedersen U., Steinnes E., *Environmental indicators for long-range atmospheric transported heavy metals based on national moss surveys,* Environ. Monit. Asses. 43 (1996) 11-17

Berlekamp J., Herpin U., Matthies M., Lieth H., Mrakert B., Weckert V., Friese K., Wolterbeek B., Verburg T., Zinner H. J., Siewers U., *Geographic classification of heavy metal concentration in mosses and steram sediments in the Federal Republic of Germany,* Water, Air and Soil pollution 101 (1998) 177-195

Bertacchini M., *Sistema integrato di monitoraggio ambientale applicato ad un inceneritore di rifiuti solidi urbani: Confronto tra monitoraggio chimico e biomonitoraggio,* Tesi di laurea AA 2001-2002

Bettinelli M.; Baroni U.; Pastirelli N.; *"Determination of As, Cd, Pb, Sb, Se, Tl in coal fly Ash using the established temperature platform furnace and Zeeman-effect background correction"* Journal of analytical atomic spectroscopy, Oct. 1998, Vol. 3 pag. 1005-1011.

Blum W.E.H. *La pollution des sals par métaux lourds*, Document d'information-6° Conférence Ministérielle Européenne sur l'environnement, Bruxelles, 11-12 octobre 1990

Borghi E., *La presenza dei metalli pesanti nelle deposizioni secche ed umide. Calcolo dei flussi di deposizione, dei carichi critici e delle eccedenze,* Tesi di laurea Facoltà di Chimica Industriale, AA 1999-00

Bourd C., *Environmental chemistry,* W. H. Freeman and Company N. Y. (1995), cap. 9, *Heavy Metals and the chemistry of soil*

Brown D. H., Brumelis G. *'A biomonitoring method using the cellular distribution of metals in moss'*, The science of the Total Environment, 187 (1996) 153-161

Burton M. G. S., *Terrestrial and aquatic bryophytes as monitors of environmental contaminants in urban and industrial habitats,* Bot. J. Linnean Soc. 104 (1990) 267-280

Cappellaro F., *Report sull'LCA,* ENEA 2001

Casalicchio G., *I microelementi nell'ecosistema terrestre. Micronutrienti, microutili e microtossici nel suolo, nei vegetali, negli animali e nell'uomo,* Pitagora Editrice, Bologna, vol. 1

Castellani, Sassi, Trevssoi, Vicini, Enea RT/Amb/93/01

Castello M., *Monitoring of airborne metal pollution by moss bags: a methodological study*. Studia Geobotanica, 15: (1996), 91-103

Cenci R. M., '*I muschi acquatici utilizzati come indicatori e accumulatori di metalli: limiti e vantaggi*', Bollettino della Società Italiana della Scienza del Suolo, 50 (2001) 633-639

Cenci R. M., Palmieri F., Facchetti S., Mousty F., Panzeri V., *Le deposizioni atmosferiche in una microarea, valutate utilizzando suoli e muschi,* Biologi Italiani 28 (1998) 20-36

Cerburnis D., Valiulis D. *Investigation of metal uptake efficiency from precipitation moss'*, The Science of the Total Environment, 226 (1999) 247-253

DIIAR (1996), *Rassegna di dati del Dipartimento di Ingegneria Idraulica, Ambientale e del Rilevamento.* Politecnico di Milano

D. Lgs n. 372 del 4ì agosto 1999, *Attuazione della Diretttiva 96/61/CE relativa alla prevenzione e riduzione integrate dell'inquinamento*

D. M. n. 503 del 19 novembre 1997, *Regolamento recante norme per l'attuazione delle Direttive 89/369/CEE e 89/429/CEE concernenti la prevenzione dell'inquinamento atmosferico provocato dagli impianti di incenerimento dei rifiuti urbani e la disciplina delle emissioni e delle condizioni di combustione degli impianti di incenerimento di rifiuti urbani, di rifiuti speciali non pericolosi, nonché di taluni rifiuti sanitari*

D.M. n. 22 del 5 febbraio 1997 (Decreto Ronchi), *Attuazione di tre Direttiva Europee: n. 91/156,e n. 91/689 sui rifiuti, n. 94/62 sugli imballaggi*

Delibera della Giunta Provinciale di Rimini n. 255 del 4 ottobre 1995, *Autorizzazione alle emissioni in atmosfera*

Direttiva Europea 2000/76/CE del Parlamento Europeo e del Consiglio del 4 dicembre 2000 sull'incenerimento dei rifiuti

Direttiva Europea 91/156/CEE del Consiglio del 18 marzo 1991 sui rifiuti

Direttiva Europea 91/689/CEE del Consiglio del 12 dicembre 1991 sui rifiuti pericolosi

Direttiva Europea 94/62/CE del Parlamento Europeo e del Consiglio del 20 dicembre 1994 sugli imballaggi e sui rifiuti di imballaggio

Direttiva Europea 96/61/CE del Consiglio del 24 settembre 1996 sulla prevenzione e riduzione integrate dell'inquinamento

EC, *Economic evaluation of the draft incineration directive,* Report of European Commission DGXI, 1996

EEA-UNEP, 2000, *Down to earth: soil degradation and sustainable development in Europe.* Pubblicato da EEA-Environmental issue series N°16

Fabris L., *Statistica multivariata, analisi esplorativa dei dati, McGrow-Hill, Libri Italia srl, 1997 Milano*

FTIR, Advance CEMAS*, Sistema di monitoraggio multicomponente delle emissioni,* manuale di istruzione, Hartmann & Braun

Galomb D., Ryan D., Eby N., Underhill J., Zamba S., *Atmospheric deposition of toxics into Massachusetts bay-I Metals,* Atmospheric Environment, vol. 31, 1997

Genoni P., Parco V., Santagostino A., *Metal biomonitoring with mosses in the surroundings of an oil-fired power plant in Italy,* Chemosphere 41 (2000) 729-733

Ghezzi U., Sirini P., *Effetti di raccolte differenziate e pre-trattamenti sulla termodistruzione,* Atti di Sep Pollution 2000, La termodistruzione del rifiuto urbano: recupero energetico ed emissioni, p. 81-90

Giuliano M. *Le emissioni atmosferiche da processi di termodistruzione dei rifiuti,* Atti di Sep Pollution 2000, La termodistruzione del rifiuto urbano: recupero energetico ed emissioni, p. 81-90

Giuliano M., Cernuschi S., Camerini S. (1996) Health risk assessment of emission from solid waste thermal treatment. Proc. 3th Int. Conference on Environmental Impact Assessment. Praga, settembre 23-26

Giuliano M. et al (1999), *The flux and mass balance of PCDD/Fs around cold side heat recovery section and fabric filtration in a MSW incineration full scale plant. Dioxin '99. Venezia 12-17 settembre*

Goodarzi F., Sanei H., Duncan W. F., *Monitoring the distribution and deposition of trace elements associated with a zinc-lead smelter in the Trail area, British Columbia, Canada,* J. Environ. Monit. 3 (2001) 515-525

Goodman G.T., Roberts T.M. (1971). Plants and soils as indicators of metals in the air*. Nature, 231: 287-292*

Grandi E., *I metalli pesanti nelle deposizioni atmosferiche* Tesi di laurea sperimentale Facoltà di Chimica Industriale, AA 1994-95

ISO 14040, *Environmental management - Life cycle assessment –Principles and framework,* International Organization for Standardisation, Switzerland 1997

ISO 14041, *Environmental management - Life cycle assessment –Principles and framework,* International Organization for Standardisation, Switzerland 1998

ISO 14042, *Environmental management - Life cycle assessment –Principles and framework,* International Organization for Standardisation, Switzerland 1998

ISO 14043, *Environmental management - Life cycle assessment –Principles and framework,* International Organization for Standardisation, Switzerland 1998

ISTISAN, *Modelli ad integrazione delle reti per la gestione della qualità dell'aria.* Rapporto 93/36, 1993

ISTISAN, *Modelli per la progettazione e valutazione di una rete di rilevamento per il controllo della qualità dell'aria.* Rapporto 90/32, 1990

Kim A. Anderson *"Micro- digestion and ICP-AES analysis for the determination of macro and micro elements in plant tissues"* Atomic Spectroscopy

Lantzy P. J., Mackenzie F. T., *Atmospheric trace metals: global cycles and assessment of man's impact,* Geochimica et Cosmochimica Acta 43 (1979) 511-525

Lazzaroni T., *Valutazione del ciclo di vita applicato ad un inceneritore di rifiuti solidi urbani,* Tesi di laurea AA 1997-98

Liiv S., Sander E., Eesnar A., *Territorial distribution of heavy metal content in Estonian mosses. Methodological investigation,* J. Ecol. Chem. 3 (1994) 101-110

Lippo H.; Sarkela A.; *"Microwave dissolution for the determining of heavy metals in biomonitors using GFAAS and Flame AAS"* Atomic Spectroscopy, July/August 1995, pag. 154-157

Lober M. et al. (1998), Relationschip between dioxin in soil, air, ash, and emissions from a Municipal Solid Waste Incinerator emitting large amount of dioxins, Chemosphere, 37, 9-12, 2173-2197

Markert B., Herpin U., Beriekamp J., Ochlmann J., Grodzinska K., Mavkovska B., Suchara I., Siewers U., Weckert V., Lieth H., *A comparison of heavy metal deposition in selected Eastern European countries using the moss monitoring method with special emphasis on the "Black Triangle",* The science of the total environment 193 (1996) 85-100

Masoni P., Scimia E., Sacchetto F., *Life Cycle Assessment (LCA) della filiera di raccolta, smaltimento e recupero degli RSU nella Provincia di Ravenna,* Rapporto finale, 1999

Masoni P., Scimmia E., *Life Cycle Assessment (LCA) : sviluppo di indicatori specifici per l'Italia per la fase di valutazione di impatto,* 1999 b

Ministero dell'Ambiente (2001), *Relazione sullo stato dell'ambiente*

Modelli-NT, manuale utente, LSI-LASTEM

Morselli L, Bartoli M., Brusori B., Passarini F., *Application of an Integrated Environmental Monitoring System to an Incineration Plant*, The Science of the Total Environment, 289 (2002) 177-188

Morselli L. (a cura di), *Deposizioni acide. I precursori. L'interazione con l'ambiente e i materiali*, Maggioli Editore, 1991

Morselli L. (a cura di), *L'incenerimento dei rifiuti. Ricognizione sulla realtà regionale,* 1996-1997, Contratto di ricerca Regione E. Romagna-Assessorato Territorio Programmazione e Ambiente, Università degli Studi di Bologna-Dip.to di Chimica Industriale e dei Materiali

Morselli L., Cecchini M., Aromolo R., Di Carlo V., Francaviglia R., Galatea L., Barilli L., Olivieri P., *Heavy metals determination in Dry surrogate deposition. Characterization of urban and natural site,* Annali di chimica, 89, 739-746, 1999

Morselli L., Cecchini M., Grandi E., Iannuccilli A., Barilli L., Olivieri P., *Heavy metals in atmospheric surrogate dry deposition, Chemosphere,* 38(4), 899-907, 1999

Morselli L., Iannuccilli A., Barilli L., Francaviglia P., Aromolo R., Di Carlo V., *A methodological proposal for monitoring of atmospherical depositions and evaluations of critical load excedance,* Annali di chimica, 88, (1998) 645-655

Morselli L., *L'incenerimento dei rifiuti. Ricognizione sulla realtà regionale,* 1999, Report per Assessorato Territorio Programmazione e Ambiente della Regione Emilia Romagna

Morselli L., Passarini F., Brusori B., *Sistema Integrato di Monitoraggio Ambientale applicato ad un inceneritore*, I RIFIUTI. La chimica, il ciclo di vita, la valorizzazione, lo smaltimento, il controllo ambientale, pp. 243-259, a cura di Luciano Morselli e Roberto Marassi, Ed. Franco Angeli, Milano, 2001

Morselli L., Passarini F., Zamagni E., Brusori B., *Methodological approach for an Integrated Environmental Monitoring System relative to heavy metals*, Annali di Chimica, 90, (2000), 723-732

Pazzini M., *Il biomonitoraggio nel contesto di un sistema integrato di monitoraggio ambientale. Caso studio: l'inceneritore di Coriano* Tesi di laurea AA 2001-2002

Pacyna J.M. (1986) *Trace element emission from anthropogenic sources in Europe,* Norvegian Institute for Air Research

Rasmussen L., Johnsen I., *Uptake of minerals, particularly metals, by epiphytic Hypnum Cupressiforme,* Oikos 27 (1976) 483-487

Regione Emilia Romagna, Assessorato Territorio Programmazione e Ambiente, *Relazione sullo stato dell'ambiente in Emilia Romagna*,1999 Arpa

Ross H., *On the use of mosses (Hylocomium splendens and Pleurozium schreberi) for estimating atmosphere trace metal deposition,* Water, Air and Soil pollution 50 (1990) 63-76

Rühling Å (ed.). *Atmospheric heavy metal deposition in Europe - estimation based on moss analysis*. NORD, 9 (1994), 1-53

Sartori F., *'Biovalutazione e misure strumentali!', Bioindicatori Ambientali*, Fondazione Lombardia per l'Ambiente 1994-97, 27-28

Scheda informativa e divulgativa sul *Processo NEUTREC,* realizzata dalla Solvey

Scheda informativa sulla *Centralina meteorologica,* LSI-LASTEM

Sequi P., *Chimica del suolo,* Patron Editore (1989) Bologna

SETAC, *Guidelines for Life Cycle Assessment: a code of practice"* 1993

Steinnes E., *A critical evaluation of the use of naturally growing mosses to monitor the deposition of atmospheric metals,* The science of the total environment 160/161 (1995) 243-249

Università Bocconi (IEFE) in collab. con il Politecnico di Milano (DIIAR) (1995), *External costs and benefit of energy recovery from waste incineration and landfilling.* Report for the ECFC programme. CEC-DG XII

Vermette, S. J., Peden M.E., Willoughby T.C., A.D. 85th Annual Meeting and Exhibition Kansas City, Missouri, June 21-26, (1992), 73-84

Wolterbeek H. T., Kuik P., Verburg T. G., Herdin U., Markert B., Thöni L., *Moss interspewes comparison in trace elements concentrations,* Environ. Monit. Assess. 35 (1195) 263-286

Zamagni E., *L'impatto ambientale di un impianto di incenerimento di Rifiuti Solidi Urbani, analisi delle deposizioni atmosferiche e l'interazione con l'ambiente circostante,* Tesi di laurea, AA 1998-99

Zechmeister H. (1997). *Schwermetalldeposition in Österreich erfaßt durch Biomonitoring mit Moosen* (Aufsammlung 1995). Bundesministerium für Umwelt, Jugend und Familie, Wien

Zully A. De Benzo; Raiza Fernandez M. *"Determination of Cu, Zn, Fe and Mn in slurries of ashed plant tissue by atomic absorption spectrometry"* Atomic Spectroscopy, May-June, Vol.9 n°3

Per Idrocarburi Policiclici Aromatici:

A.Hubert, P. Popp, K.D. Wezel, W. Engewold, G. Shùùrmann. *One-step cleaup for PAH residue analysis in plant matrices using size-exclusion cromatography.* Analytical and Bioanalytical Chemistry 376 (2003), 53-60.

Colin Baird ; Chimica Ambientale, Zanichelli (1997)

Eeva- Lisa Viskari. *Epicuticolar wax of Norway spruce needles as indicator of traffic pollutant deposition..* Water , Air , and Soil Pollution 121 (2000),327-337.

E.L. Viskari, R. Rekilà,, S.Roy, O. Lehto, J.Ruuskanen, L. Karenlàmpi. *Airborn Pollutantsalong a roadside: assessment using snow analyses and moss bags.*Envirormental Pollution, Vol 97, No 1-2, 153-160 (1997).

I.Holoubek, P. Korinek, Z. Seda, E. Schneiderovà, I. Holoubkovà, A. Pacl, J. Triska, P. Cudlin, J. Càslavsky. *The use of mosses and pine needles to detect persistent organic pollutants at local and regional scales* . Envirormental Pollution 109 (2000) 283-292.

J. Franzaring, Ludger J.M. van der Eerden. *Accumulation of airborn persistent organic pollutants (POPs) in plants.* Basic and Applied Ecology, 1 (2000), 25-30.

K.D. Wenzel, A. Hubert, M. Manz, L. Weissflog, W. Engewold, G. Schùùrmann. *Accellereted solvent extraction of semivolatile organic couponds from biomonitoring samples of pine needles and mosses.* Analytical Chemistry, Vol. 70, No. 22, (1998), 4827-4835.

Metodiche IRSA –CNR. Metodi analitici per Acque e fanghi. Vol. 3, No. 64 (1998).

Metodica EPA: Estrazione in bagno di ultrasuoni di composti semivolatili e non volatili , da matrici solide. No. 3550B (1996).

Metodica EPA : Analisi composti organici semivolatili con sistema GC-MS. No. 8270c (1997).

P. Spezzano, A. Bari, D. Castaldi, C. Gibellino, G. Agnesod, R. Piervittori, D. Ottonello. *Biomonitoraggio attivo di idrocarburi policiclici aromatici mediante utilizzo del lichene PSEUDEVERNIA FURFURACEA*. ENEA, Sezione Inquinamento Atmosferico, sezione Componente biotica degli ecosistemi, Dipartimento di Biologia Vegetale, Dipartimento di Scienze Botaniche.

R. Gerdol, L. Bragazza, R. Marchesini, A. Medici, P. Pedrini, S. benedetti, A. Bovolenta, S. Coppi. *Use of moss (Tortula muralis Hedw) for monitorig organic and inorganic air pollution in urban and rural sites* Atmospheric Envirorment 36 (2002),4069-4075.

R.Orlinski. *Multipoint moss passive samplers assessment of urban airborn polyciclic aromatic hydrocarbons : concentration profile and distribution along Warsaw main streets.* Chemosphere., Vol. 48, (2002), 181-186.

X. Liu, T. Korenaga. *Dynamics analysis for the distribution of polyciclic aromatic hydrocarbons in rice*. Journal of Health Science, Vol. 47, (2001),446-451.

Zdzislaw, M. migaszewski, Agneszka Galuszka, Piotr Paslawski. *Polynuclear aromatic hydrocarbons, phenol, and trace metals in selected soil profiles and plant bioindicators in the holy Cross Mountains South-Central Poland*. Envirorment International 28 (2002), 303-313.