

Biomonitoraggio dell'inquinamento atmosferico da metalli pesanti mediante l'impiego di licheni trapiantati nel comprensorio di Merone (CO)

Committente: Associazione "Rete Donne Brianza".

**Coordinatore ed Esecutore: Università degli Studi di Parma, Dipartimento di Biologia Evolutiva e Funzionale, Sezione di Biologia Vegetale,
nelle persone di:**

Luigi Sanità di Toppi – Professore Associato di Botanica Generale

Emanuela Vurro – Dottoranda di Ricerca in Biologia Vegetale



***”I licheni forniscono con la loro presenza ed il loro
aspetto una misura della purezza atmosferica e
costituiscono uno strumento sensibile per
misurarne la qualità”.***

William Nylander, 1866

INDICE

PREMESSA GENERALE.....	5
OBIETTIVI, MATERIALI & METODI.....	6
RISULTATI E DISCUSSIONE.....	13
Presenza dei metalli nei talli lichenici trapiantati.....	13
Concentrazione dei metalli in funzione della distanza da Holcim.....	36
Metalli in ciascun sito.....	50
Presenza totale dei metalli nei talli lichenici trapiantati.....	66
Somiglianze tra le ricadute dei metalli nei siti.....	70
Correlazioni tra le ricadute dei metalli nei siti.....	72
COMMENTI GENERALI E CONCLUSIONI.....	76
BIBLIOGRAFIA ESSENZIALE.....	86

Come da convenzione stipulata in data 2 ottobre 2007, l'Associazione "Rete Donne Brianza" ha affidato all'Università degli Studi di Parma, Dipartimento di Biologia Evolutiva e Funzionale, Sezione di Biologia Vegetale, una ricerca volta al biomonitoraggio dell'inquinamento atmosferico da metalli pesanti mediante l'impiego di licheni trapiantati nel comprensorio di Merone (CO). Per il Dipartimento di Biologia Evolutiva e Funzionale hanno effettuato la ricerca:

- il Prof. Luigi Sanità di Toppi, responsabile scientifico e organizzativo dell'intero progetto di biomonitoraggio;
- la Dr.ssa Emanuela Vurro, collaboratrice scientifica ed esecutiva del progetto;

La convenzione di cui sopra prevedeva in prima istanza l'effettuazione di un programma di biomonitoraggio dell'inquinamento atmosferico da metalli pesanti (e metalloidi) mediante licheni trapiantati (impiegando talli della specie *Xanthoria parietina*) in alcuni siti opportunamente individuati in Merone (CO) e zone limitrofe. La durata concordata era di mesi sei (6) complessivi, con determinazione dei metalli pesanti in circa 130 talli nei primi 3 mesi e successiva determinazione dei metalli pesanti in circa 150 talli nei successivi 3 mesi.

Di fatto, con il pieno accordo tra le parti e senza nessun costo aggiuntivo per il committente, il programma di biomonitoraggio è stato esteso – in sette siti – di ulteriori 3 mesi, arrivando a coprire un totale temporale di circa nove (9) mesi.

Pertanto, la ricerca in oggetto ha avuto ufficialmente inizio il 9 ottobre 2007 e si è conclusa il 25 luglio 2008. L'analisi statistica dei dati ha richiesto ulteriori 90 giorni circa di elaborazione.

La data ufficiale di fine lavori, compresa l'elaborazione statistica dei dati, è stata quella del 27 ottobre 2008 e la consegna del presente report al committente è avvenuta il 25 novembre 2008.

PREMESSA GENERALE

Il monitoraggio dell'inquinamento atmosferico è una delle attività più complesse nell'ambito della salvaguardia ambientale e della prevenzione dei possibili danni alla salute umana. Nonostante le limitazioni sempre più severe alle concentrazioni al suolo degli inquinanti, la quantità delle sostanze emesse in atmosfera è, in generale, ancora molto elevata. Conseguentemente, la qualità dell'aria che respiriamo è in certi casi gravemente compromessa.

La presenza in atmosfera di sostanze inquinanti (ossidi di azoto, metalli pesanti, biossido di zolfo, acidi cloridrico e fluoridrico, ozono, monossido di carbonio, composti organici, ecc.) può raggiungere valori di allarme soprattutto in aree ad elevato impatto antropico (ANPA, 2001). Pertanto, in tali aree il livello degli inquinanti va monitorato costantemente, tanto più che è ormai scientificamente dimostrato che molti di essi agiscono in maniera additiva e/o sinergica sugli organismi vegetali, animali e sull'uomo.

In questo senso, le tecniche di biomonitoraggio, basate sulla misura degli effetti degli inquinanti su organismi "monitor", quali licheni, muschi, artropodi, pesci, ecc., permettono nel loro complesso di ottenere dati di interesse intrinseco. Infatti, queste tecniche non misurano, negli organismi "monitor", i generici parametri teoricamente correlati con l'inquinamento ambientale, bensì le *deviazioni* di detti organismi da condizioni *normali* di vita, in termini morfologici, citologici, fisiologici ed ecologici. Tali deviazioni possono risultare assai utili per stimare gli effetti combinati di più inquinanti sia su individui singoli che su popolazioni, ed operare ove necessario concreti interventi preventivi e/o di bonifica ambientale.

OBIETTIVI, MATERIALI & METODI

Il principale obiettivo di questo lavoro sperimentale è stato quello di valutare spazialmente e temporalmente il possibile impatto inquinante del cementificio Holcim, impianto di Merone (CO), per quanto concerne l'emissione in atmosfera di metalli pesanti in grado di depositarsi ed eventualmente accumularsi nei licheni, organismi molto importanti per gli studi di biomonitoraggio dell'inquinamento atmosferico.

Va detto che sulle scorze degli alberi osservati in loco (prevalentemente tiglio, robinia, carpino, pioppo, nocciolo, acero, biancospino, bagolaro) sono stati rilevati pochissimi talli lichenici, ascrivibili alle seguenti specie: *Candelaria concolor*, *Parmelia caperata*, *Physcia adscendens*. La frequenza di detti talli nel comprensorio di Merone era assolutamente insufficiente per un'indagine probante e significativa dello stato di salute ambientale, sebbene la scarsità di biodiversità lichenica potesse già di per sé indicare, in prima approssimazione, un grado di inquinamento atmosferico alquanto elevato. Anche la flora briofitica (muschi appartenenti alle seguenti specie: *Bryum argenteum*, *Hypnum cupressiforme*, *Pseudoleskea incurvata*) risultava estremamente ridotta e discontinua, tale da non fornire sufficiente materiale biologico da cui ricavare all'analisi dati certi di inquinamento atmosferico.

1. Ciò considerato, in data 9 e 10 ottobre 2007 si è proceduto al trapianto di licheni in quattordici (14) siti nella zona di Merone (CO). I talli lichenici trapiantati provenivano da siti non inquinati, come verificato dalle analisi preliminari dei seguenti metalli e metalloidi: Al, As, B, Ba, Be, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Hg, Li, Mo, Ni, Pb, Sb, Se, Sr, Ti, Tl, V, Zn¹. Lo strumento utilizzato per tutte le analisi dei metalli nei talli lichenici è stato il seguente: spettrofotometro Perkin Elmer, mod. "Optima 2000", tipo ICP-OES ("Inductively Coupled Plasma - Optical Emission Spectrophotometry") Dual Vision. La preparazione del materiale lichenico e le

¹ Elementi chimici (e relativi simboli) analizzati in questo report: alluminio (Al), antimonio (Sb), arsenico (As), bario (Ba), berillio (Be), boro (B), cadmio (Cd), calcio (Ca), cobalto (Co), cromo (Cr), ferro (Fe), litio (Li), mercurio (Hg), molibdeno (Mo), nichel (Ni), piombo (Pb), rame (Cu), selenio (Se), stronzio (Sr), tallio (Tl), titanio (Ti), vanadio (V), zinco (Zn).

analisi dei talli sono state effettuate secondo quanto indicato nelle “Linee-guida per l’utilizzo di licheni epifiti come bioaccumulatori di metalli in traccia” (Nimis e Bargagli, 1999).

Il trapianto lichenico è consistito nella collocazione *in situ* di talli del lichene epifita foglioso *Xanthoria parietina* (L.) Th. Fr., cresciuto su rametti di *Prunus spinosa* L.



Si è scelto di impiegare questa specie lichenica per una serie di ragioni: la distribuzione di *Xanthoria parietina* in Europa è la conseguenza di una recente espansione del suo areale, influenzata dall'avanzare dell'antropizzazione, soprattutto in zone agricole. Questa specie è infatti distribuita dalla Scandinavia alla regione mediterranea, ed ha un'ampissima valenza ecologica (Nimis et al., 1992). In Italia è comunissima dalla fascia pianiziale a quella montana e, secondo molti Autori, *Xanthoria parietina* è un lichene decisamente resistente all'inquinamento atmosferico (Branquinho, 2001; e referenze ivi contenute). In più, la risposta ai metalli pesanti in questa specie lichenica è stata ampiamente studiata da un punto di vista funzionale ed ultrastrutturale dal Prof. Luigi Sanità di

Toppi, che ha svolto il presente lavoro di biomonitoraggio (Pawlik-Skowronska et al, 2002; Sanità di Toppi et al., 2004; 2005a; 2005b).

Nel presente studio, i rametti lichenizzati sono stati tagliati in sezioni cilindriche di circa 10 cm di lunghezza ed opportunamente collocati nei vari siti di biomonitoraggio (vedi oltre) su rami di alberi, vegetazione arbustiva ed altri supporti non vegetali. I siti in cui sono stati collocati i talli di *Xanthoria parietina* sono stati i seguenti:

<u>Siti</u>	<u>Località</u>	<u>Distanza da Holcim (km in linea d'aria)</u>
1) Sito 1.	Merone nord	0,3
2) Sito 2.	Merone centro	0,4
3) Sito 3.	Merone sud	0,6
4) Sito 4.	Monguzzo Buerga bassa	0,4
5) Sito 5.	Monguzzo Buerga alta	1,0
6) Sito 6.	Monguzzo Nobile	0,4
7) Sito 7.	Monguzzo Cavolto	1,7
8) Sito 8.	Costa Masnaga Camisasca	2,1
- Sito 9.	Pianificato sulla carta, ma mai allestito perché non idoneo	
9) Sito 10.	Rogeno Cavieraga	2,1
10) Sito 11.	Merone La Specola	0,9
11) Sito 12.	Lurago d'Erba	2,0

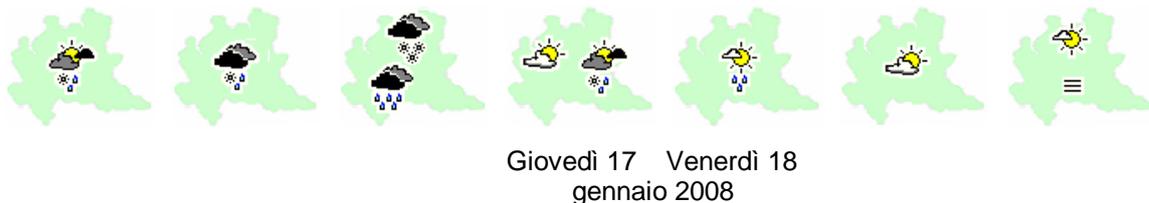
12) Sito 13.	Arosio	7,0
13) Sito 14.	Canzo	8,2
14) Sito 15.	Orsenigo	4,6

Sito 16.	Pianificato sulla carta, ma mai allestito perché non idoneo	
Sito 17.	Parma centro	
Siti 18-19-20	Parma periferia	



Come siti “di riferimento” (situati cioè ad una maggiore distanza in linea d’aria da Holcim rispetto agli altri) sono stati individuati tre siti posti rispettivamente ad Arosio (13), Canzo (14) ed Orsenigo (15), tutti in provincia di Como. In più, per un controllo sicuramente lontano dal potenziale “bacino” di ricaduta Holcim, sono stati allestiti altri quattro siti: un sito urbano in Parma centro (17) e tre siti in zona periferica di Parma (18-19-20).

2. In data 17 e 18 gennaio 2008 (circa tre mesi dopo la collocazione *in situ* dei talli lichenici), è stato effettuato il prelievo di circa metà (oppure 1/3, a seconda del sito) dei talli trapiantati. I talli sono stati prelevati e portati in laboratorio per l’analisi di As, Cr, Cd, Ni, Pb, Cu, Se, Tl, V, Zn.

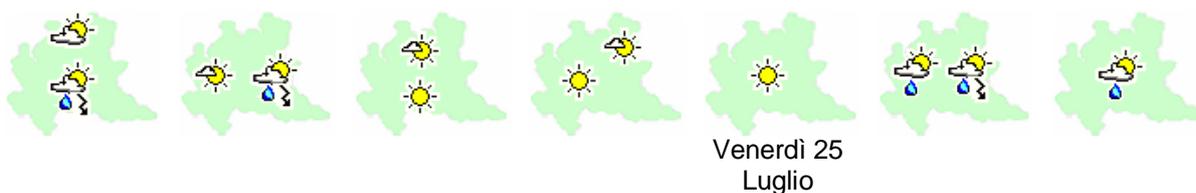


3. In data 16 e 17 aprile 2008 (circa sei mesi dopo la collocazione *in situ* dei talli lichenici), è stato effettuato il prelievo dell’altra metà (oppure un 1/3, a seconda del sito) dei talli trapiantati. I talli sono stati prelevati e portati in laboratorio per l’analisi di As, Cr, Cd, Ni, Pb, Cu, Se, Tl, V, Zn.



4. In data 25 luglio 2008 (circa nove mesi dopo la collocazione *in situ* dei talli lichenici), è stato effettuato il prelievo dei rimanenti talli trapiantati e di alcuni talli della medesima specie lichenica già naturalmente presenti in loco. Il terzo ed ultimo campionamento ha riguardato non già tutti i siti di cui sopra, ma soltanto i seguenti: 1, 2, 3, 10, 12, 17, 18-19-20. Come di consueto, i talli sono stati prelevati

e portati in laboratorio per l'analisi di As, Cr, Cd, Ni, Pb, Cu, Se, Tl, V, Zn.



5. Analisi statistica dei dati. Le elaborazioni statistiche sono state mirate ad eliminare il margine di soggettività nell'interpretazione dei dati raccolti. La prima operazione statistica ha riguardato il filtraggio dei dati, avvenuto secondo i seguenti passaggi:

- ottenimento per ogni sito di 4 osservazioni, ognuna costituita da una terna di valori, attendibili e rilevanti. A tale scopo si è prima proceduto ad un filtraggio unidimensionale per ogni metallo, basato sul rapporto rispetto alla mediana assunta da quel metallo. L'utilizzo della mediana nel filtraggio dati è giustificato dal fatto che le distribuzioni dei valori dei singoli metalli non erano mai gaussiane (test di Kolmogorov-Smirnov all'1%). In seguito è stato operato anche un filtraggio multidimensionale basato sulla distanza della corda rispetto al vettore mediano dei metalli per ogni sito. Sebbene per la correttezza del metodo si sia prevista *a priori* la creazione di pseudo-repliche statistiche, di fatto *a posteriori* non è stato mai necessario far ricorso a tali pseudo-repliche, in quanto i dati reali sono risultati sempre congrui.

Il valore indicativo per ogni sito, per ogni metallo, è stato ottenuto mediante la sommatoria dei valori rimasti dopo il filtraggio. I dati filtrati sono stati analizzati mediante una sequenza di test statistici:

- Dendrogrammi (*cluster* di analisi gerarchica): questa tecnica permette di rappresentare la somiglianza tra i siti campionati sotto forma di un grafico in cui la somiglianza/dissomiglianza viene rappresentata nella forma di raggruppamenti sempre più omogenei a partire dalla distanza massima possibile tra le osservazioni, evidenziando subito i gruppi di similitudine tra le osservazioni medesime. In base alla distribuzione dei dati ottenuti all'analisi, si è scelto di applicare il dendrogramma a varianza minima (detto "di Ward"), con una distanza euclidea quadratica.

- Analisi delle correlazioni bivariate mediante r di Pearson. Questo test è servito per individuare se il comportamento dei metalli nei diversi siti fosse correlato positivamente (due metalli presentano congiuntamente valori sempre elevati o sempre bassi), negativamente (quando un metallo assume valori elevati, l'altro assume valori bassi) oppure neutro (nessuna delle due ipotesi precedenti). Il valore r di Pearson è stato utilizzato sia al 5% che all'1% come soglia di significatività.

- T^2 di Hotelling. Si tratta di un test inferenziale multivariato in grado di confrontare la significatività della differenza tra due matrici (sito x metallo). Mediante il T^2 di Hotelling si sono confrontati i valori di concentrazione dei metalli tra i diversi campionamenti (confronto temporale), fornendo una risposta al "quesito-tipo": la variabile "tempo" ha determinato significative differenze nelle concentrazioni dei metalli nei talli lichenici? Il T^2 di Hotelling è stato qui utilizzato sia al 5% che all'1% come soglia di significatività.

“La statistica è come un bikini: ciò che rivela è suggestivo, ma ciò che cela è molto di più”.

Robert Fischer
&
Aaron Levenstein

RISULTATI E DISCUSSIONE

Presenza dei metalli nei talli lichenici trapiantati

Come mostrato dalle due tabelle in basso, i valori di concentrazione dei vari metalli misurati nei talli lichenici sono stati tabulati riportando in Tab. 1 le loro mediane ed in Tab. 2 le loro sommatorie.

Va specificato che, vista la distribuzione non gaussiana dei valori dei metalli rinvenuti all'analisi, non ha avuto nessun senso statistico riportare ed elaborare le loro medie. Anche l'impiego del 50° percentile (mediana) non era particolarmente corretto da un punto di vista statistico, per via del numero significativo di valori pari a 0 che non permetteva di determinare correttamente la mediana. Pur tuttavia, solo per ragioni di comparazione con i dati riportati in letteratura ottenuti con il medesimo procedimento, in Tab. 1 è riportata la matrice delle mediane dei dati.

Viceversa, avendo fin dall'inizio concepito il presente lavoro con il fine ultimo della valutazione della deposizione dei metalli sui talli lichenici, e per la correttezza formale del metodo statistico, i dati sono stati tabulati ed elaborati come sommatorie delle concentrazioni dei metalli misurate in ciascun sito.

Tabella 1

1° campionamento (17-18 gennaio 2008) – **MEDIANE** – ($\mu\text{g g}^{-1}$)

N.	SITO	Cd	Cr	Ni	Pb	Cu	Zn	Ca	Sb	Se
1	Merone nord	0,61	0	3,77	3,92	25,16	1117,8	0	0	0
2	Merone centro	0,09	6,18	37,12	10,12	30,96	1473,5	0	0	0
3	Merone sud	1,08	6,94	39,70	5,20	29,40	1576,0	0	0	0
4	Monguzzo Buerga bassa	0	0	0	6,49	0	19,05	1169,5	0	0
5	Monguzzo Buerga alta	0	0	0	0,54	4,62	37,58	1023,5	75,15	0
6	Monguzzo Nobile	0	5,99	35,58	10,74	33,90	1752,7	12,23	0	0
7	Monguzzo Cavolto	0	4,89	0	8,58	26,77	1261,5	13,41	0	0
8	Costa Masnaga	0	3,68	52,12	36,65	38,86	1015,8	0	0	0
10	Rogeno Cavieraga	0,64	0	0	21,03	92,12	1008,3	37,15	0	0
11	Merone La Specola	0,51	0	4,27	18,53	101,44	1045,3	34,63	0	0

12	Lurago d'Erba	04,68	0	4,14	22,35	114,76	1691,3	36,98	2,07
13	Arosio	04,65	3,96	2,24	24,54	122,11	1225,1	34,35	0
14	Canzo	0,52	1,23	0	2,14	0,38	19,45	687,6	0
15	Orsenigo	0,49	0,46	0	0	1,27	13,05	752,8	93,88
17	Parma centro	01,41	0,30	0,33	6,16	25,17	1262,7	108,99	0
18-19-20	Parma periferia	0,47	0,89	0,10	0	6,01	14,75	723,4	25,51

2° campionamento (16-17 aprile 2008) ($\mu\text{g g}^{-1}$)

N.	SITO	Cd	Cr	Ni	Pb	Cu	Zn	Ca	Sb	Se
1	Merone nord	0,07	1,28	0	22,36	4,88	27,10	1287,9	23,70	0
2	Merone centro	0	0,07	0	6,14	0,34	27,80	1618,9	33,75	0
3	Merone sud	0	0	0	0	0	23,14	1520,4	28,22	0
4	Monguzzo Buerga bassa	0	2,30	0	2,59	0	32,25	1674,2	55,30	0
5	Monguzzo Buerga alta	0	0	3,28	27,62	8,51	34,76	1465,2	0	0
6	Monguzzo Nobile	0	3,05	7,18	10,95	16,04	51,56	2988,7	0	0
7	Monguzzo Cavolto	0	2,08	2,23	15,05	8,15	33,27	1591,4	0	0
8	Costa Masnaga	0,16	1,37	4,34	22,59	6,55	34,45	1021,6	0	0
10	Rogeno Cavieraga	0	4,58	1,80	23,92	8,10	25,53	989,9	0	0
11	Merone La Specola	0	2,65	0,76	19,41	5,16	27,15	1147,4	2,96	19,15
12	Lurago d'Erba	0	1,32	0,64	31,17	1,59	33,52	1246,9	17,89	7,22
13	Arosio	0	2,43	0	0	0	33,02	1150,9	0	0,44
14	Canzo	0	1,63	0	0	0	26,44	1131,6	0	0
15	Orsenigo	0	3,18	0	0	0	28,11	1428,2	1,13	9,35
17	Parma centro	0	2,18	0	0	0	34,77	1241,9	0	11,85
18-19-20	Parma periferia	0	1,14	0	0	0	20,07	868,4	0	4,24

3° campionamento (25 luglio 2008) ($\mu\text{g g}^{-1}$)

N.	SITO	Cd	Cr	Ni	Pb	Cu	Zn	Ca	Sb	Se
1	Merone nord	0	6,08	0	0	5,84	61,77	1533,0	0	22,66
2	Merone centro	0	13,56	0	0	13,25	31,42	872,0	0	14,56
3	Merone sud	0	8,34	5,49	0	19,44	28,18	1956,5	0	0
10	Rogeno Cavieraga	0	7,29	6,32	0	17,82	15,66	876,7	0	0
12	Lurago d'Erba	1,91	10,99	0	0	0	31,66	724,0	0	0,11
17	Parma centro	1,40	6,85	0	0	18,26	27,38	871,1	0	15,99
18-19-20	Parma periferia	1,31	8,39	0,93	0	0	21,41	773,0	0	34,18

Tabella 21° campionamento (17-18 gennaio 2008) – **SOMMATORIE** – ($\mu\text{g g}^{-1}$)

N.	SITO	Cd	Cr	Ni	Pb	Cu	Zn	Ca	Sb	Se
1	Merone nord	0	6,94	0	62,49	58,51	292,73	12477,4	13,19	9,26
2	Merone centro	0	2,92	73,00	340,36	119,89	358,19	17487,3	1,66	0
3	Merone sud	10,11	0	82,50	464,29	165,42	354,17	18963,0	0	2,26
4	Monguzzo Buerga bassa	0	0	3,61	88,69	4,62	260,33	13629,7	5,04	0
5	Monguzzo Buerga alta	0	0	0	14,06	60,80	454,80	12592,3	884,74	0
6	Monguzzo Nobile	0	0	57,92	454,22	128,67	406,68	22505,0	151,67	0
7	Monguzzo Cavolto	0	2,82	60,64	147,83	98,15	338,84	14879,4	176,41	0
8	Costa Masnaga	0	7,57	44,11	578,43	331,36	467,32	12335,7	54,05	0
10	Rogeno Cavieraga	0	77,02	0	12,94	255,08	1102,19	12395,3	436,53	0
11	Merone La Specola	0	63,88	0,07	50,99	223,53	1236,85	13412,3	427,90	0
12	Lurago d'Erba	0	56,59	13,44	47,56	268,07	1567,47	21798,8	425,39	101,16
13	Arosio	0,07	51,69	45,05	33,20	294,38	1463,17	15420,1	403,97	19,95
14	Canzo	5,46	15,40	0	35,81	8,02	241,17	8388,8	0,19	0
15	Orsenigo	6,36	7,63	1,14	10,01	11,02	167,14	7825,1	971,17	0
17	Parma centro	0	17,25	4,68	4,36	75,77	300,39	15147,6	1293,49	0
18-19-20	Parma periferia	5,31	9,53	5,48	24,82	98,94	178,11	8462,1	374,72	0

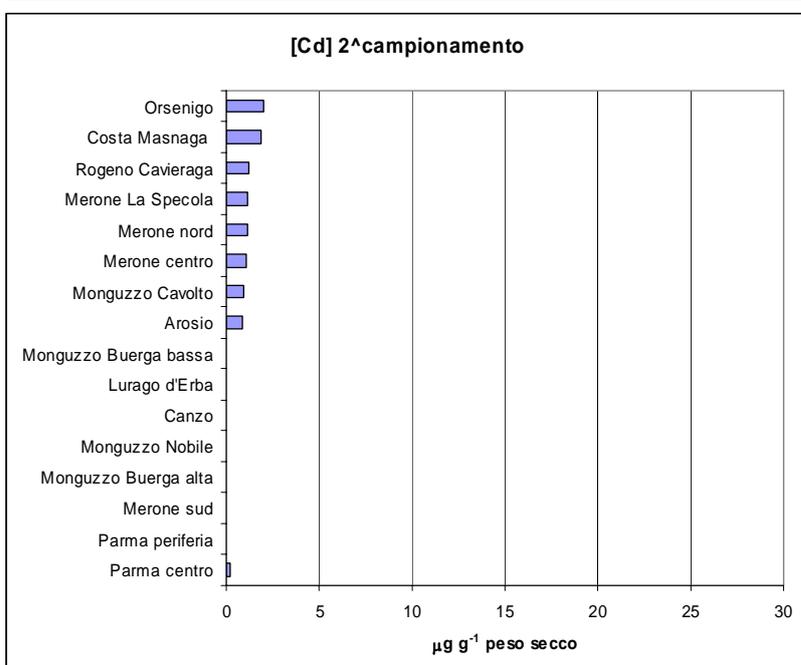
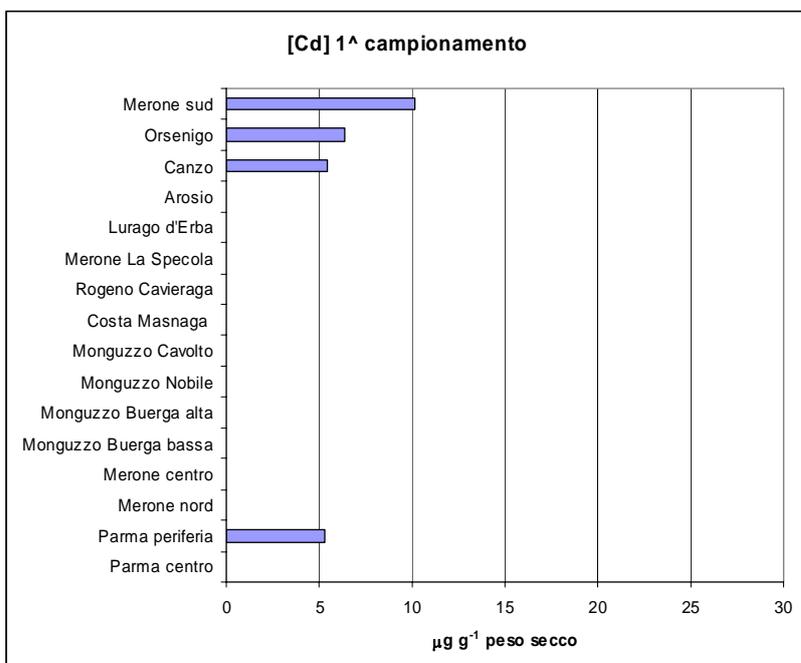
2° campionamento (16-17 aprile 2008) ($\mu\text{g g}^{-1}$)

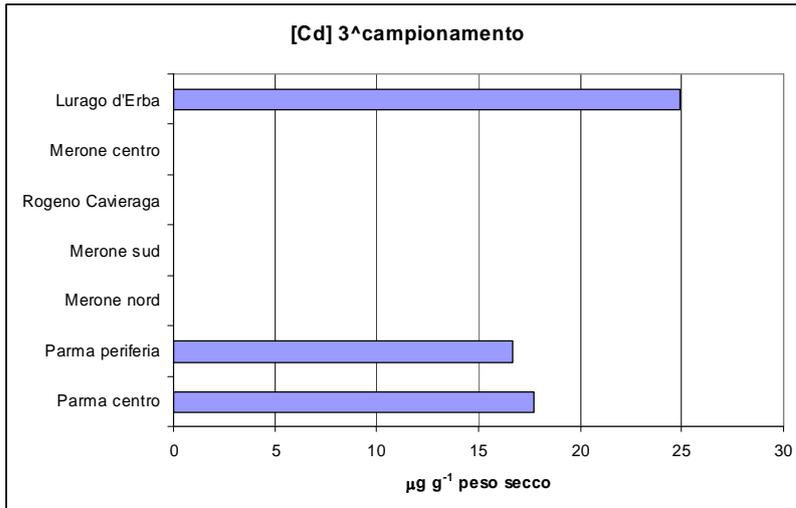
N.	SITO	Cd	Cr	Ni	Pb	Cu	Zn	Ca	Sb	Se
1	Merone nord	1,11	15,93	0,77	291,37	90,97	295,31	15342,5	303,31	107,20
2	Merone centro	1,04	4,94	0	71,18	7,20	561,53	19767,0	380,68	0
3	Merone sud	0	35,36	0	5,33	0	270,45	19036,3	420,22	0
4	Monguzzo Buerga bassa	0,07	57,13	2,11	74,56	13,43	382,57	22025,1	581,03	26,02
5	Monguzzo Buerga alta	0	9,12	40,74	340,43	104,01	428,51	117051,6	0	0
6	Monguzzo Nobile	0	41,42	89,44	197,71	179,75	639,57	35398,9	0	0
7	Monguzzo Cavolto	0,92	23,99	31,97	148,75	96,64	396,21	19084,3	0	0
8	Costa Masnaga	1,84	41,05	48,27	237,80	84,24	402,91	13119,4	0	0
10	Rogeno Cavieraga	1,23	53,84	17,73	263,94	99,31	311,11	11683,0	91,89	86,57
11	Merone La Specola	1,16	39,58	11,28	241,74	187,02	337,13	14375,9	77,94	223,03
12	Lurago d'Erba	0,01	34,08	8,93	366,40	19,49	426,21	13958,1	216,84	157,87
13	Arosio	0,84	30,92	0	0	0	389,56	13303,0	8,09	58,68
14	Canzo	0	19,36	0	0	0	320,64	13240,5	5,85	1,86
15	Orsenigo	2,01	36,41	6,92	3,29	0	437,39	20066,7	34,82	180,57
17	Parma centro	0,21	28,21	0,22	0	0	428,45	14984,6	8,71	161,22
18-19-20	Parma periferia	0	16,15	0,05	10,20	0	249,31	10199,7	11,12	101,84

3° campionamento (25 luglio 2008) ($\mu\text{g g}^{-1}$)

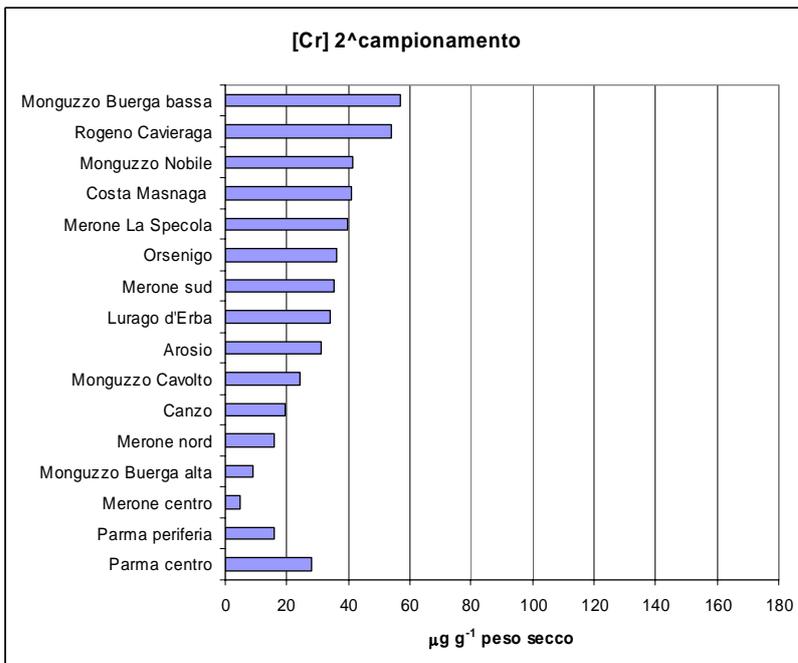
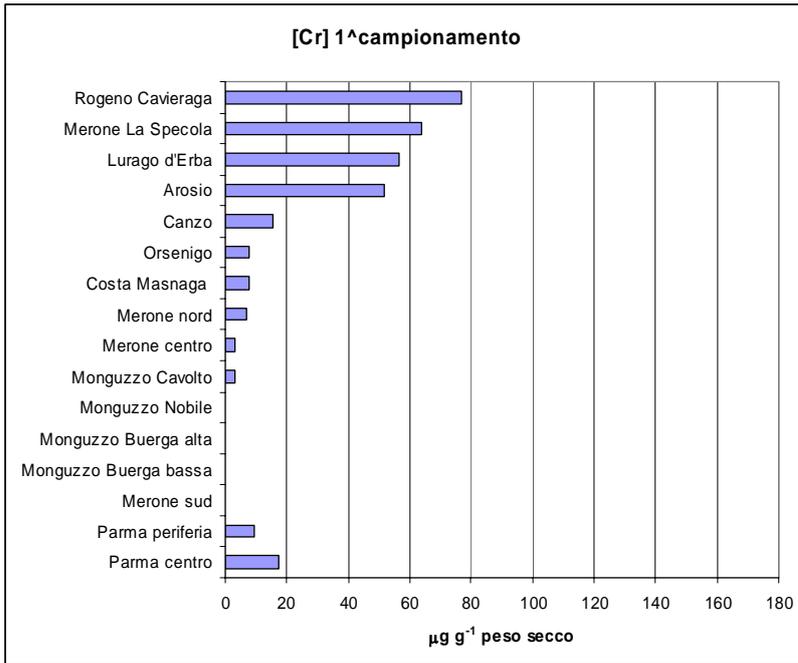
N.	SITO	Cd	Cr	Ni	Pb	Cu	Zn	Ca	Sb	Se
1	Merone nord	0	71,12	0,74	0	84,48	675,19	18849,0	0	232,44
2	Merone centro	0,08	170,67	0,37	0	153,65	367,17	11368,5	2,73	201,04
3	Merone sud	0	101,06	71,83	0	233,10	326,54	22669,0	0	7,28
10	Rogeno Cavieraga	0	95,99	75,63	0	212,17	209,27	10482,0	0,70	1,64
12	Lurago d'Erba	24,89	133,44	0,90	0	4,71	449,69	9161,5	4,67	21,44
17	Parma centro	17,73	80,91	3,32	0	221,98	400,11	12330,8	0	213,47
18-19-20	Parma periferia	16,70	97,93	10,72	0	0	322,23	10479,9	0	432,20

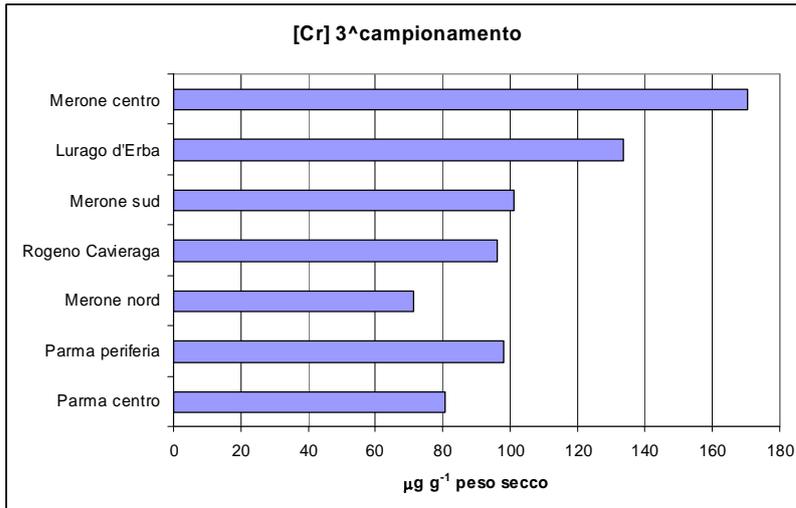
Di seguito sono mostrate le rappresentazioni grafiche, metallo per metallo per ogni campionamento, delle sommatorie riportate in Tabella 2, a partire dal sito con la concentrazione di metallo più alta fino al sito con la concentrazione di metallo più bassa. Il tutto contro i siti di riferimento “esterni” di Parma periferia e Parma centro.



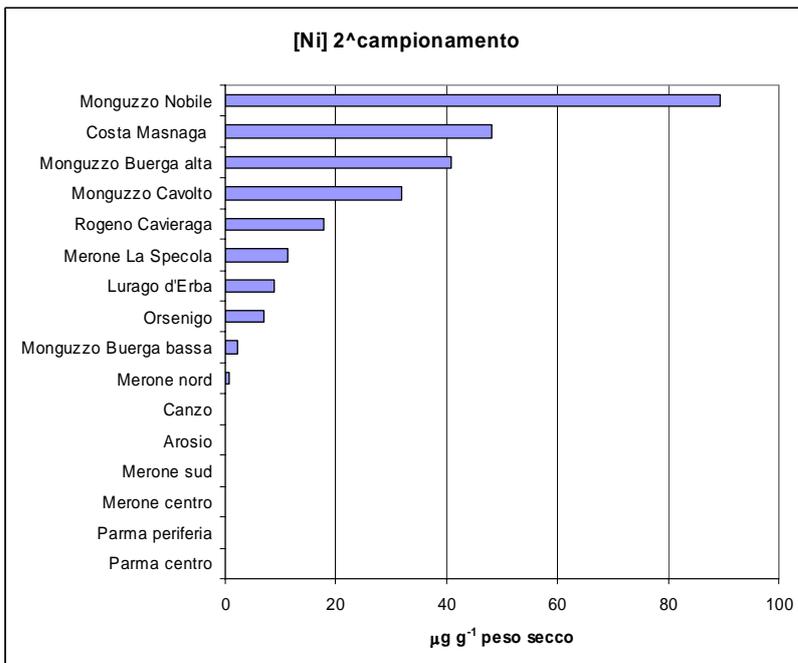
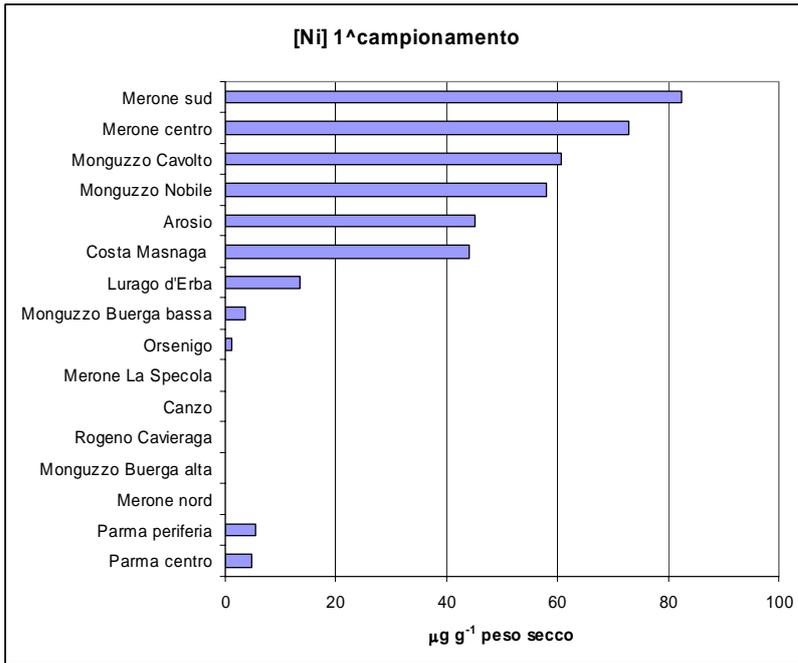


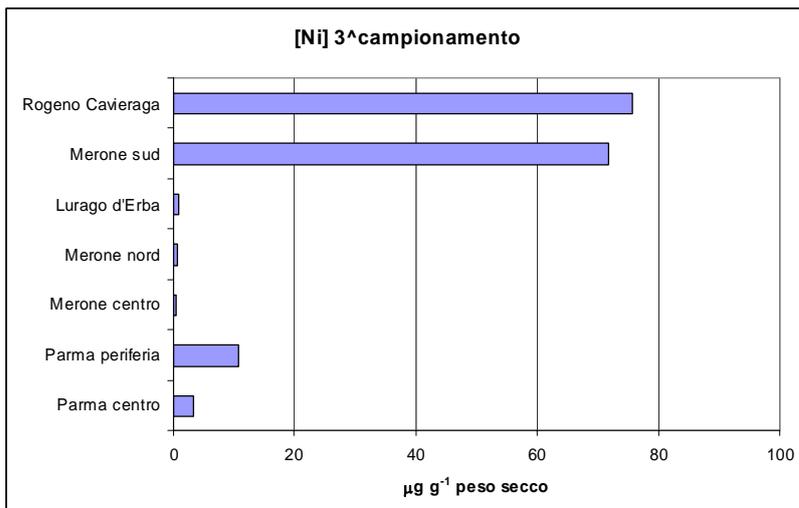
Come si vede, il Cd non è presente in concentrazioni particolarmente elevate rispetto ai siti di riferimento di Parma, salvo i 10,1 μg/g di peso secco del tallo (μg g⁻¹) rinvenuti a Merone sud nel primo campionamento ed i 24,9 μg g⁻¹ di Lurago d'Erba nel terzo campionamento. Il Cd viene usato nell'industria automobilistica, nella produzione di pigmenti, batterie e leghe; deriva inoltre dall'utilizzo di fertilizzanti fosfatici e di antiparassitari, dalla combustione di petrolio, carbone, carta e rifiuti urbani.



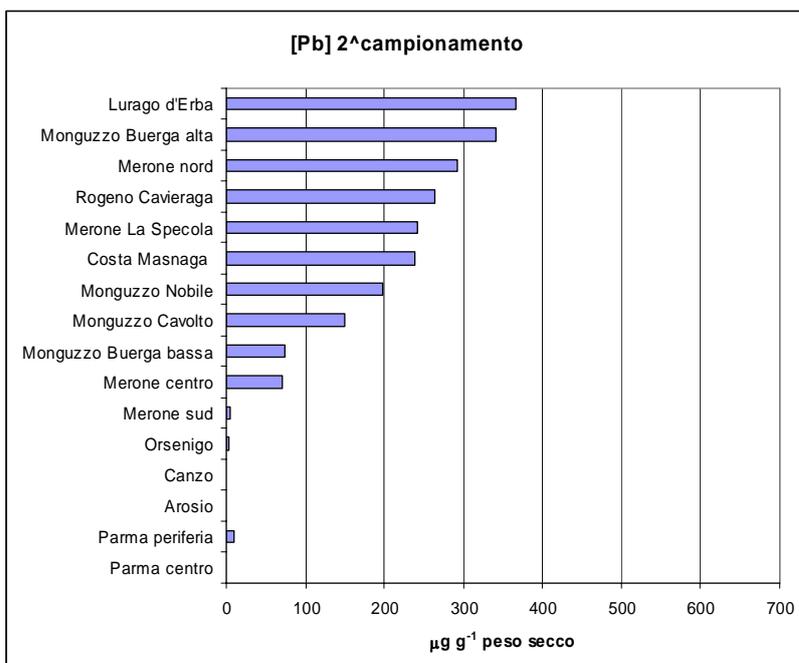
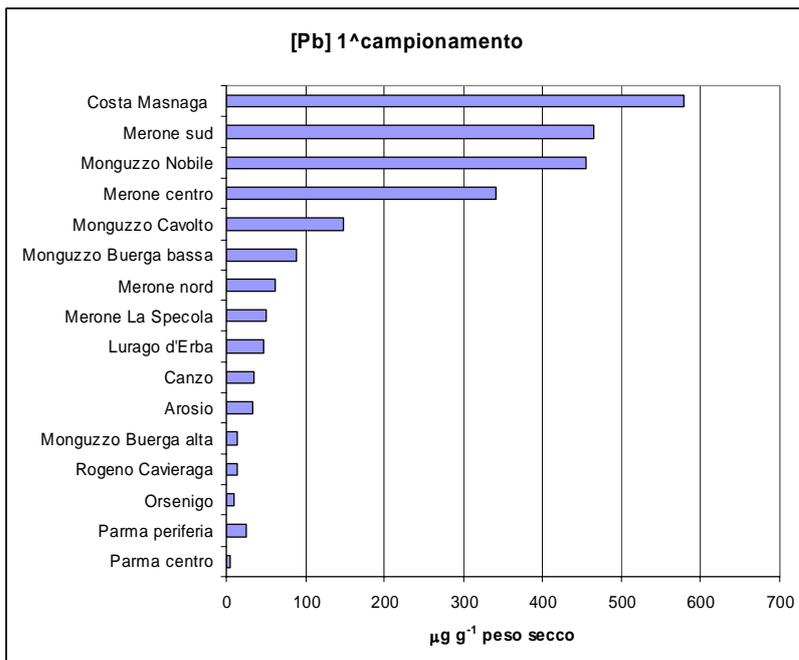


Relativamente al Cr, nel primo campionamento alcuni valori sono risultati decisamente più elevati di quelli rinvenuti a Parma, come ad esempio quelli di Rogeno Cavieraga, Merone La Specola, Lurago d'Erba ed Arosio (rispettivamente 77,0, 63,9, 56,6 e 51,7 $\mu\text{g g}^{-1}$); nel secondo campionamento, valori significativamente più elevati rispetto a Parma sono stati misurati a Monguzzo Buerga bassa (57,1 $\mu\text{g g}^{-1}$) e Rogeno Cavieraga (53,9 $\mu\text{g g}^{-1}$); nel terzo campionamento, più elevati di Parma i valori di Merone centro e Lurago d'Erba (170,7 e 133,4 $\mu\text{g g}^{-1}$, rispettivamente). Il Cr è molto usato negli impianti di cromatura, nella produzione di vernici, nelle concerie, cartiere, tintorie industriali e nel trattamento delle scorie dell'acciaio.



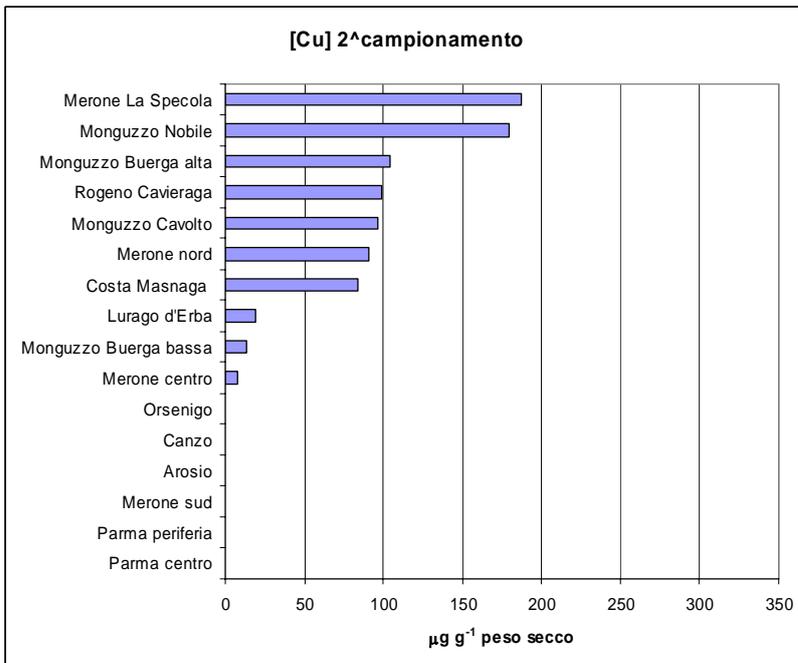
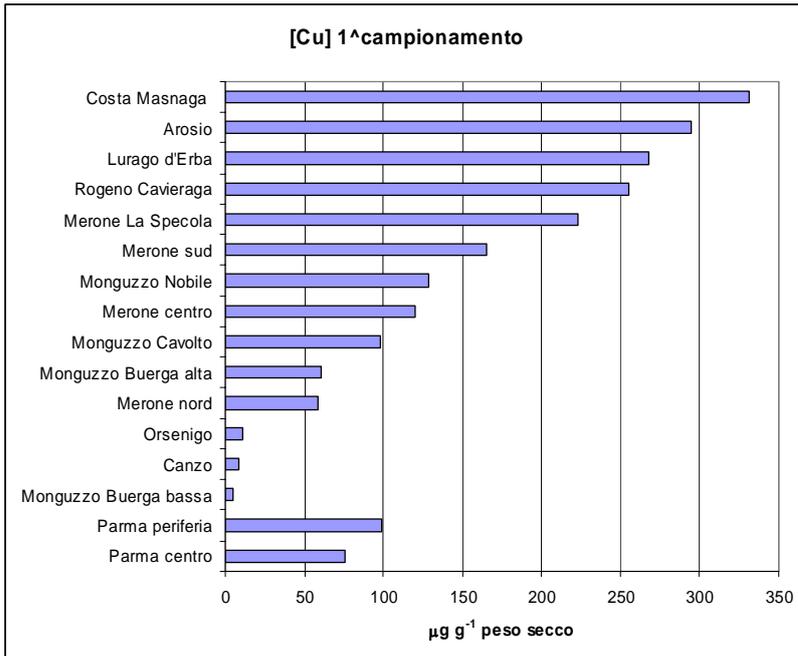


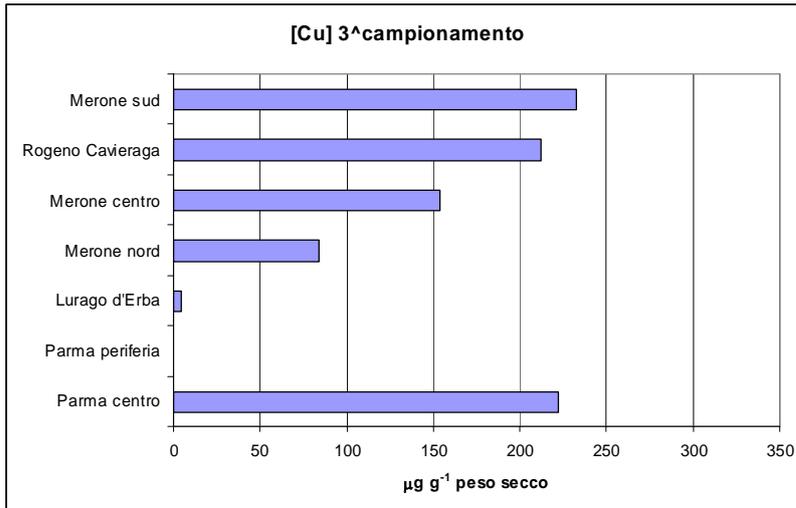
Il Ni è uno dei metalli rinvenuti in misura rilevante, se paragonato ai siti di riferimento “locali” e di Parma. Come si osserva in figura, nel primo campionamento si va da un massimo di 82,5 µg g⁻¹ a Merone sud, per passare da 73,0 µg g⁻¹ a Merone centro, 60,6 µg g⁻¹ a Moguzzo Cavolto, 57,9 µg g⁻¹ a Monguzzo Nobile, per arrivare a 45,1 e 44,1 µg g⁻¹ ad Arosio e Costa Masnaga Camisasca, rispettivamente. Nel secondo campionamento sono da menzionare gli 89,4 µg g⁻¹ di Monguzzo Nobile ed i 48,3 µg g⁻¹ di Costa Masnaga Camisasca. Nel terzo campionamento, sono stati misurati 75,6 e 71,8 µg g⁻¹, rispettivamente a Rogeno Cavieraga e Merone sud. Si sottolinea che la sommatoria dei valori di Ni registrati a Parma è stata sempre inferiore a 10,7 µg g⁻¹. Le principali fonti antropiche di Ni sono la combustione del carbone e del gasolio, gli inceneritori, le fonderie e le acciaierie. La sua presenza nell'atmosfera è aumentata negli ultimi anni a causa dell'impiego di combustibili fossili.



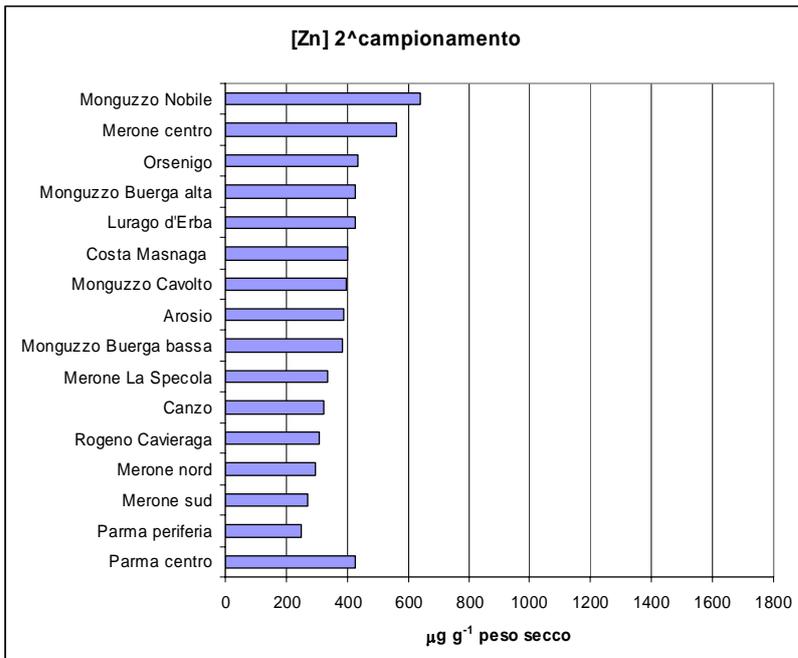
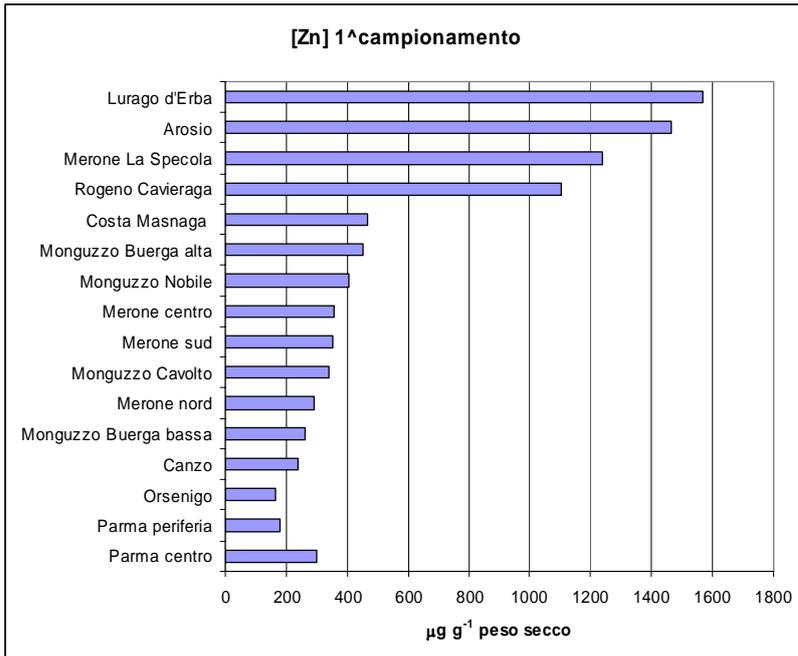
L'altro metallo rinvenuto in concentrazioni piuttosto elevate in comparazione con i siti di riferimento è il Pb. Soprattutto nel primo campionamento, infatti, si sono rinvenuti 578,4, 464,3, 454,2 e 340,4 µg g⁻¹ di Pb, rispettivamente a Costa Masnaga Camisasca, Merone sud, Monguzzo Nobile e Merone centro. Nel secondo campionamento se ne sono registrati 366,4 µg g⁻¹ a Lurago d'Erba, 340,4 a Monguzzo Buerga alta e 291,4 a Merone nord. La sommatoria dei valori di Pb

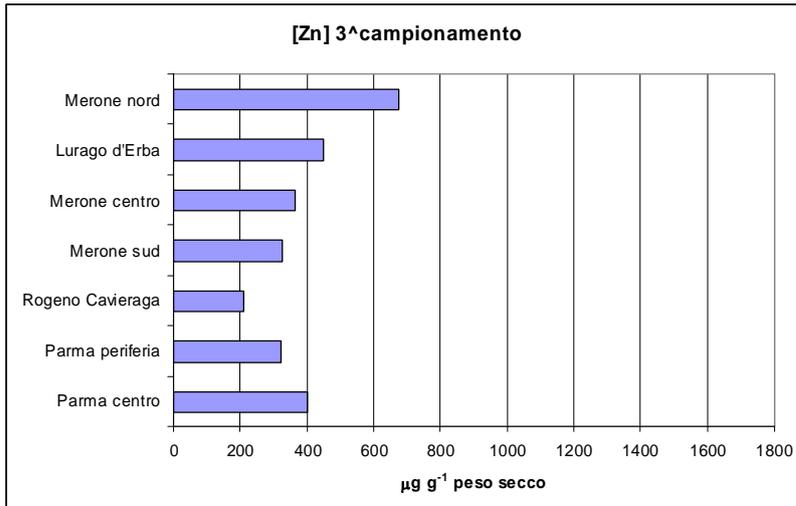
misurati a Parma è stata sempre inferiore a $24,9 \mu\text{g g}^{-1}$. Fino a qualche tempo fa, ed in parte ancor oggi, la fonte principale di Pb era la combustione degli additivi antidetonanti delle benzine; attualmente, notevole è l'apporto dato dalle fonderie e dall'utilizzo di combustibili fossili.



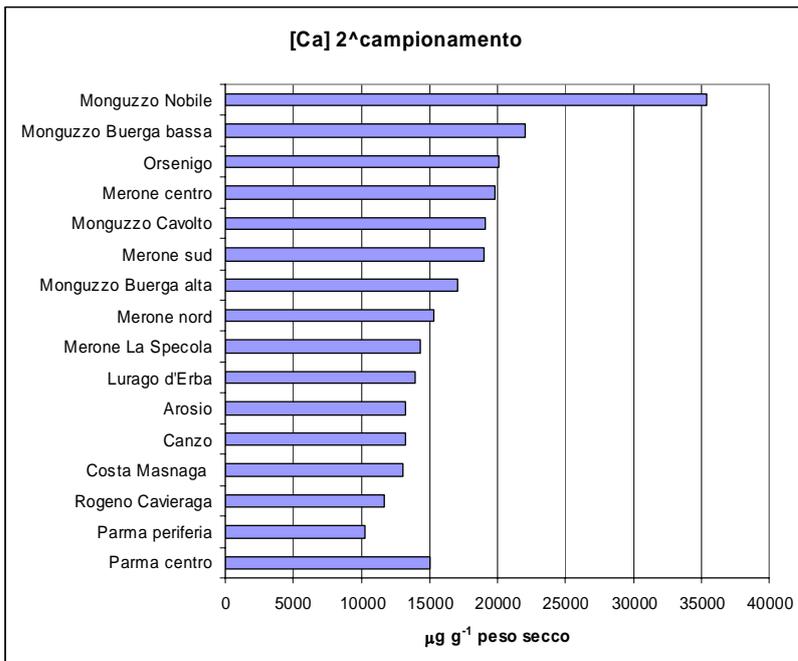
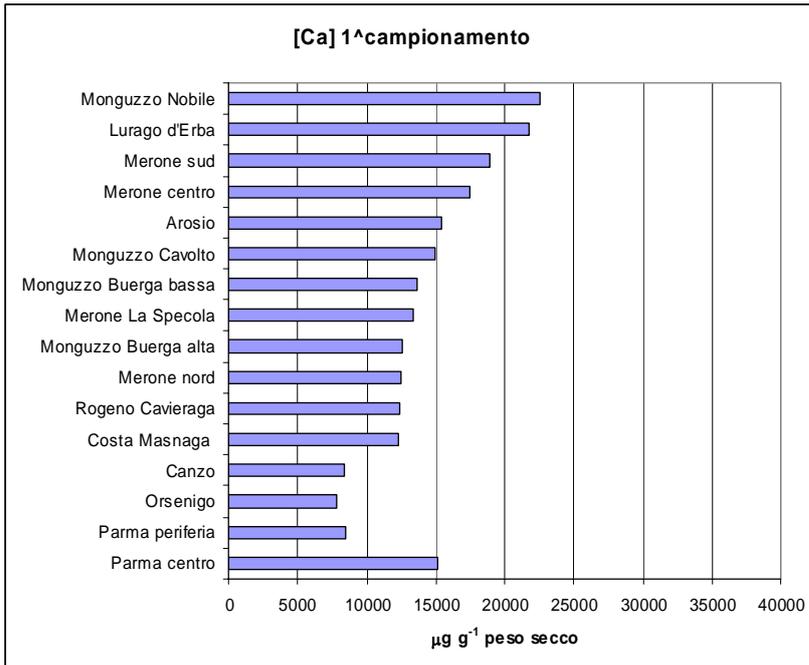


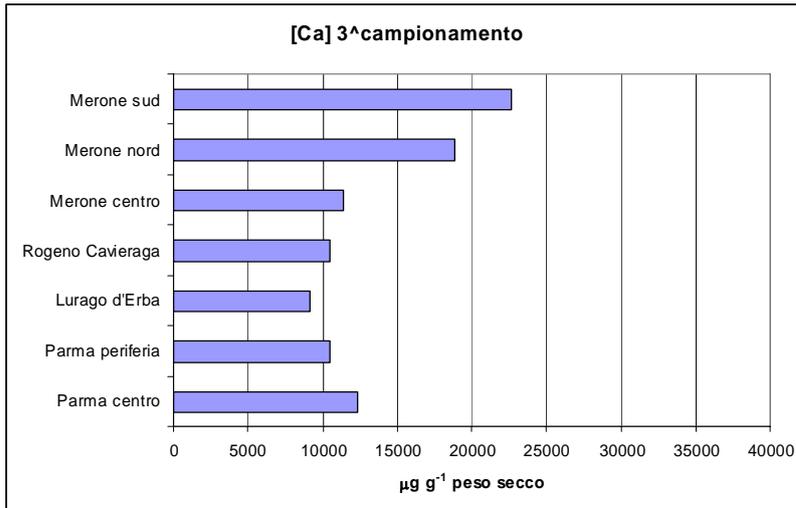
Per quanto riguarda la presenza di Cu, nel primo campionamento se ne sono misurati dai 331,4 µg g⁻¹ di Costa Masnaga Camisasca, fino ai 294,4, 268,0 e 255,1, rispettivamente, di Arosio, Lurago d'Erba e Rogeno Cavieraga. Nel secondo campionamento, si sono registrati 187,0 µg g⁻¹ di Cu a Merone La Specola e 179,5 a Monguzzo Nobile. Infine, nel terzo campionamento, i valori riscontrati in alcuni siti, intorno ai 220 µg g⁻¹, non si sono discostati dai valori altrettanto alti rinvenuti a Parma centro. Il Cu si impiega per produrre vari tipi di leghe, pitture, lastre fotografiche e certi additivi usati nell'allevamento suino, nell'industria del ferro e dell'acciaio e nella produzione di antiparassitari. Fonti secondarie risultano essere la combustione del carbone, del petrolio e l'incenerimento di rifiuti urbani.



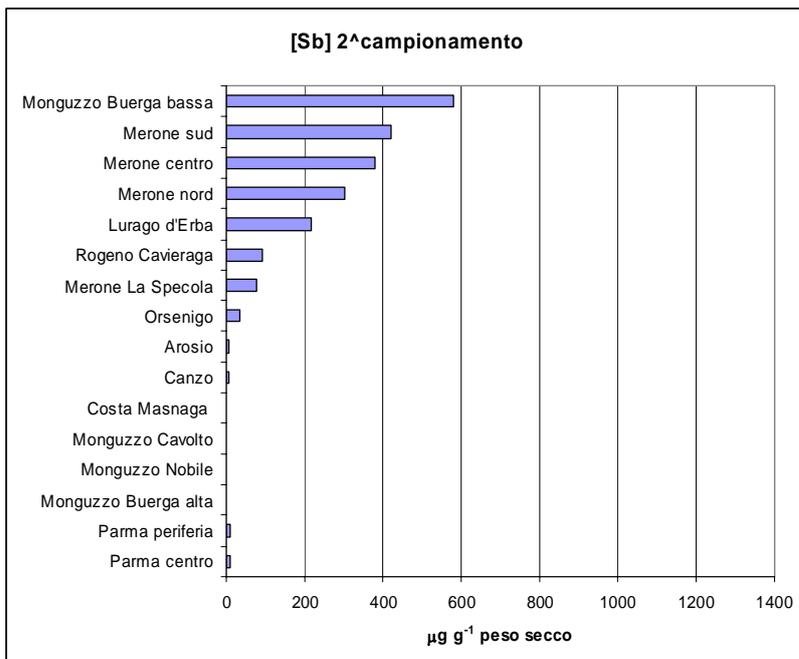
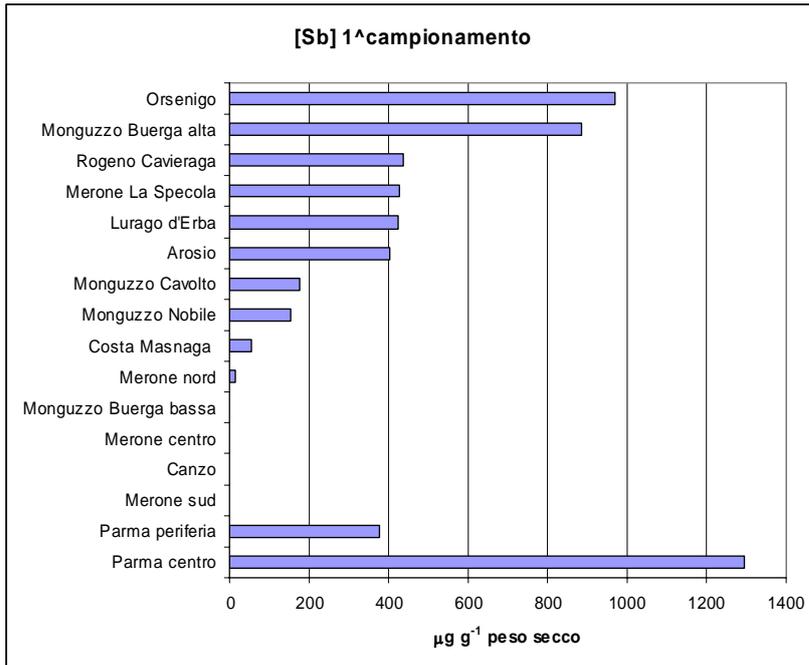


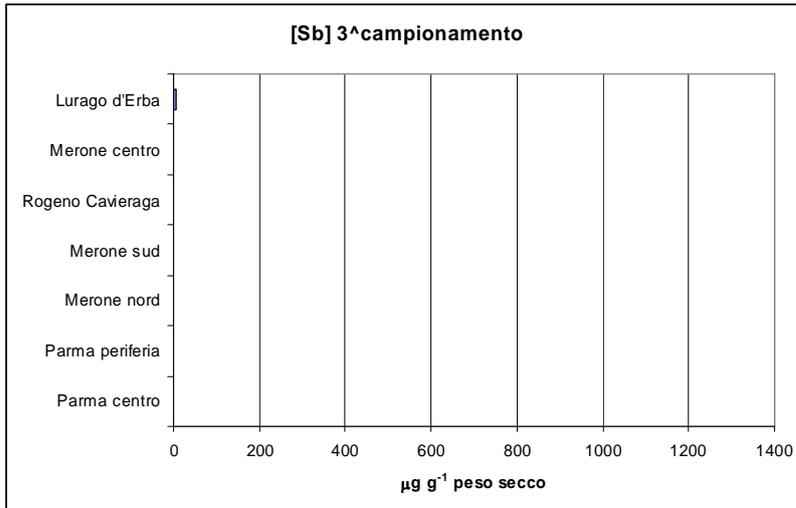
Nel caso dello Zn, nel primo campionamento valori notevolmente superiori ai siti di riferimento di Parma sono stati rinvenuti a Lurago d'Erba, Arosio, Merone La Specola e Rogeno Cavieraga (rispettivamente, 1567,5, 1463,2 1236,8 e 1102,2 µg g⁻¹). Nel secondo campionamento, si sono trovati 639,6 µg g⁻¹ a Monguzzo Nobile; nel terzo campionamento, infine, rilevante è stata la presenza di 675,2 µg g⁻¹ di Zn a Merone nord. Le principali fonti antropogeniche di Zn sono le fonderie, gli inceneritori, le miniere, le industrie della gomma, l'impiego di combustibili fossili, il traffico veicolare e l'uso di fertilizzanti ed antiparassitari.



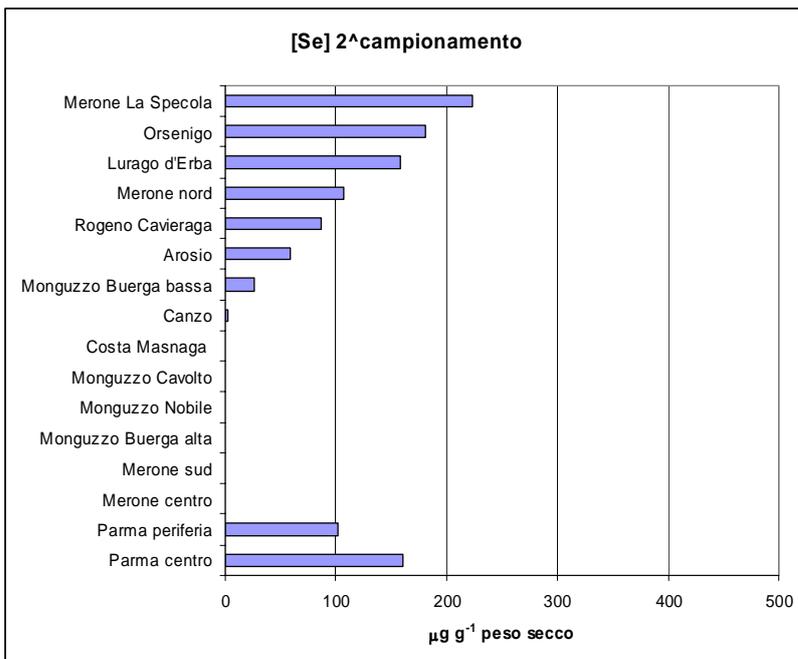
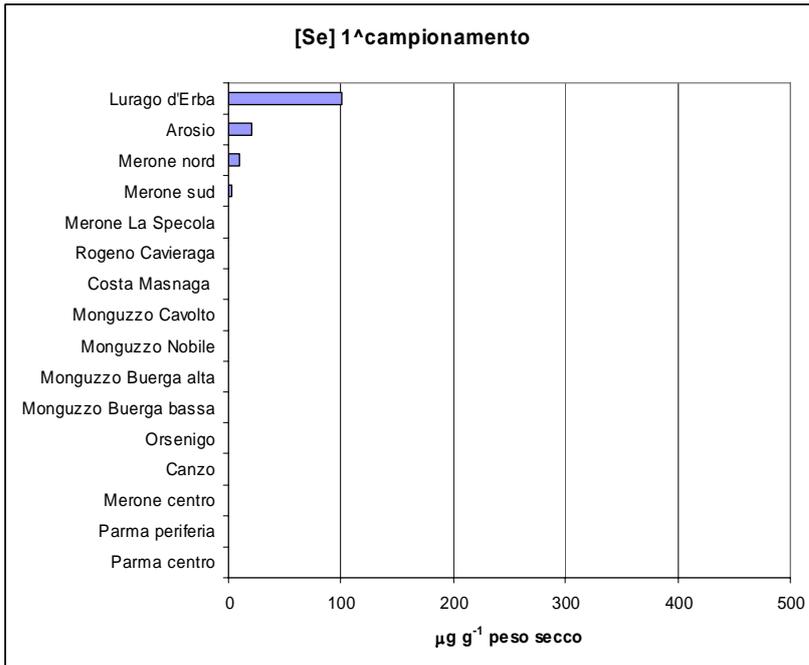


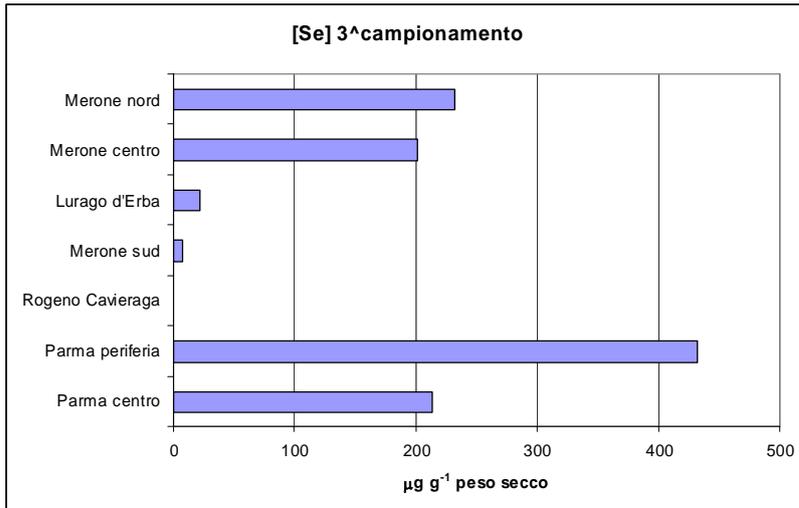
Per quanto riguarda il Ca, un elemento considerato un tipico *marker* di polvere di cementificio (Branquinho et al., 2008), nel primo campionamento sono stati rilevati 22,5, 21,8, 18,9 e 17,5 mg g⁻¹ di Ca, rispettivamente a Monguzzo Nobile, Lurago d'Erba, Merone sud e Merone centro. Nel secondo campionamento, rilevante è il valore di 35,4 mg g⁻¹ a Monguzzo Nobile, seguito dai 22,0 mg g⁻¹ di Monguzzo Buerga bassa, fino ai 19,0 mg g⁻¹ di Merone sud. Nel terzo campionamento i valori più elevati sono stati misurati a Merone sud e Merone nord, rispettivamente con 22,7 e 18,8 mg g⁻¹.





L'Sb ha avuto un comportamento particolare, nel senso che nel primo campionamento è stato rinvenuto in elevate concentrazioni anche nei siti di riferimento (fino ad oltre 1293 $\mu\text{g g}^{-1}$ a Parma centro), il che porterebbe ad escludere correlazioni stringenti tra attività del cementificio ed emissioni di Sb in atmosfera. Tuttavia, nel secondo campionamento, concentrazioni discrete di Sb sono state rinvenute a Monguzzo Buerga bassa (581,0 $\mu\text{g g}^{-1}$), Merone sud, Merone centro e Merone nord, contro valori molto bassi di Parma centro e periferia. Nel terzo campionamento i valori di Sb sono arrivati ad essere pari a 0 in tutti i siti, con leggera presenza soltanto a Lurago d'Erba. L'Sb molto puro è usato per alcuni tipi di dispositivi a semiconduttore, come i diodi ed i rivelatori a infrarossi. Le leghe di Sb sono anche usate in batterie, metalli a bassa frizione e guaine per cavi. I composti dell'Sb sono utilizzati per produrre materiali ignifughi, vernici, smalti, vetro e ceramica.





Nel primo campionamento le concentrazioni di Se rinvenute sono state relativamente elevate soltanto a Lurago d'Erba ($101,2 \mu\text{g g}^{-1}$), mentre nel secondo e terzo campionamento si sono sempre collocate abbastanza in linea con quelle di Parma periferia e centro, con un picco di $223,03 \mu\text{g g}^{-1}$ a Merone La Specola. Il Se è usato nell'industria per la produzione di leghe con ferro e rame, di componenti elettronici come fotocellule, nonché di vetro, plastica e ceramiche; è utile per accrescere la resistenza al calore, alle ossidazioni e alle abrasioni della gomma, e come lubrificante.

Pertanto, in generale:

dalle analisi sopra riportate emerge che nella maggior parte dei siti di biomonitoraggio i talli lichenici possiedono, rispetto ai siti di riferimento:

- 1) maggiori o molto maggiori concentrazioni di Ni e Pb;
- 2) relativamente maggiori concentrazioni di Cu, Cr e Zn;
- 3) concentrazioni paragonabili di Cd, Sb, Se e Ca, quest'ultimo buon *marker* di inquinamento da polveri di cementificio. All'analisi, altri elementi quali As, Tl, e V si sono collocati sempre sotto il limite di sensibilità strumentale.

E' interessante rimarcare che, come meglio specificato in seguito, si è osservata una certa fluttuazione tra le concentrazioni dei metalli nei vari campionamenti, in particolare Cu, Se, Cr, Pb e Sb. Tale fluttuazione può essere ascritta in parte alla normale variabilità temporale che si realizza nei vari siti di monitoraggio, nonché alle variazioni climatiche stagionali, quali *in primis* direzione ed intensità dei venti dominanti e piovosità. Non ultimo, tale variabilità potrebbe essere anche determinata da variazioni quantitative delle immissioni in atmosfera da parte delle potenziali fonti inquinanti, nonché dalle variazioni di altezza dello strato di inversione termica tra periodo autunno-invernale e primaverile-estivo.

Concentrazione dei metalli in funzione della distanza da Holcim

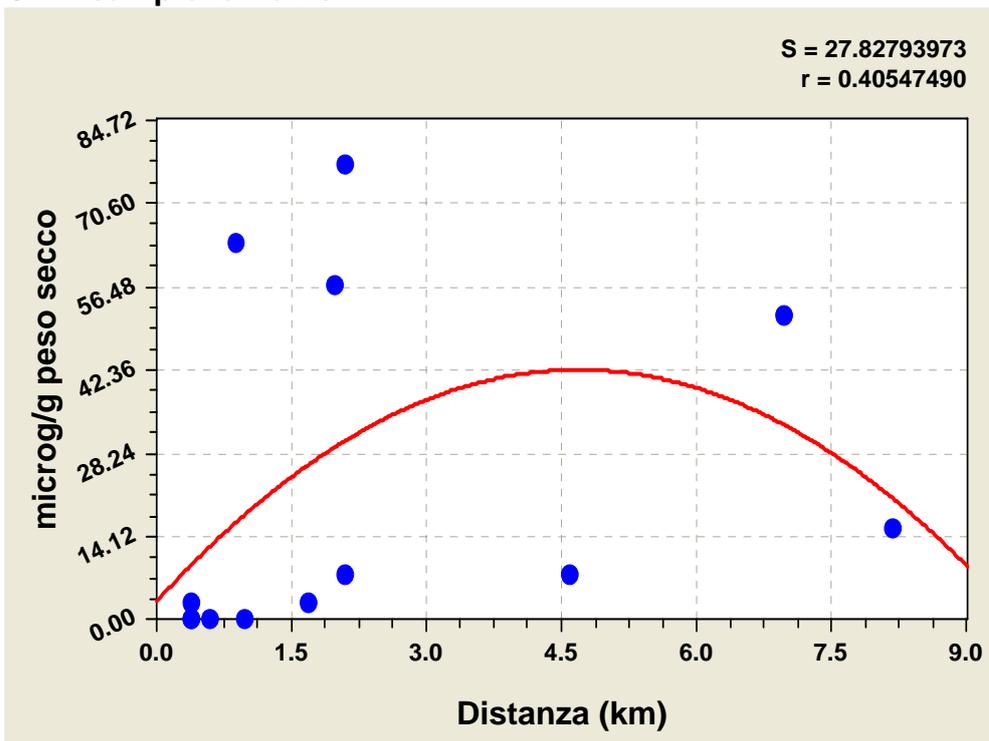
Preso atto della composizione quali-quantitativa dei metalli rinvenuti nei talli lichenici studiati, si è proceduto con un'analisi di regressione tra le concentrazioni dei metalli nei talli ($\mu\text{g g}^{-1}$ peso secco) e la distanza (km in linea d'aria) dei siti di biomonitoraggio da Holcim. Ciò per verificare se le concentrazioni dei metalli subissero significative variazioni all'aumentare della distanza dei talli lichenici dal cementificio.

I grafici sotto rappresentati mostrano le curve di regressione ottenute sui dati stessi, per ogni metallo e per ogni campionamento. Indipendentemente dalle funzioni impiegate (indicate in calce alle figure), si nota un tendenziale calo della concentrazione di metallo presente nel tallo lichenico all'aumentare della distanza da Holcim.

In particolare, i modelli comportamentali più ricorrenti possono essere ricondotti a due principali tipologie: 1) alcuni metalli (es.: Cr, Cd e in parte Sb) paiono presentare una certa mobilità e ricadono maggiormente ad una distanza di circa 2,5-4,5 km dalla ipotizzata sorgente di emissione; 2) altri metalli (es.: Ni, Ca, Zn, Cu, Pb e in parte Sb) sembrano invece meno mobili e tendono a ricadere maggiormente entro 1,5 km della supposta sorgente di emissione, con valori più elevati vicino alla sorgente e via via calanti allontanandosi da essa.

Maggiore accuratezza nel modello di ricaduta tra 1° e 2° campionamento è stata evidenziata per Ni, Cr, Ca, minore per Cu, Zn, Pb ed Sb.

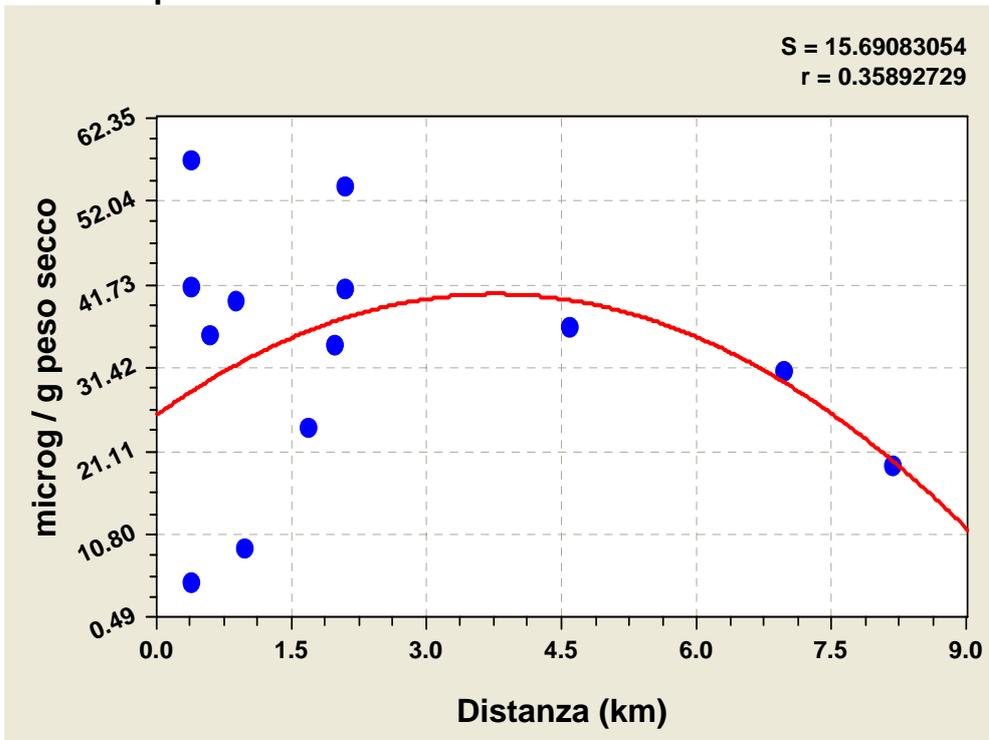
Cr 1° campionamento



Quadratic Fit: $y=a+bx+cx^2$

Coefficient Data: $a = 3.2515541$ $b = 16.68533$ $c = -1.7785896$

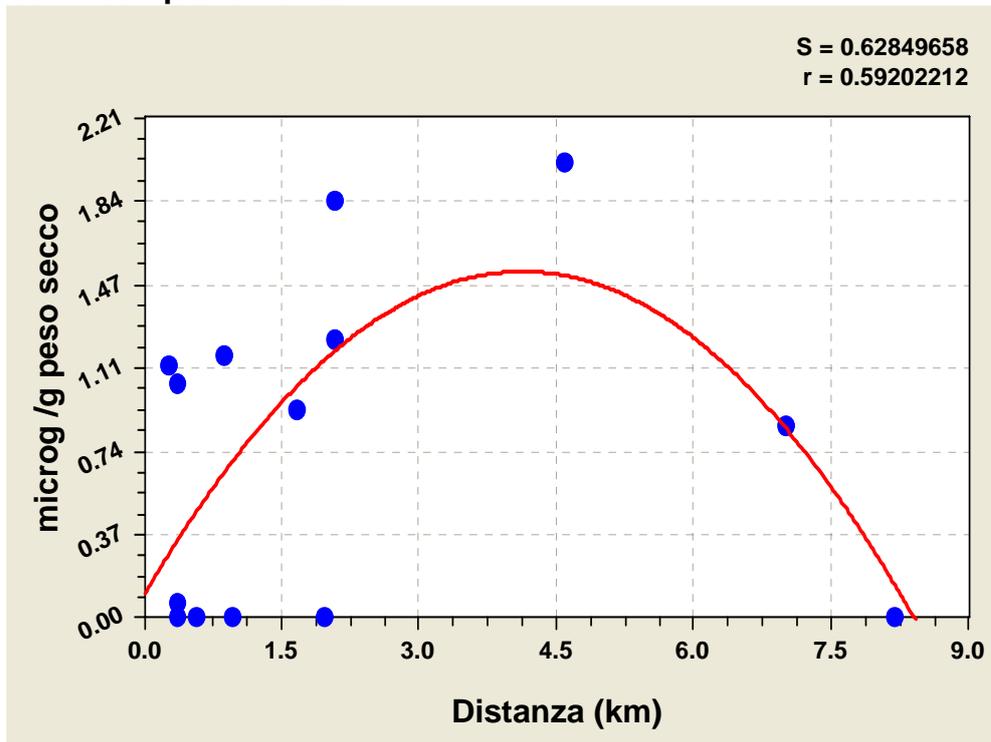
Cr 2° campionamento



Quadratic Fit: $y=a+bx+cx^2$

Coefficient Data: $a = 25.594365$ $b = 7.9219774$ $c = -1.0526896$

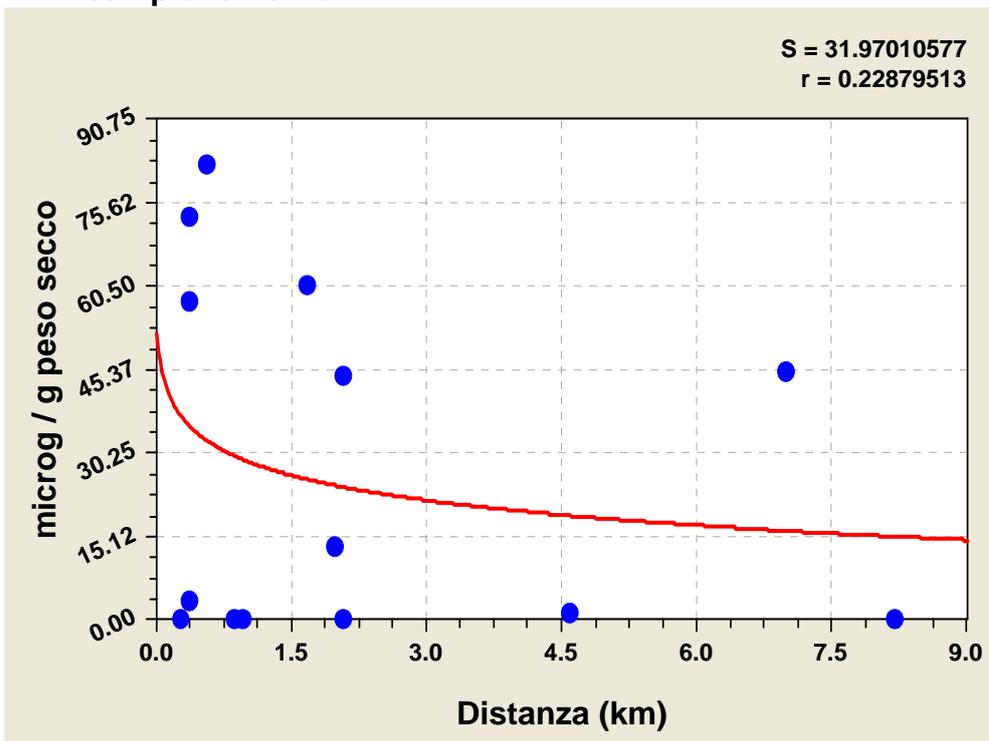
Cd 2° campionamento



Quadratic Fit: $y=a+bx+cx^2$

Coefficient Data: $a = 0.09002162$ $b = 0.6985819$ $c = -0.084591495$

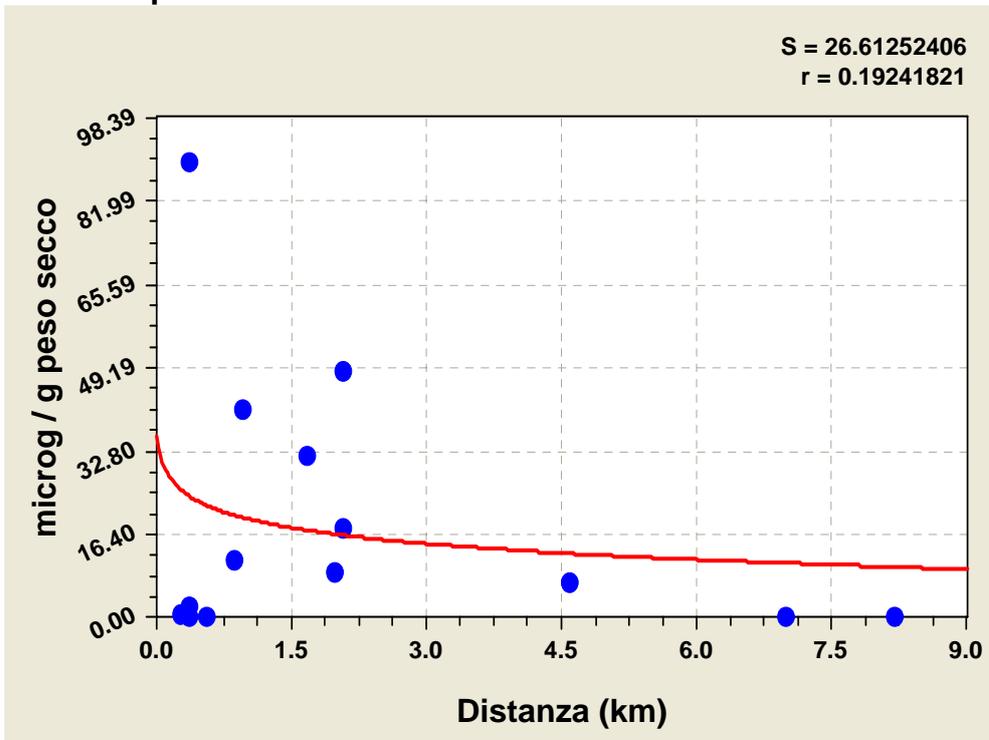
Ni 1° campionamento



Logarithm Fit: $y=a+b*\ln(x)$

Coefficient Data: $a = 28.997431$ $b = -6.581021$

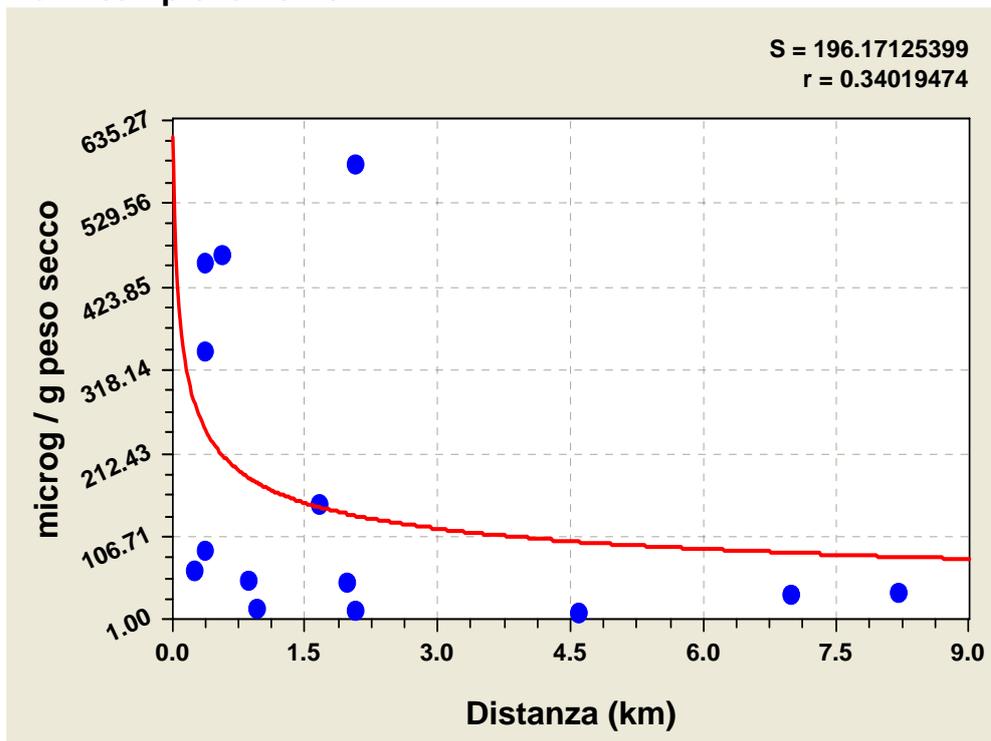
Ni 2° campionamento



Logarithm Fit: $y=a+b*\ln(x)$

Coefficient Data: $a = 19.654146$ $b = -4.5703738$

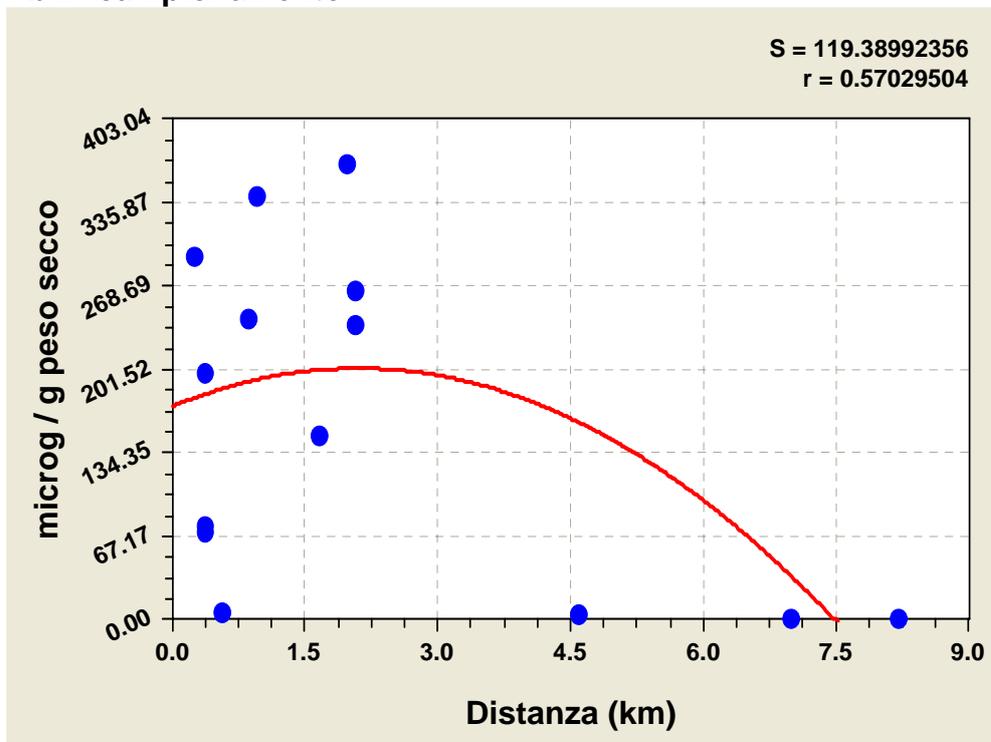
Pb 1° campionamento



Power Fit: $y=ax^b$

Coefficient Data: $a = 173.86086$ $b = -0.35931667$

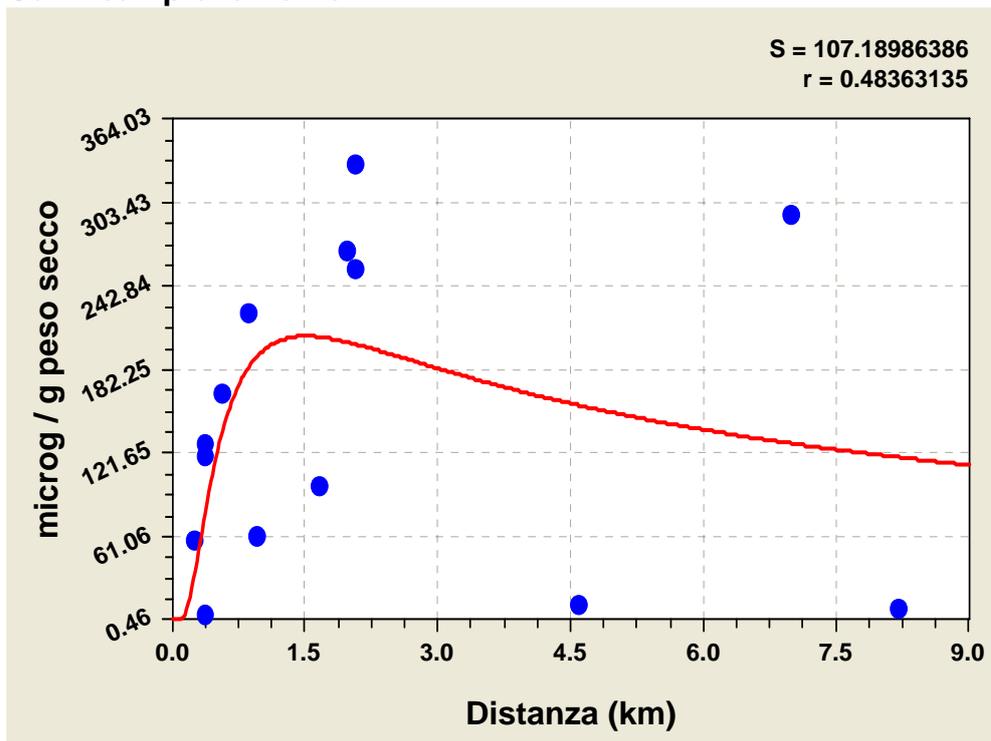
Pb 2° campionamento



Quadratic Fit: $y=a+bx+cx^2$

Coefficient Data: $a = 171.18179$ $b = 29.835023$ $c = -7.0572539$

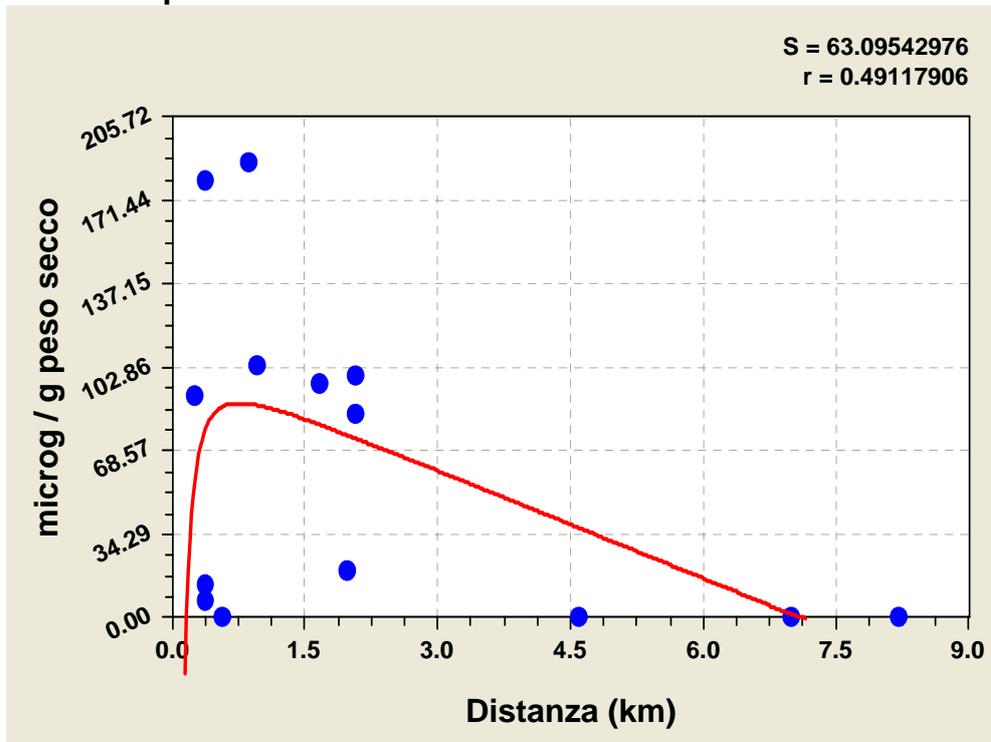
Cu 1° campionamento



$y = \exp(a + b/x + c \ln(x))$

Coefficient Data: $a = 6.2378036$ $b = -0.97238848$ $c = -0.63775016$

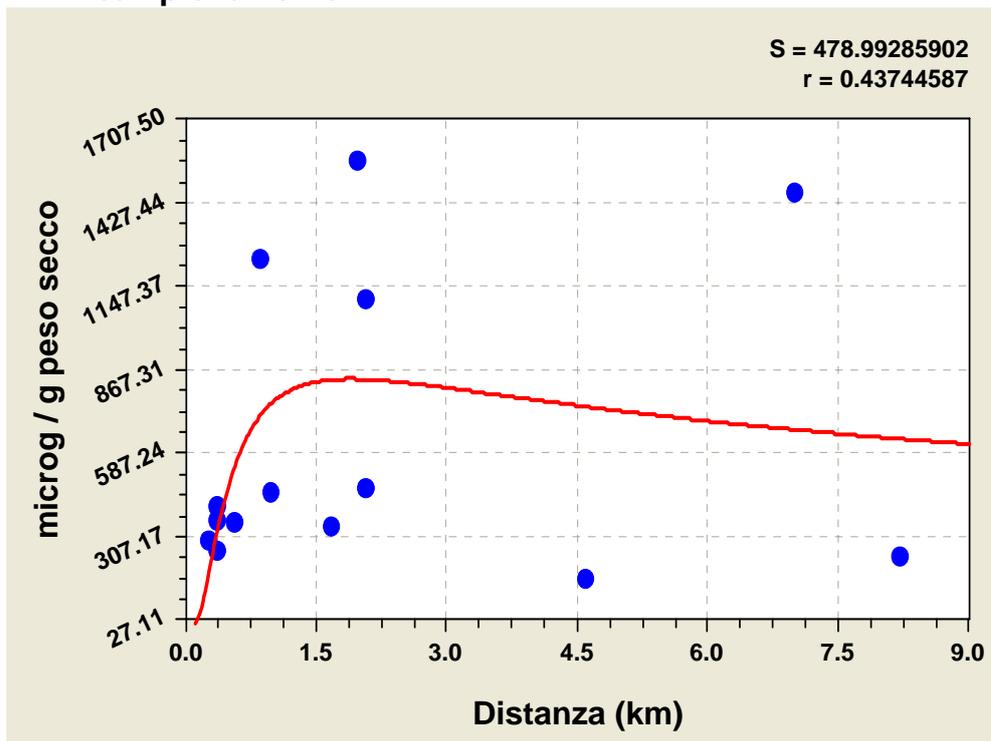
Cu 2° campionamento



$y = a + bx + c/x^2$

Coefficient Data: $a = 105.78071$ $b = -14.915387$ $c = -3.5082402$

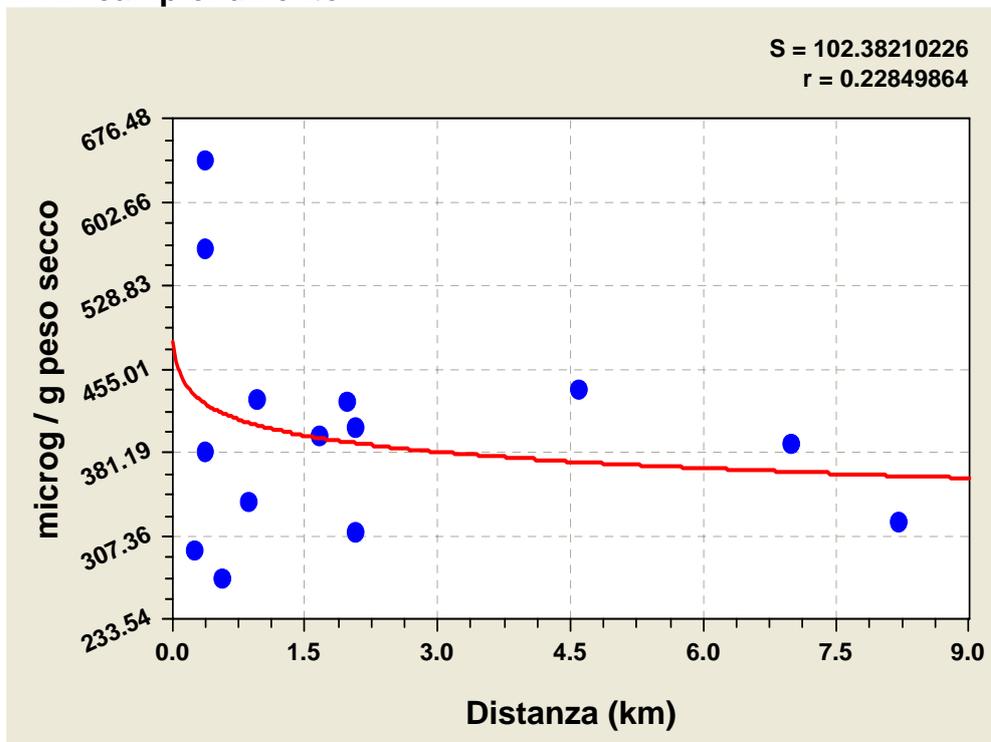
Zn 1° campionamento



$y = \exp(a + b/x + c \ln(x))$

Coefficient Data: $a = 7.3821679$ $b = -0.75491551$ $c = -0.39712277$

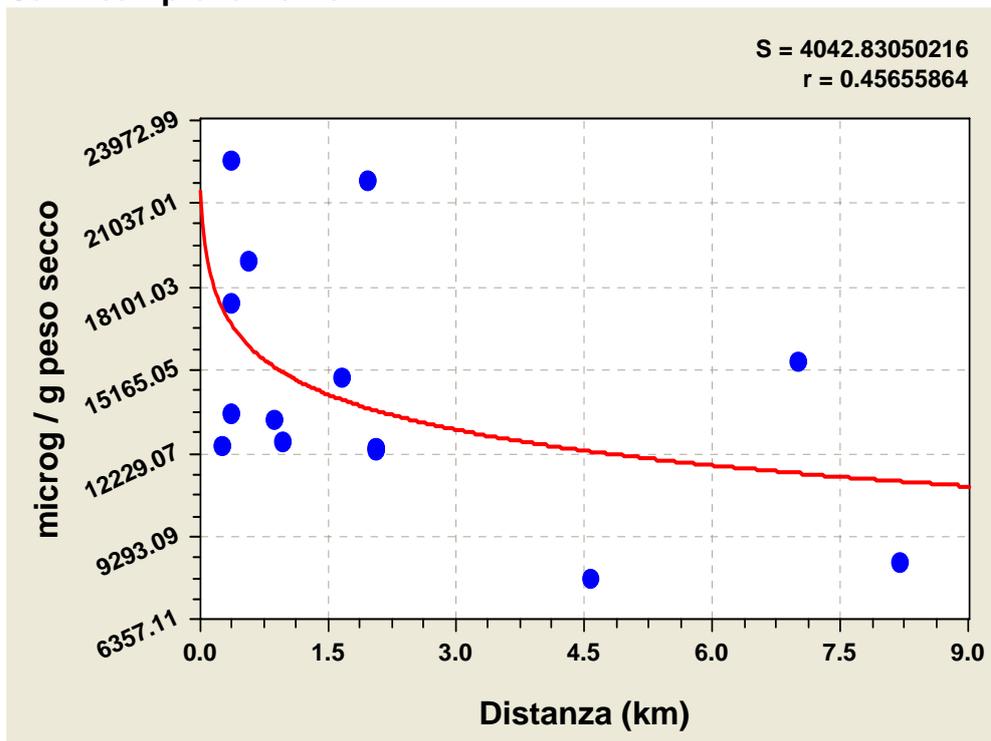
Zn 2° campionamento



Logarithm Fit: $y = a + b \ln(x)$

Coefficient Data: $a = 405.53209$ $b = -21.046458$

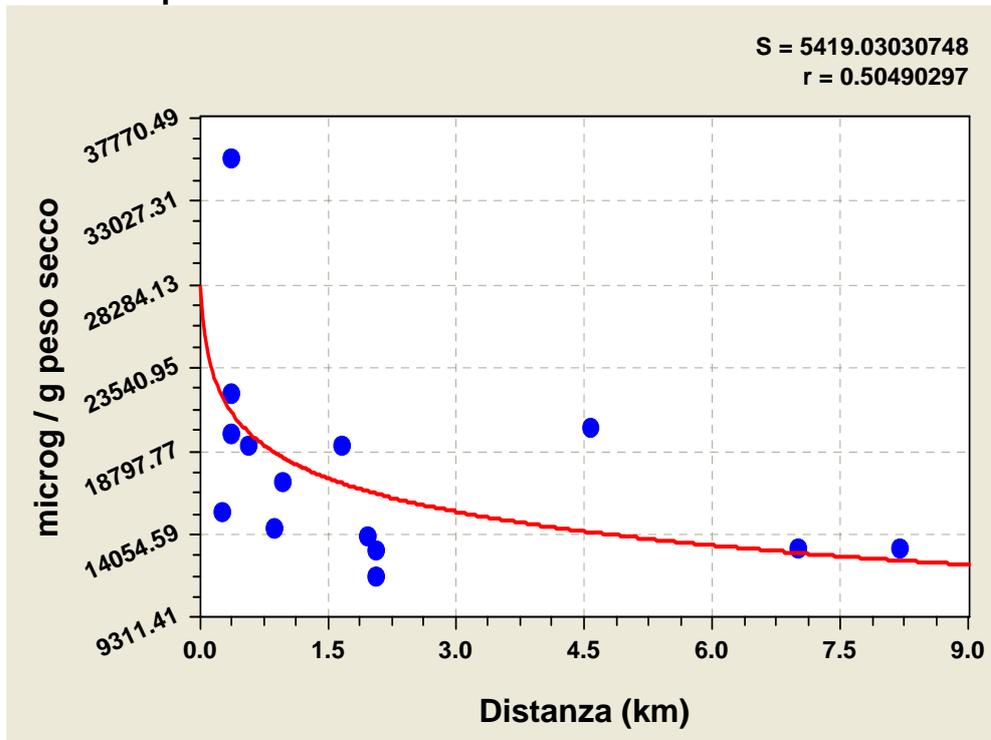
Ca 1° campionamento



Logarithm Fit: $y=a+b*\ln(x)$

Coefficient Data: $a = 15062.466$ $b = -1817.0581$

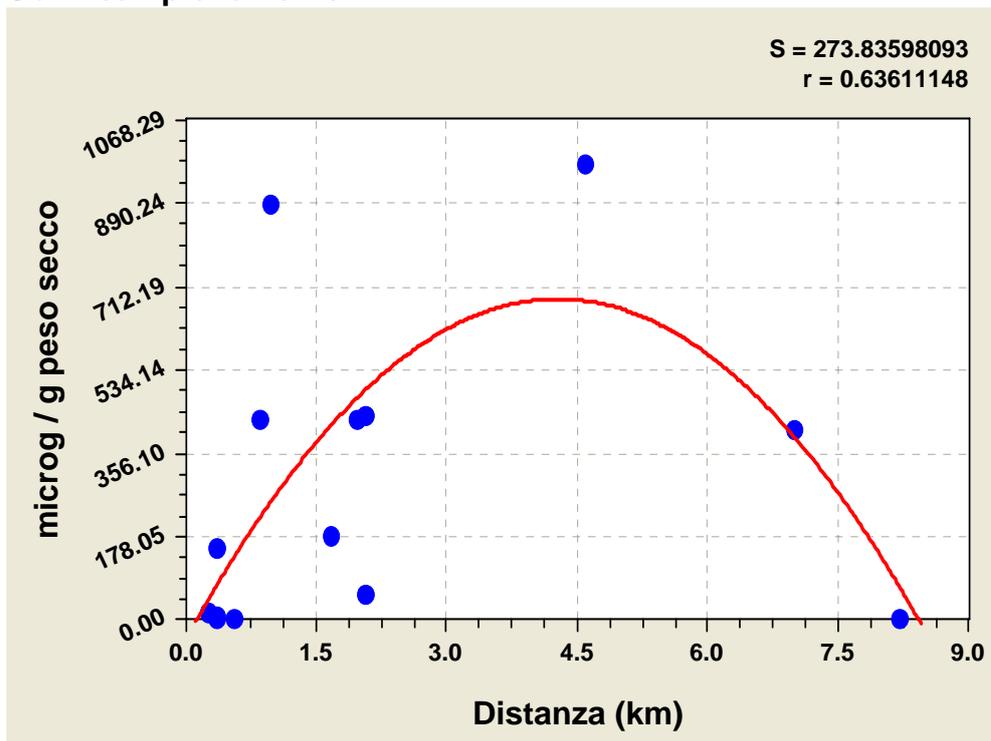
Ca 2° campionamento



Logarithm Fit: $y=a+b*\ln(x)$

Coefficient Data: $a = 18413.383$ $b = -2776.2408$

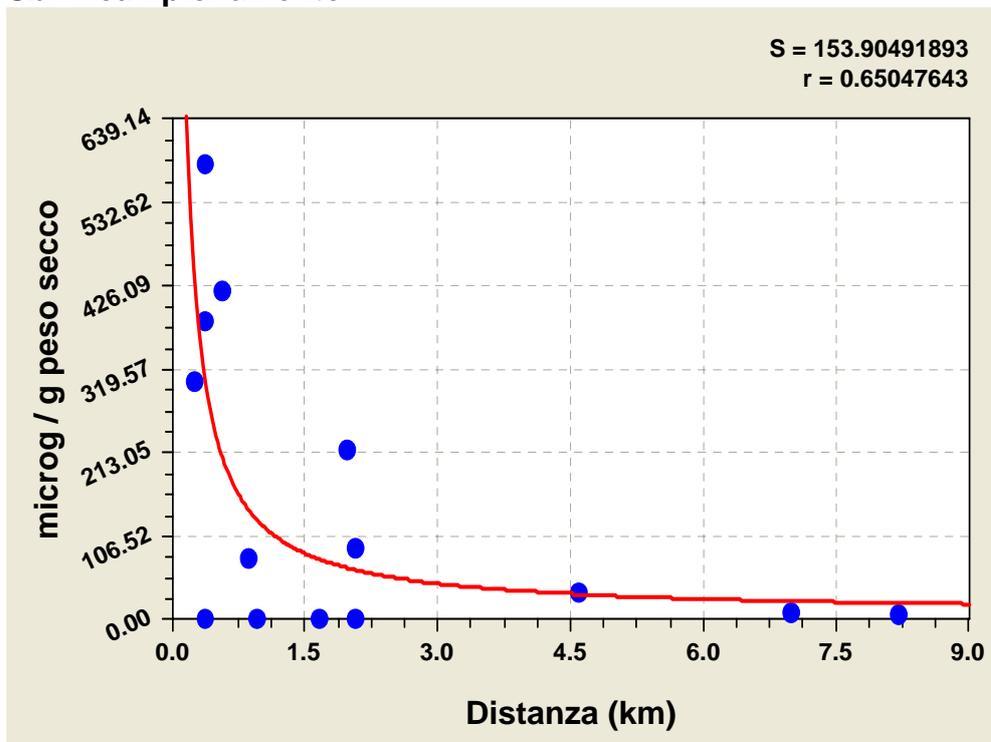
Sb 1° campionamento



Quadratic Fit: $y=a+bx+cx^2$

Coefficient Data: $a = -48.303032$ $b = 343.37781$ $c = -40.154164$

Sb 2° campionamento



Hyperbolic Fit: $y=a+b/x$

Coefficient Data: $a = 7.3004865$ $b = 117.93578$

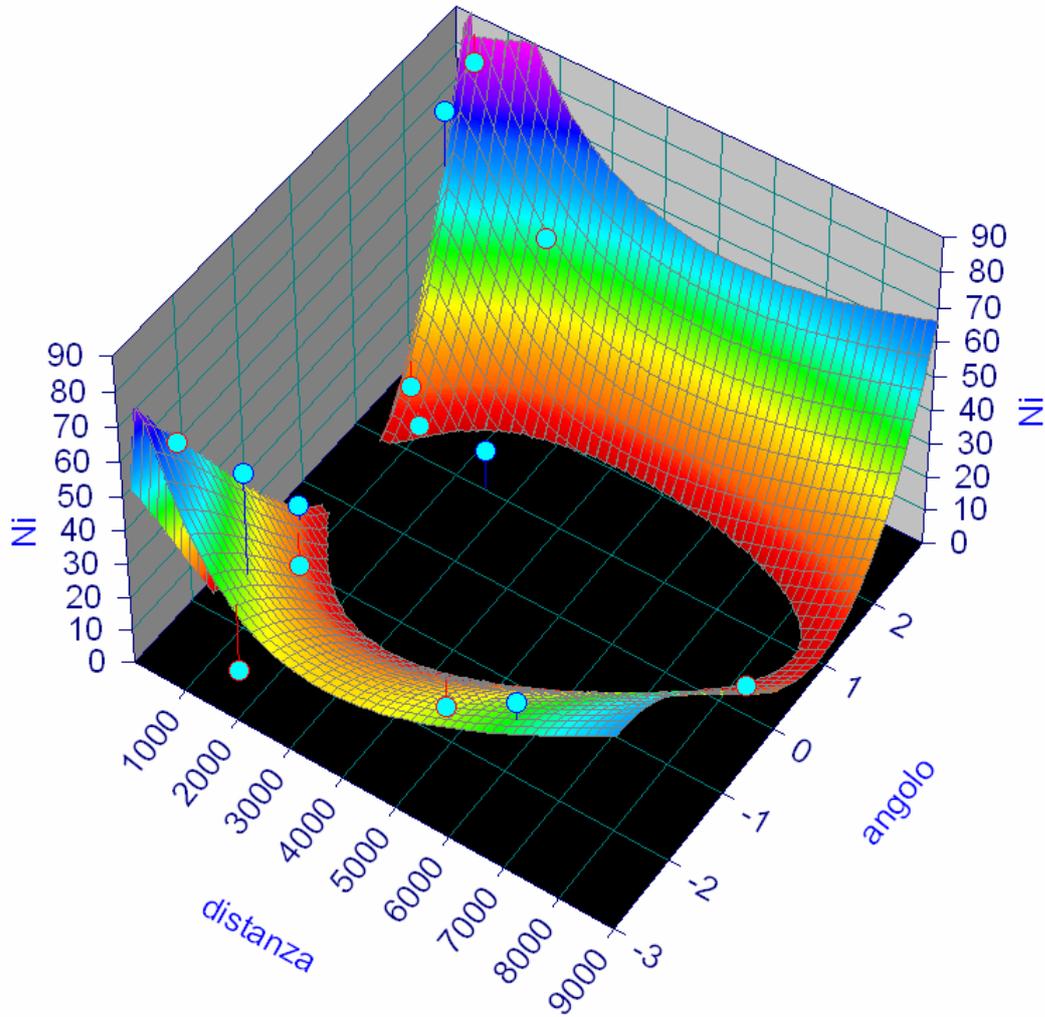
Per i due metalli rinvenuti in concentrazioni maggiori o molto maggiori rispetto ai siti di riferimento, cioè Ni e Pb, si sono anche approntati dei modelli di regressione tridimensionali, che tengono conto non solo della distanza da Holcim, ma contemporaneamente anche dell'angolo di ricaduta del metallo medesimo. La distanza di ricaduta assieme all'angolo relativo rappresentano infatti il miglior stimatore per tenere in giusta considerazione anche l'intensità e la direzione dei venti dominanti.

Nelle quattro modellizzazioni di seguito riportate, relative rispettivamente a Ni (1° e 2° campionamento) e Pb (1° e 2° campionamento), sull'asse x sono posizionate le distanze in metri dal cementificio, mentre sull'asse y sono posizionati gli angoli (espressi in radianti; 1 radiante = 57,3°) rispetto all'asse nord-sud, che corrisponde a 0 radianti. I valori positivi di radianti indicano uno spostamento da nord verso est, mentre i valori negativi da nord verso ovest. Sull'asse z, infine, è indicata la concentrazione dei metalli.

Come già evidenziato dalle curve di regressione bidimensionali di cui sopra, anche il trend indicato dai modelli tridimensionali mostra valori più elevati di ricaduta di Ni e Pb nell'intorno del cementificio, indipendentemente dall'angolo di ricaduta. Invece, allontanandosi dalla potenziale sorgente, si ottengono valori di ricaduta più bassi vicino all'asse nord-sud, contro valori più elevati vicino all'asse est-ovest. Gli alti coefficienti di regressione indicano che il modello utilizzato ha catturato in modo accurato l'informazione spaziale di ricaduta dei metalli. Non ultimo, vale la pena sottolineare che, avendo a disposizione l'equazione della ricaduta di Ni e Pb (riportata nelle figure), è possibile stimare i valori stessi anche in siti del comprensorio di Merone dove di fatto non sono stati effettuati campionamenti.

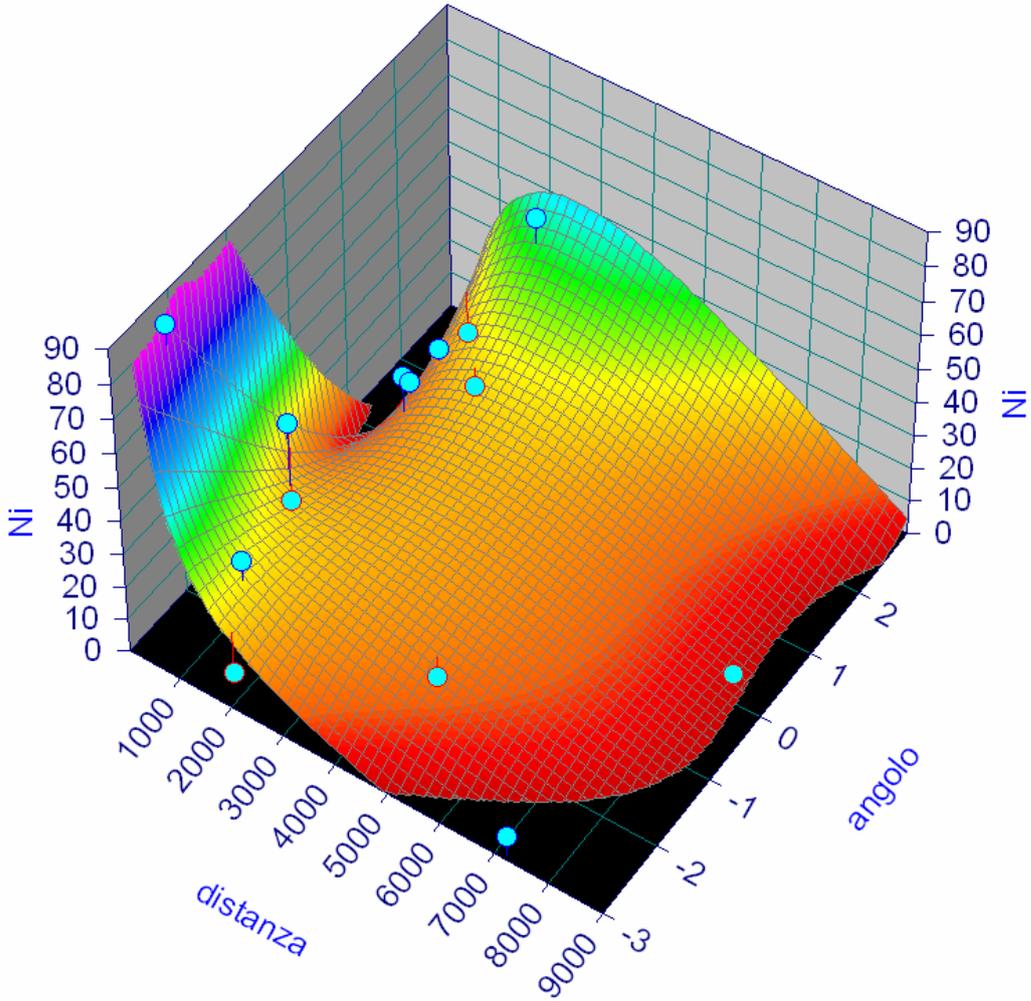
primo camp distanza, angolo, Ni

$z=a+b\ln x+cy+d(\ln x)^2+ey^2+f\ln x+g(\ln x)^3+hy^3+iy^2\ln x+jy(\ln x)^2$
r²=0.84097915 DF Adj r²=0.31090964 FitStdErr=22.68326 Fstat=2.3504371
a=-3680.6062 b=1556.8021 c=-85.661104 d=-217.29486 e=23.052441
f=21.719686 g=9.9783901 h=1.8614149 i=-1.9203572 j=-1.5380386



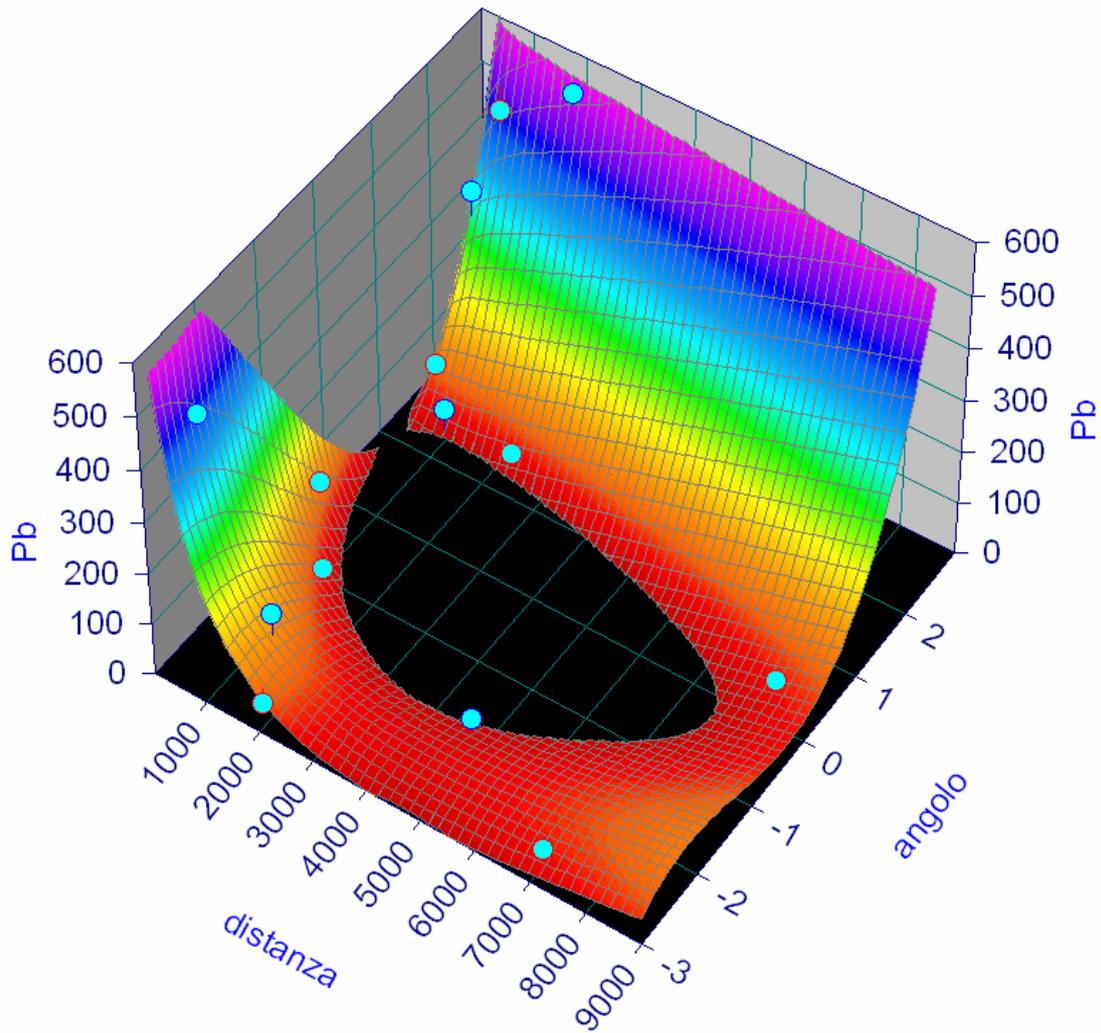
secondo camp distanza, angolo, Ni

$z=a+b\ln x+cy+d(\ln x)^2+ey^2+fy\ln x+g(\ln x)^3+hy^3+iy^2\ln x+jy(\ln x)^2$
r²=0.82143359 DF Adj r²=0.22621224 FitStdErr=19.848991 Fstat=2.0445145
a=1890.1227 b=-795.7289 c=-295.99138 d=111.30071 e=14.414713
f=71.674433 g=-5.1327275 h=0.58356692 i=-1.6433504 j=-4.3179725



primo camp distanza, angolo, Pb

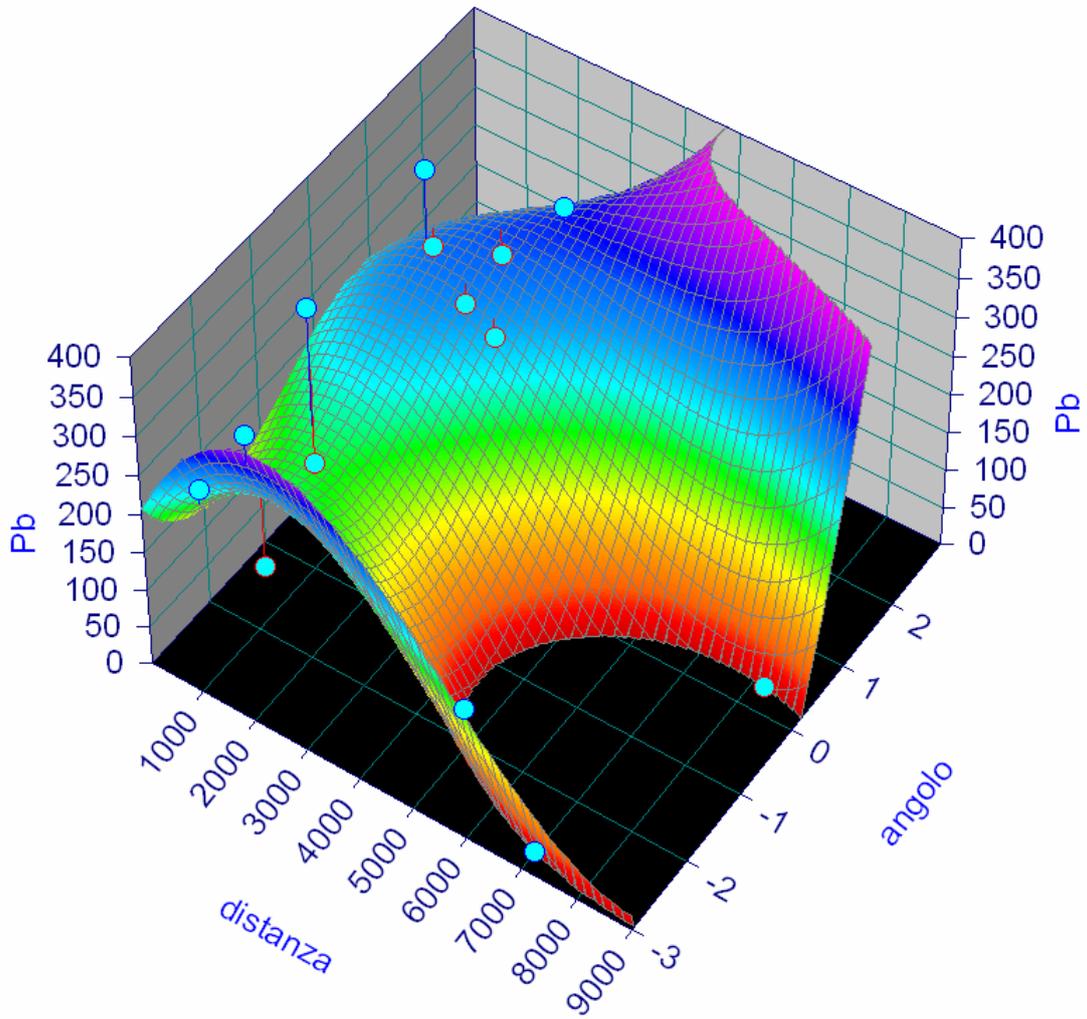
$z=a+b\ln x+cy+d(\ln x)^2+ey^2+fy\ln x+g(\ln x)^3+hy^3+iy^2\ln x+jy(\ln x)^2$
 $r^2=0.97683223$ DF Adj $r^2=0.89960632$ FitStdErr=54.997911 Fstat=18.739292
a=-2626.7437 b=1486.4567 c=-865.7772 d=-256.71587 e=59.835708
f=172.75273 g=13.801004 h=15.904268 i=0.032158373 j=-8.1091965



secondo camp.xls distanza, angolo, Pb

$$z = a + bx + cy + dx^2 + ey^2 + fxy + gx^3 + hy^3 + ixy^2 + jx^2y$$

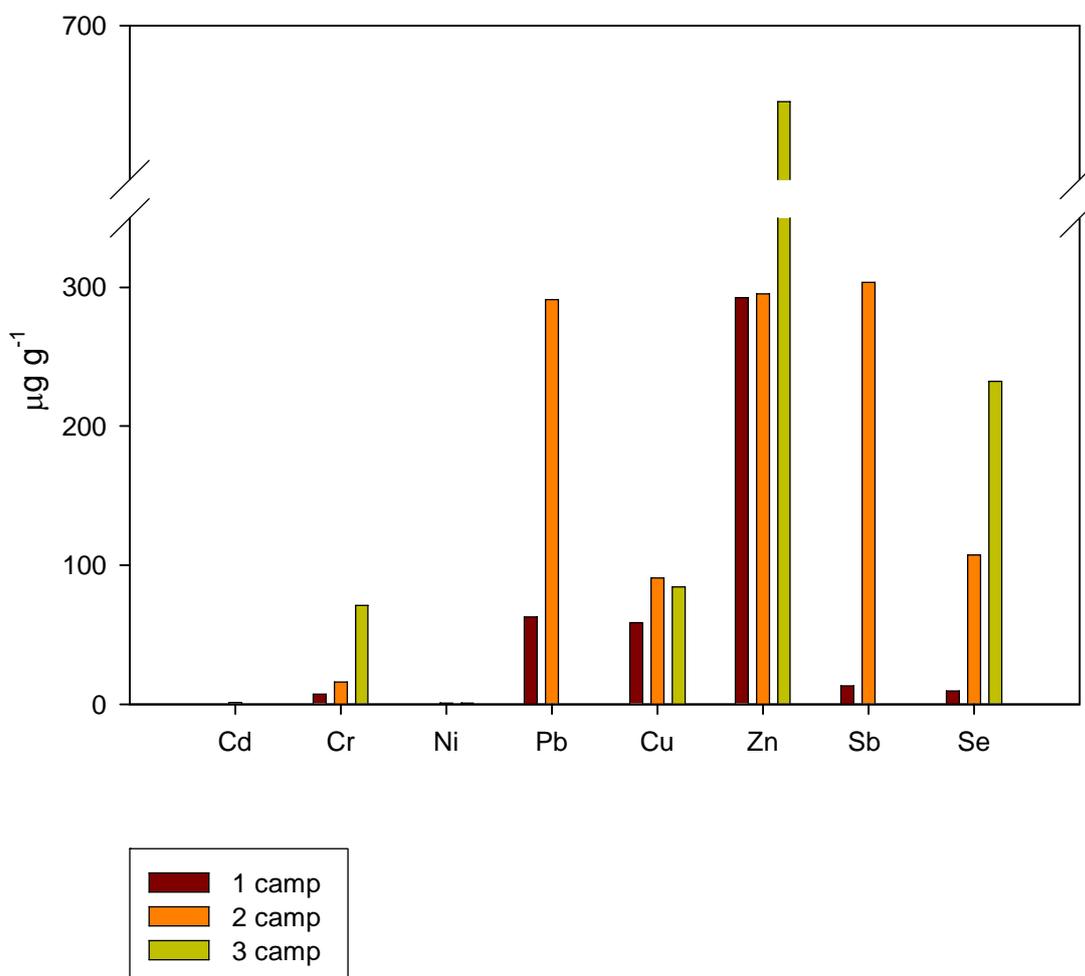
r²=0.72915349 DF Adj r²=-0.1736682 FitStdErr=125.4353 Fstat=1.1965014
a=204.53643 b=0.064845357 c=47.423291 d=-3.0249302e-05 e=-19.473039
f=0.0058124854 g=2.1957528e-09 h=-11.823525 i=0.010229599 j=2.4445448e-06



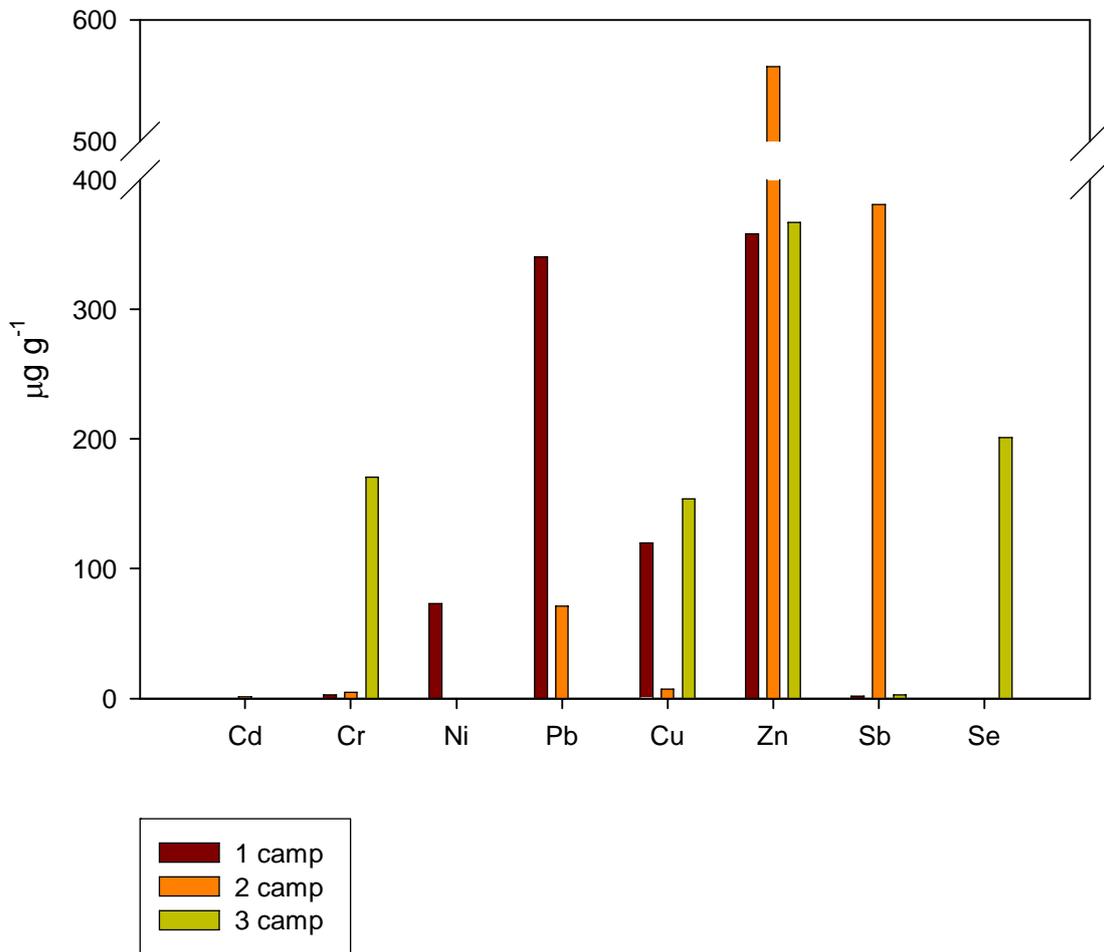
Metalli in ciascun sito

Una volta ottenute le informazioni sulla presenza dei metalli nei diversi siti e sulla loro distribuzione nel comprensorio di Merone, in funzione della distanza da Holcim (e, per Ni e Pb, anche dell'angolo), si è ritenuto importante visualizzare le sommatorie delle concentrazioni dei metalli rinvenute nei talli lichenici, sito per sito. Tra i metalli è stato omesso il Ca per evitare di "schiacciare verso il basso" (*masking* statistico) le concentrazioni degli altri elementi.

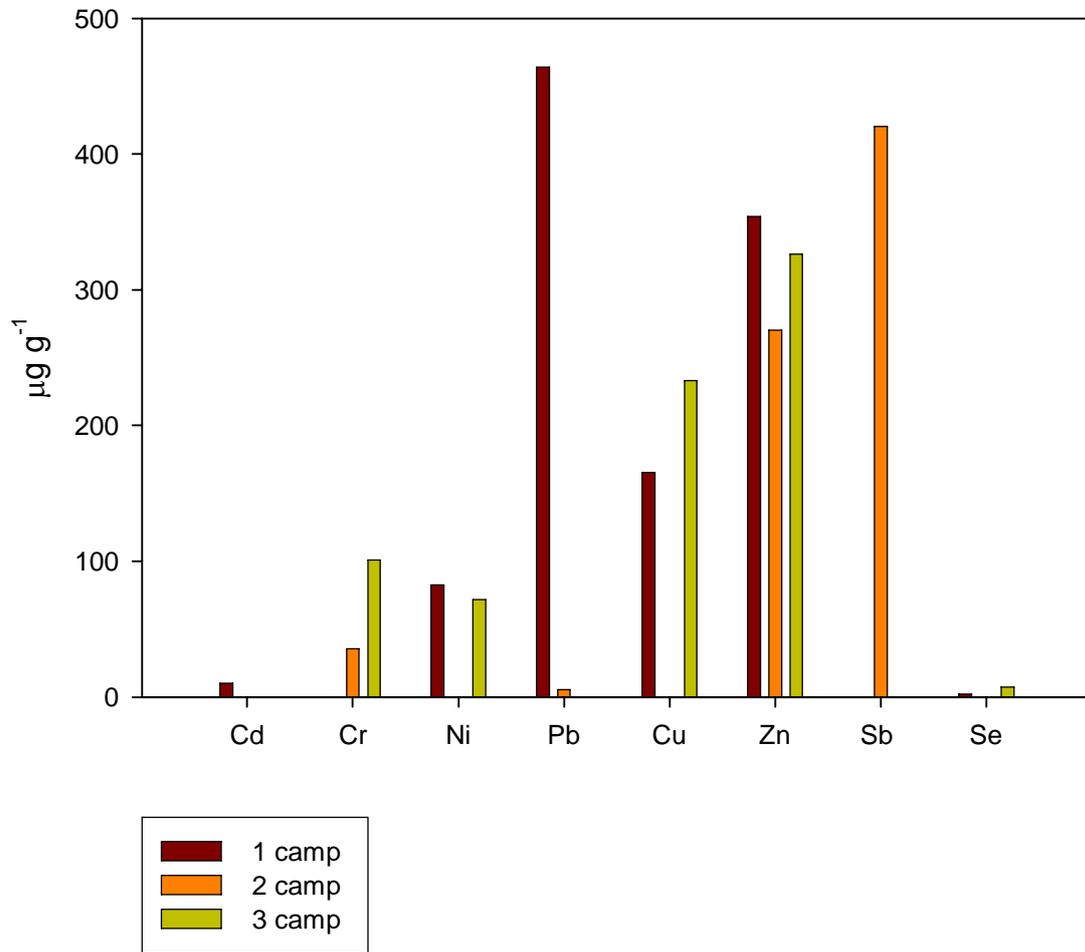
Merone nord



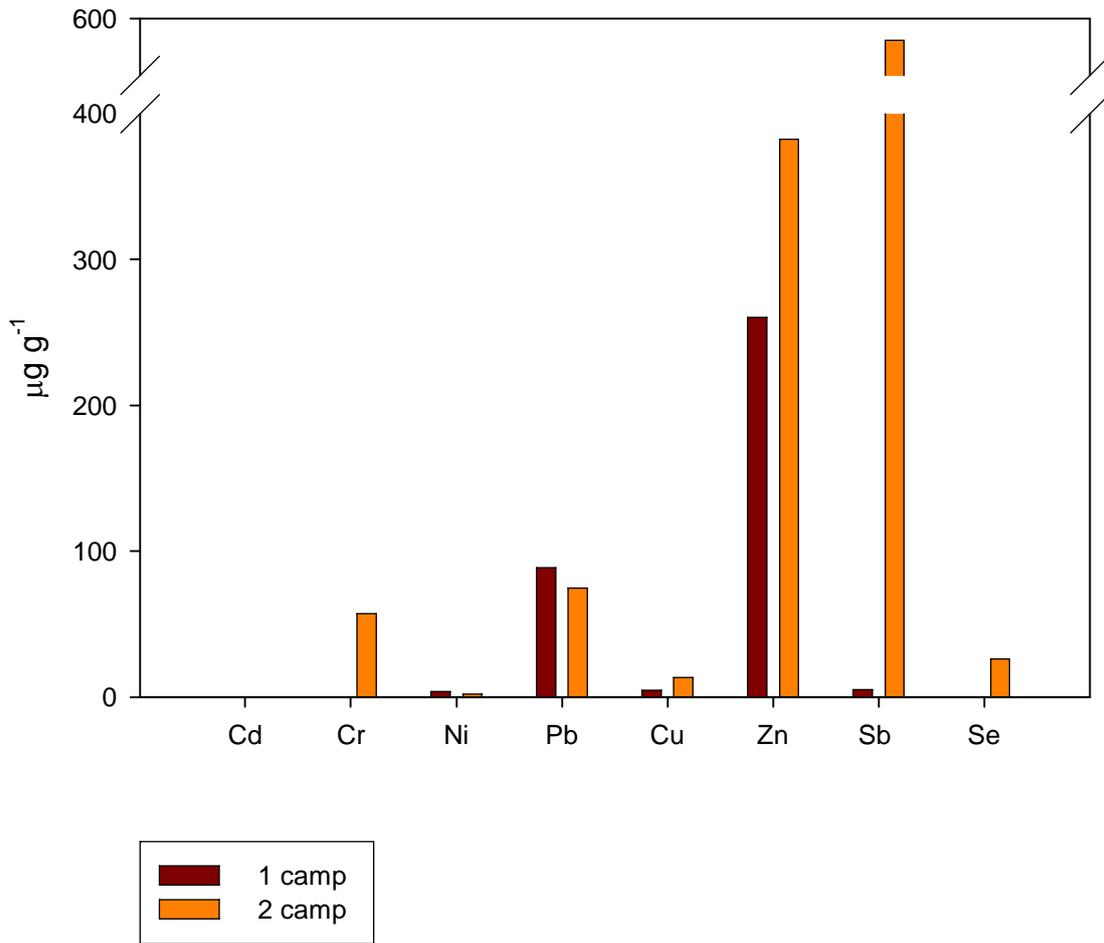
Merone centro



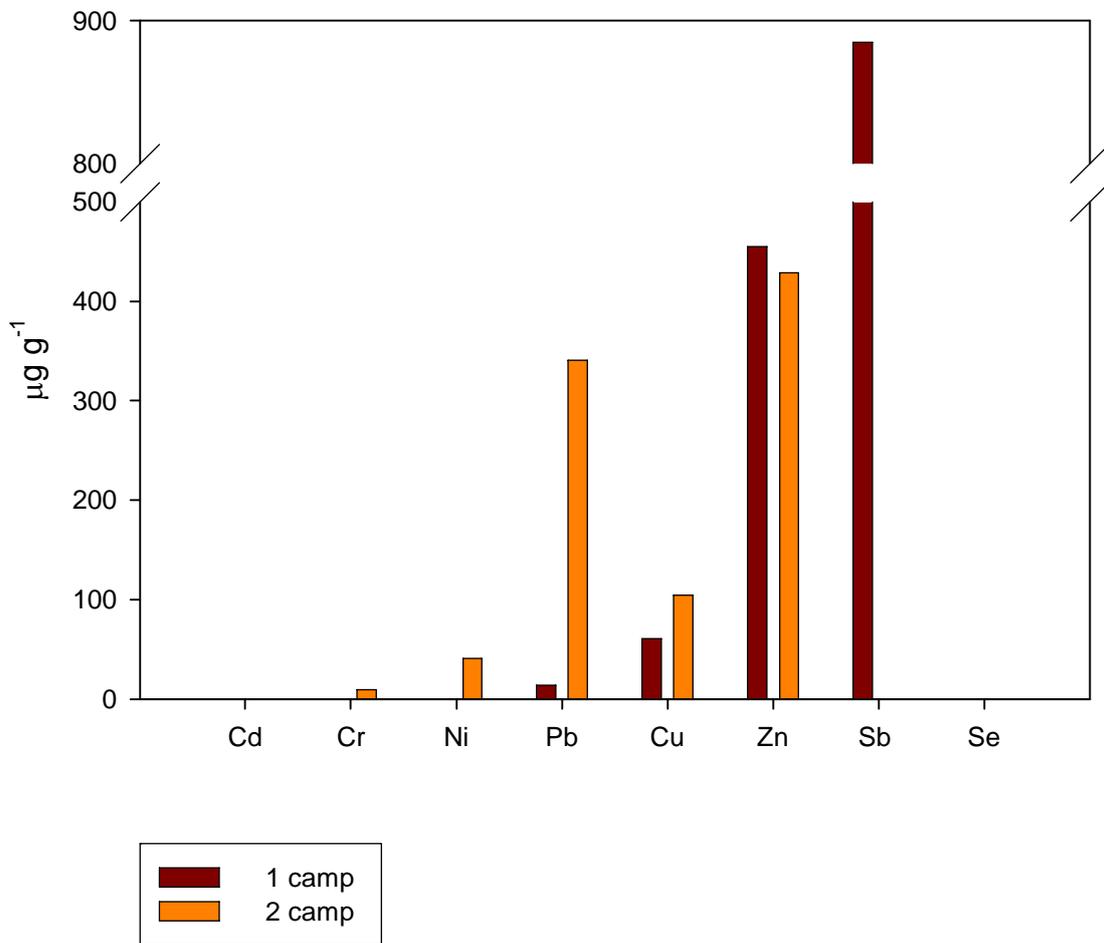
Merone sud



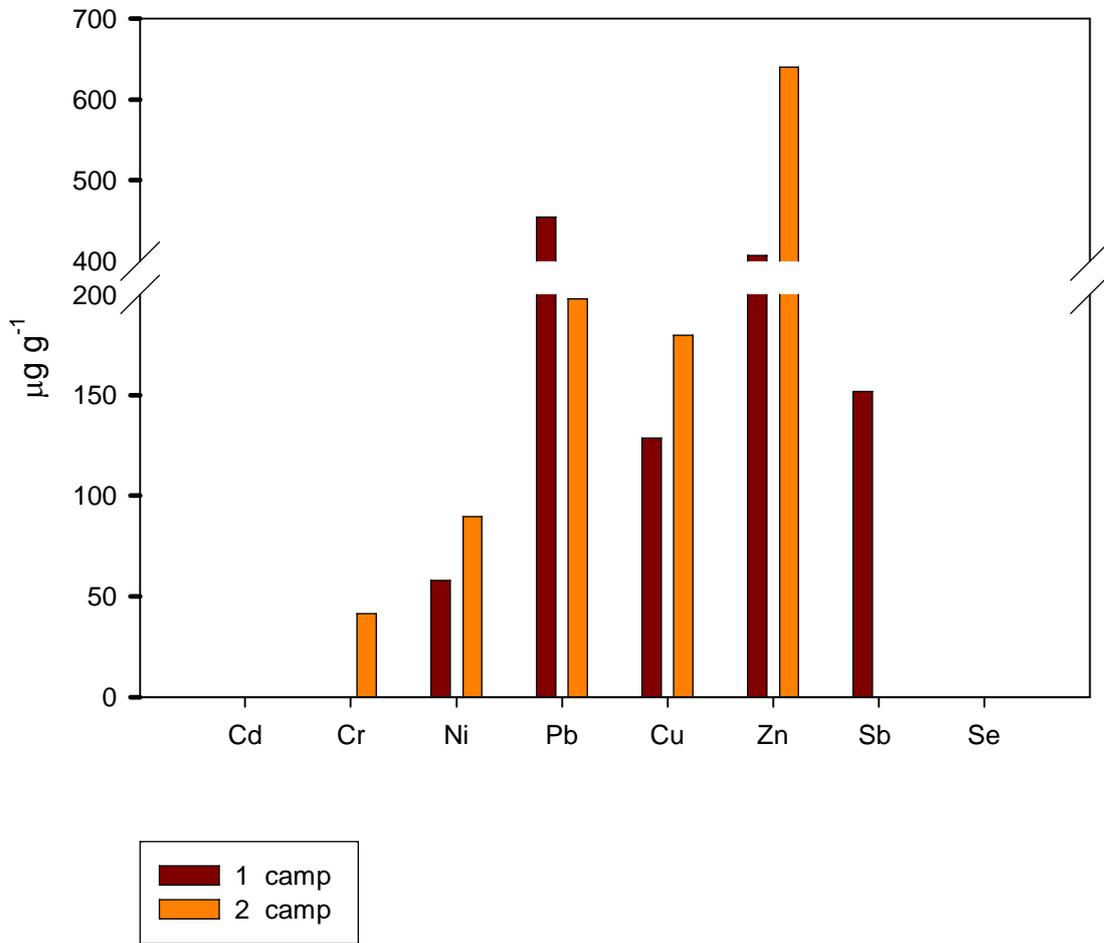
Monguzzo Buerga bassa



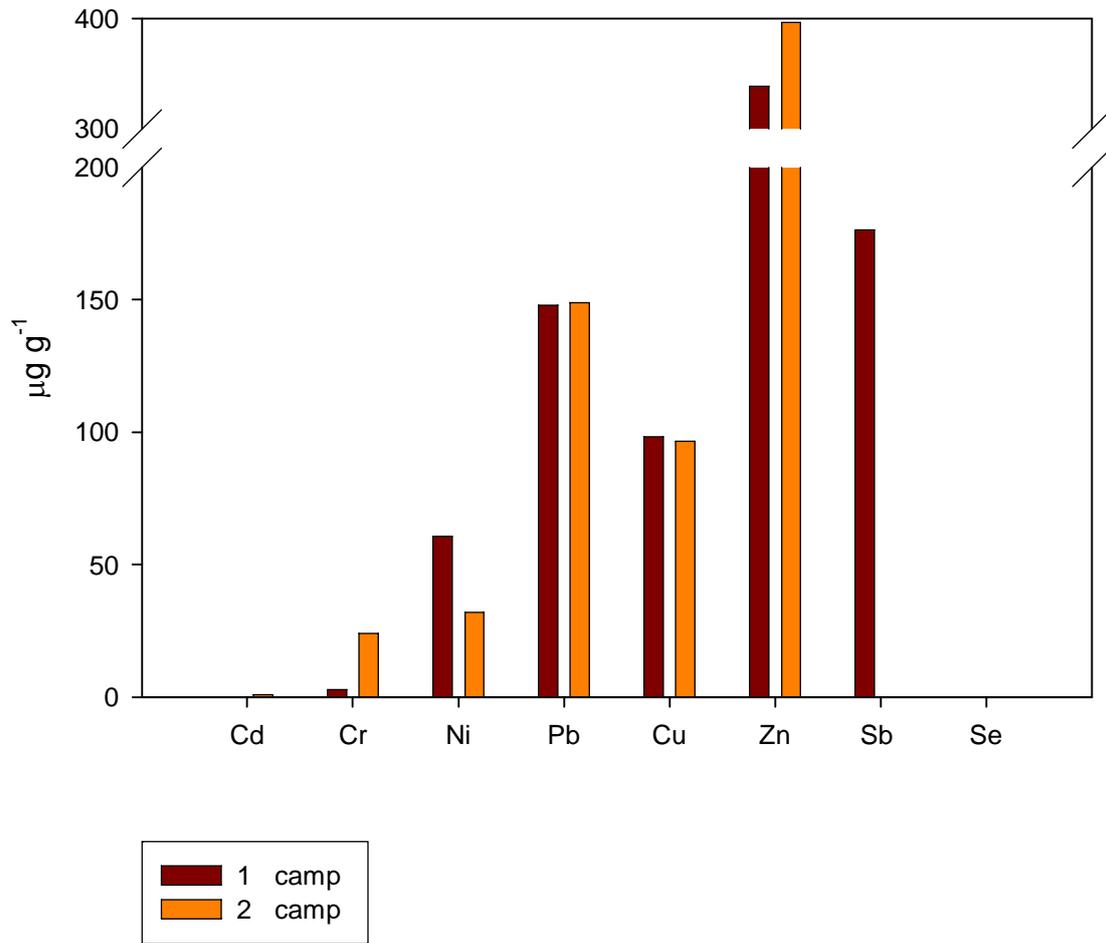
Monguzzo Buerga alta



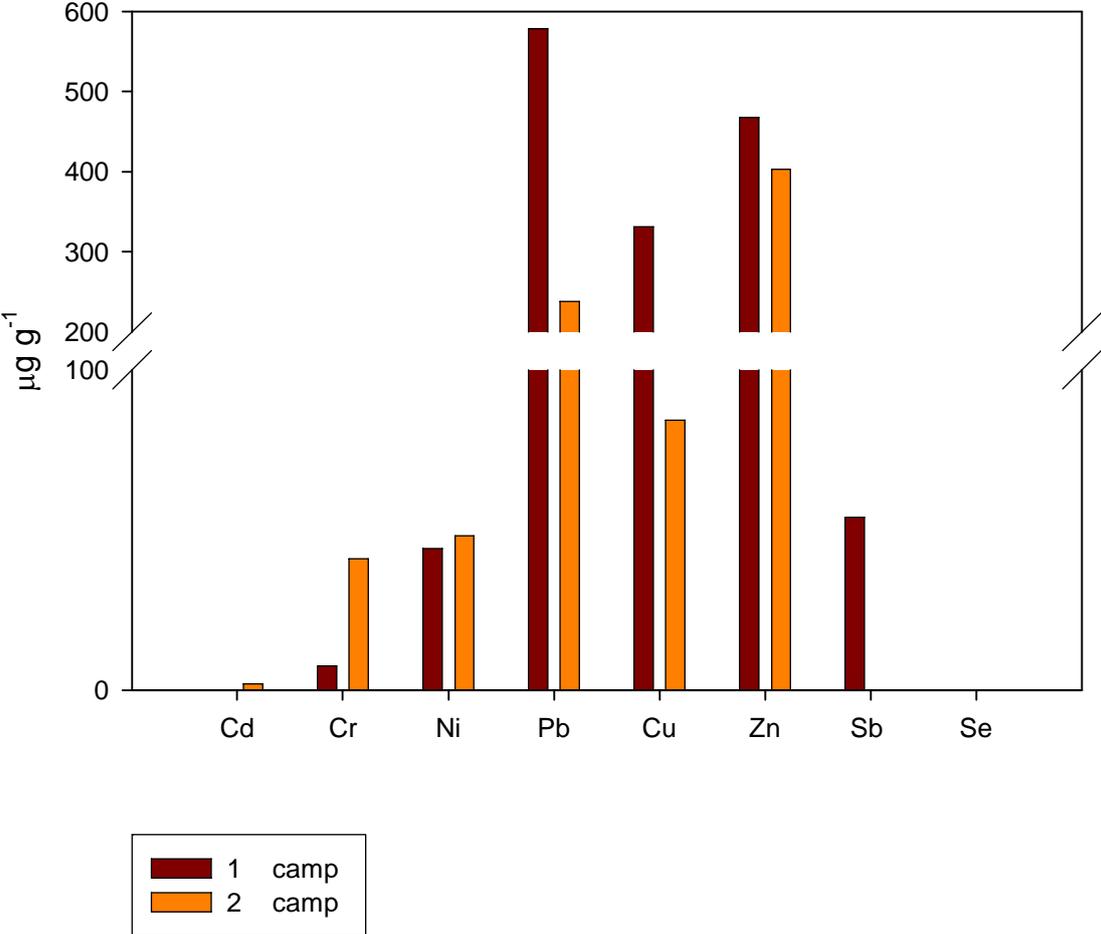
Monguzzo Nobile



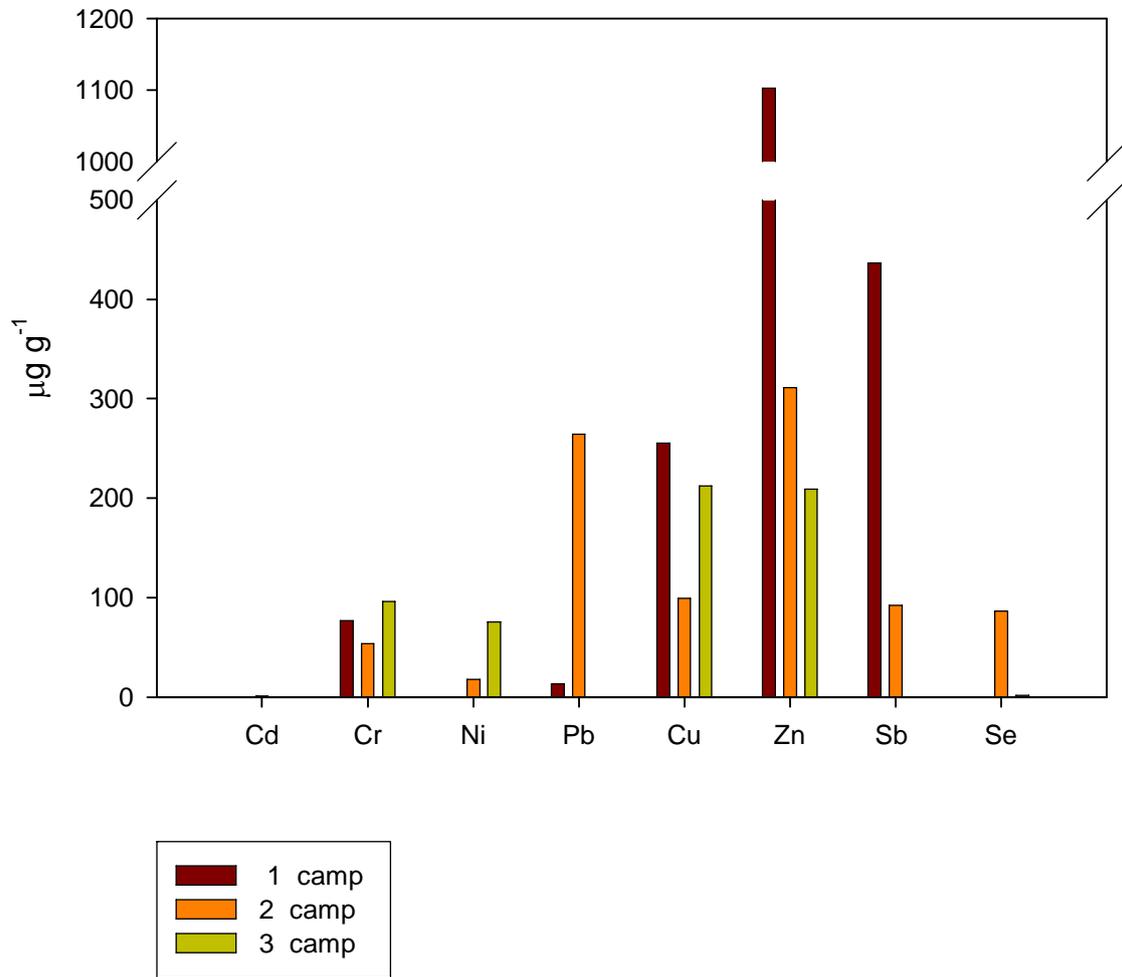
Monguzzo Cavolto



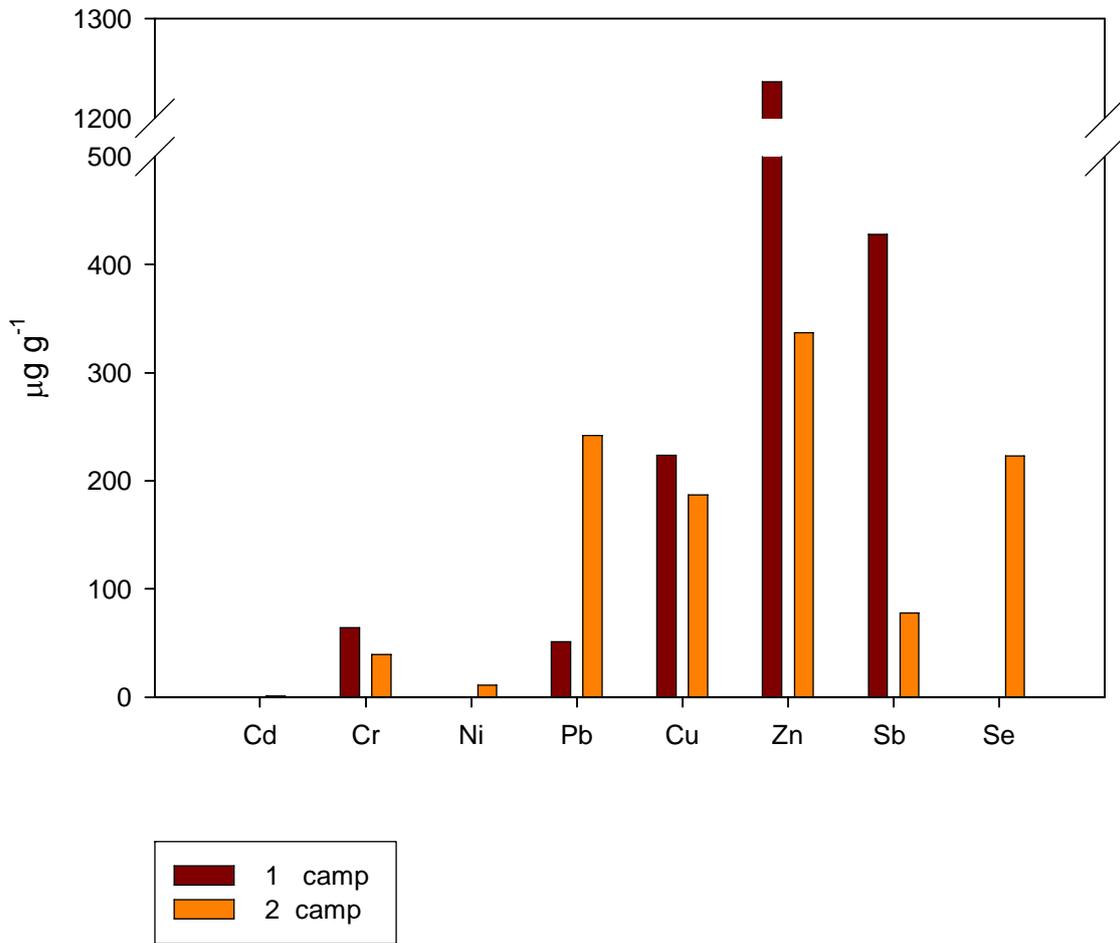
Costa Masnaga Camisasca



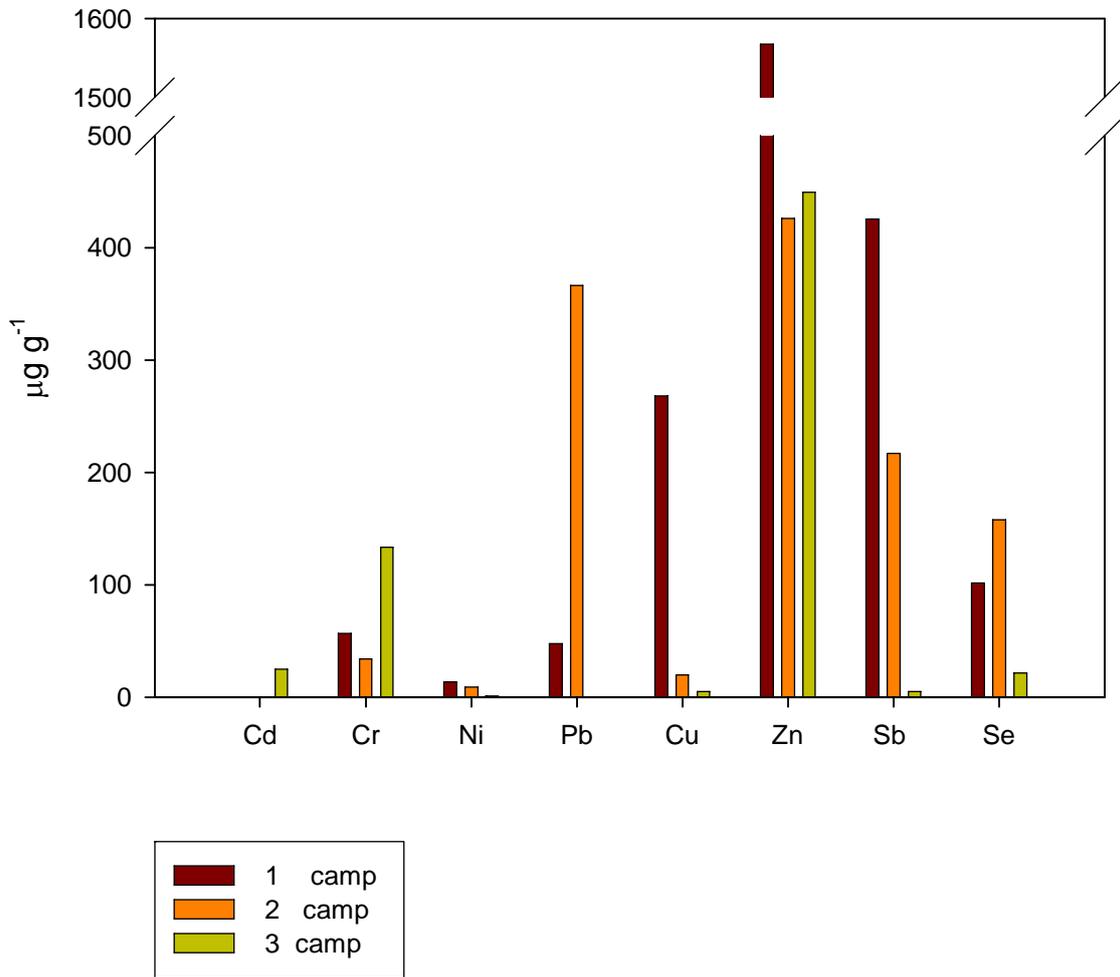
Rogeno Cavieraga



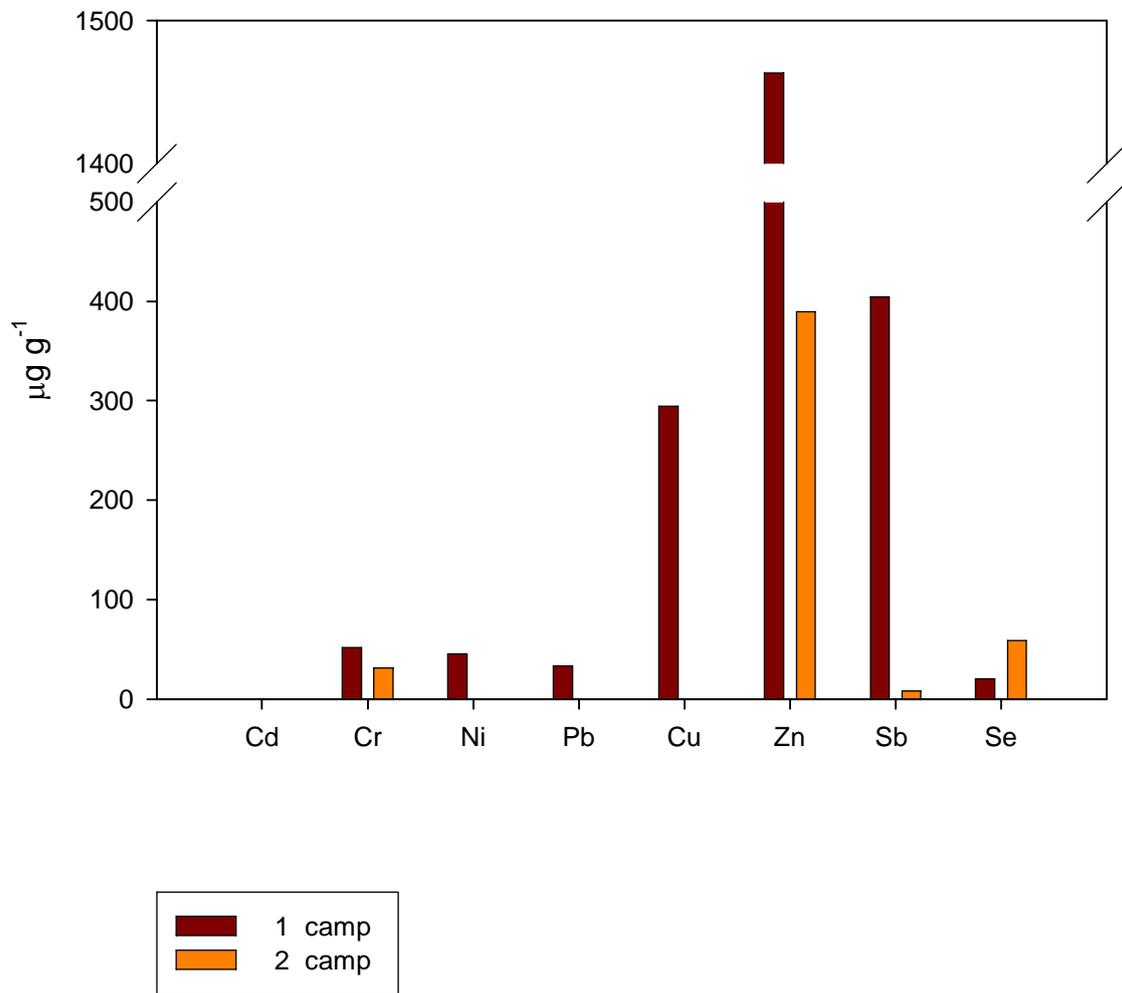
Merone La Specola



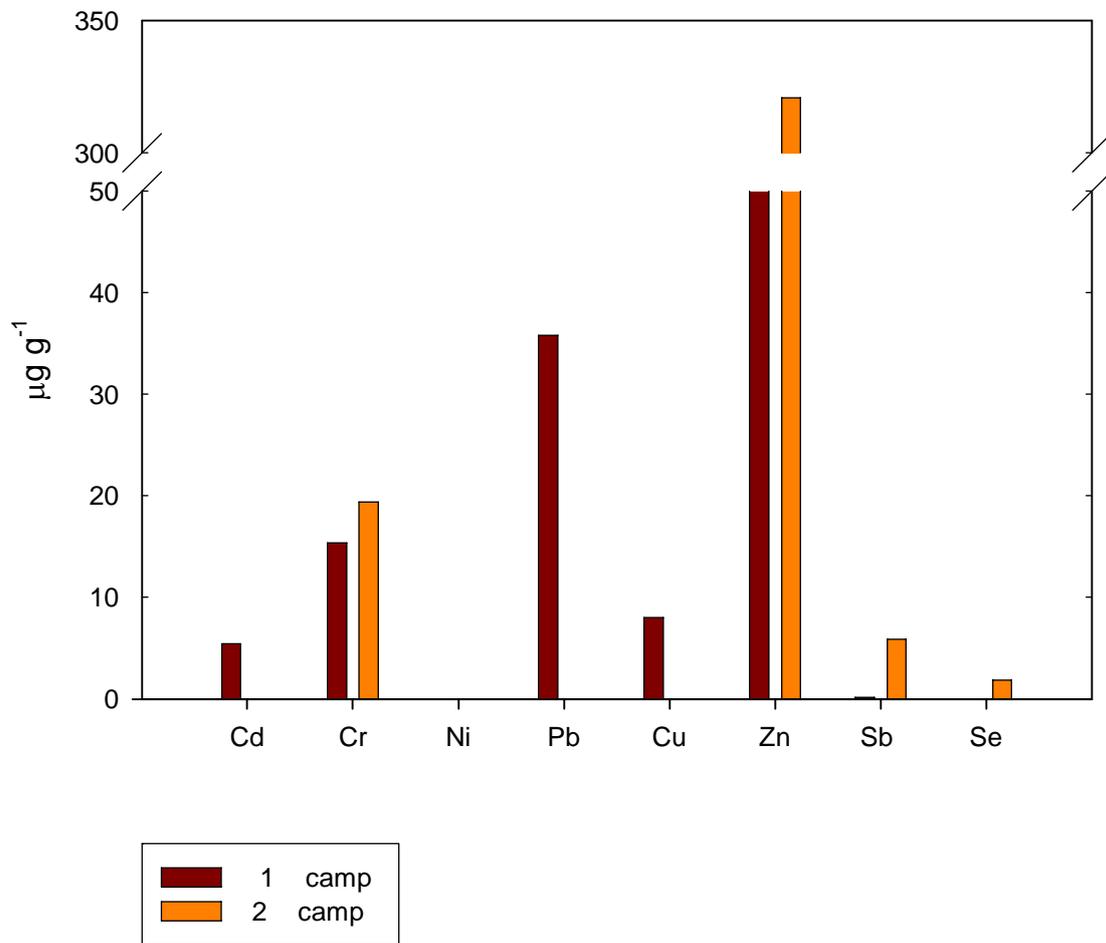
Lurago d'Erba



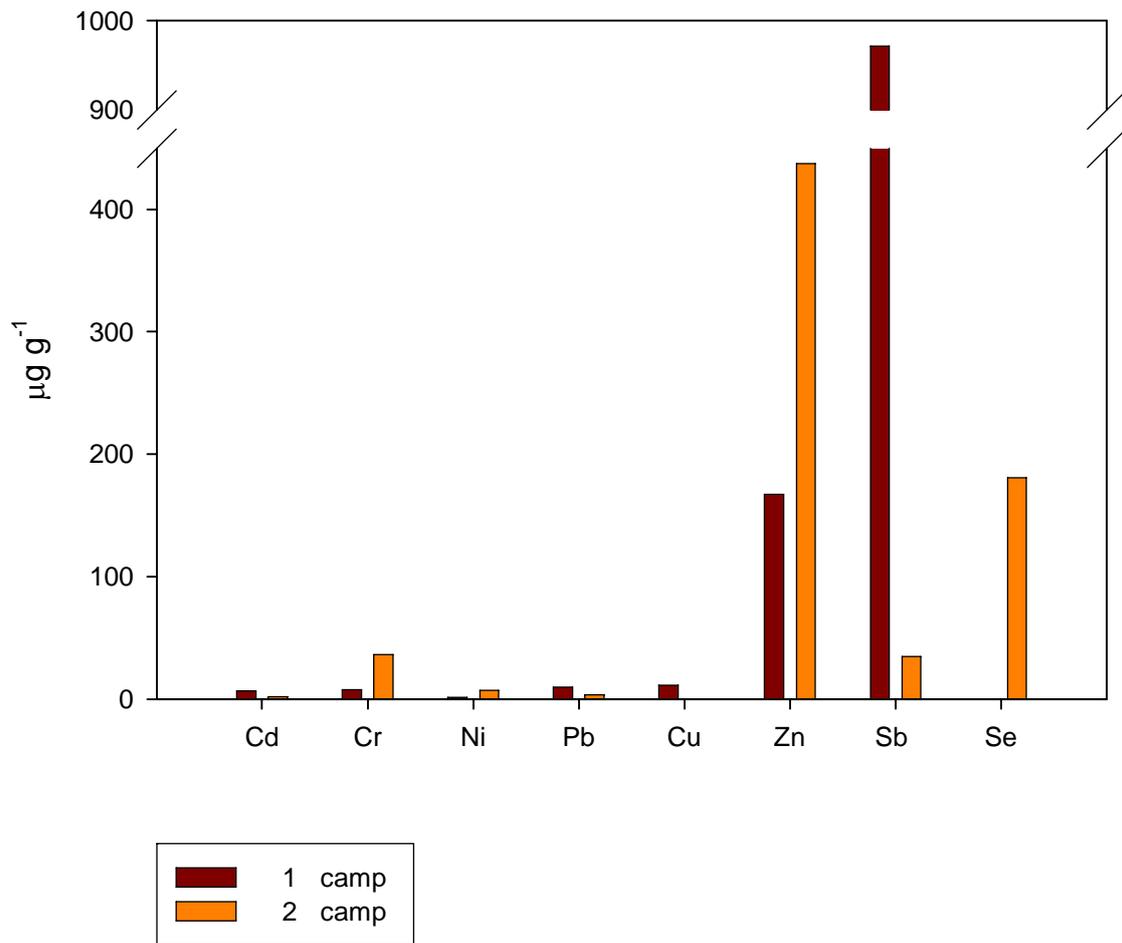
Arosio



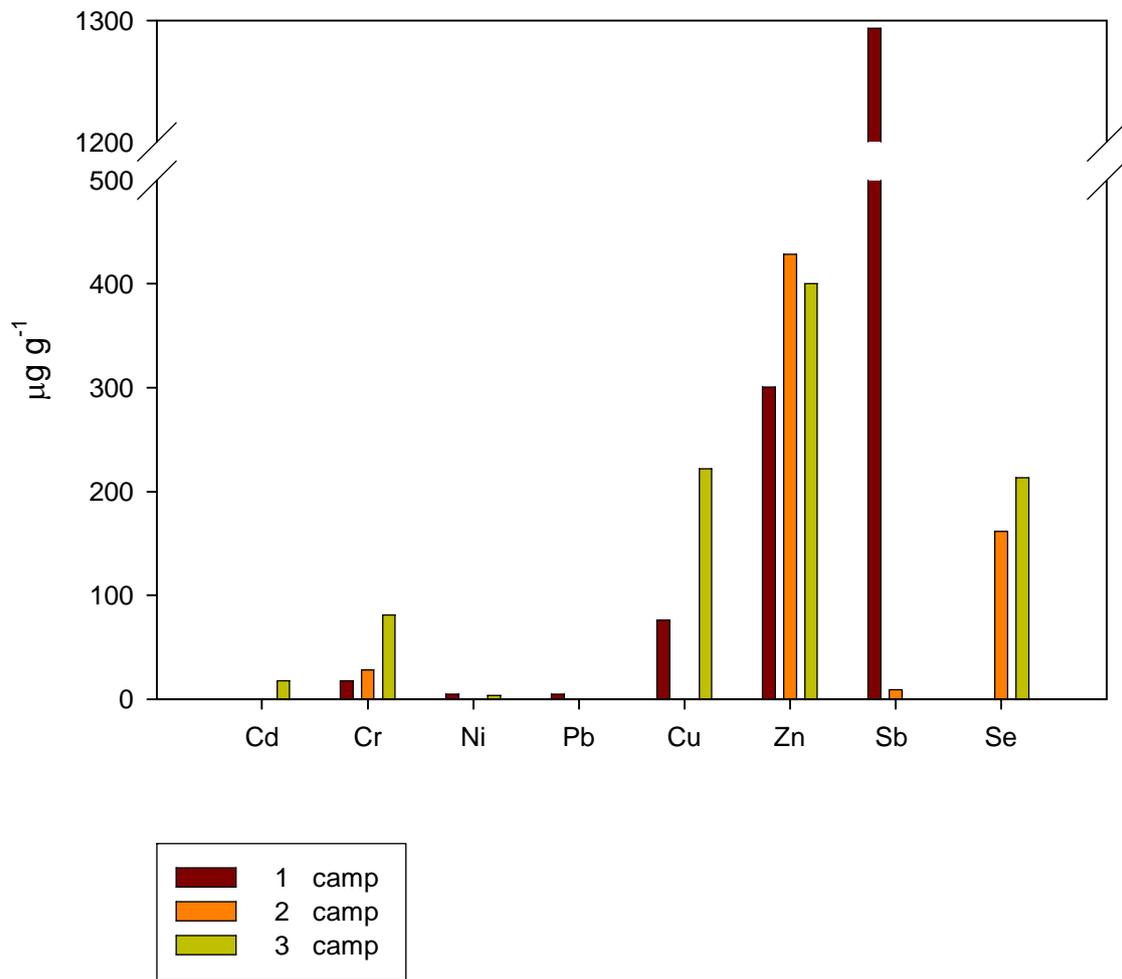
Canzo



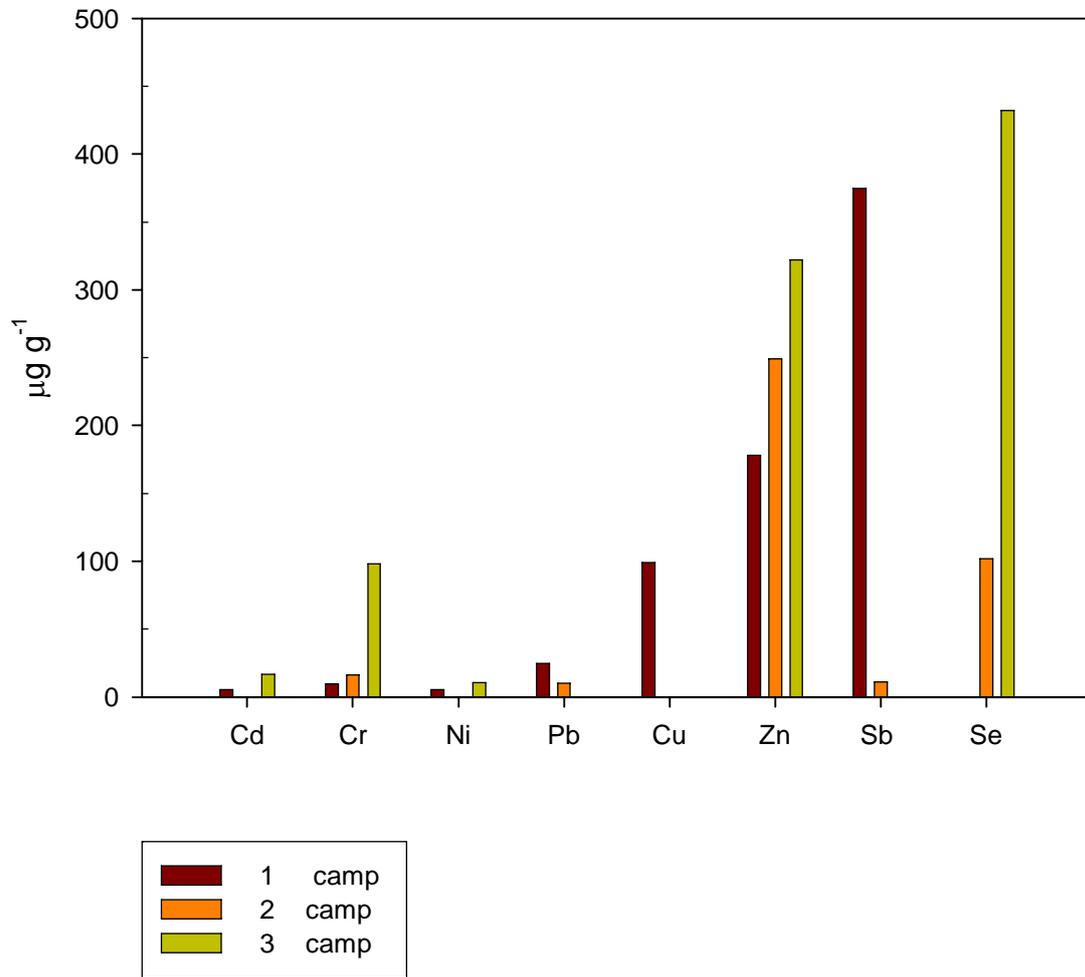
Orsenigo



Parma centro



Parma periferia



Presenza totale dei metalli nei talli lichenici trapiantati

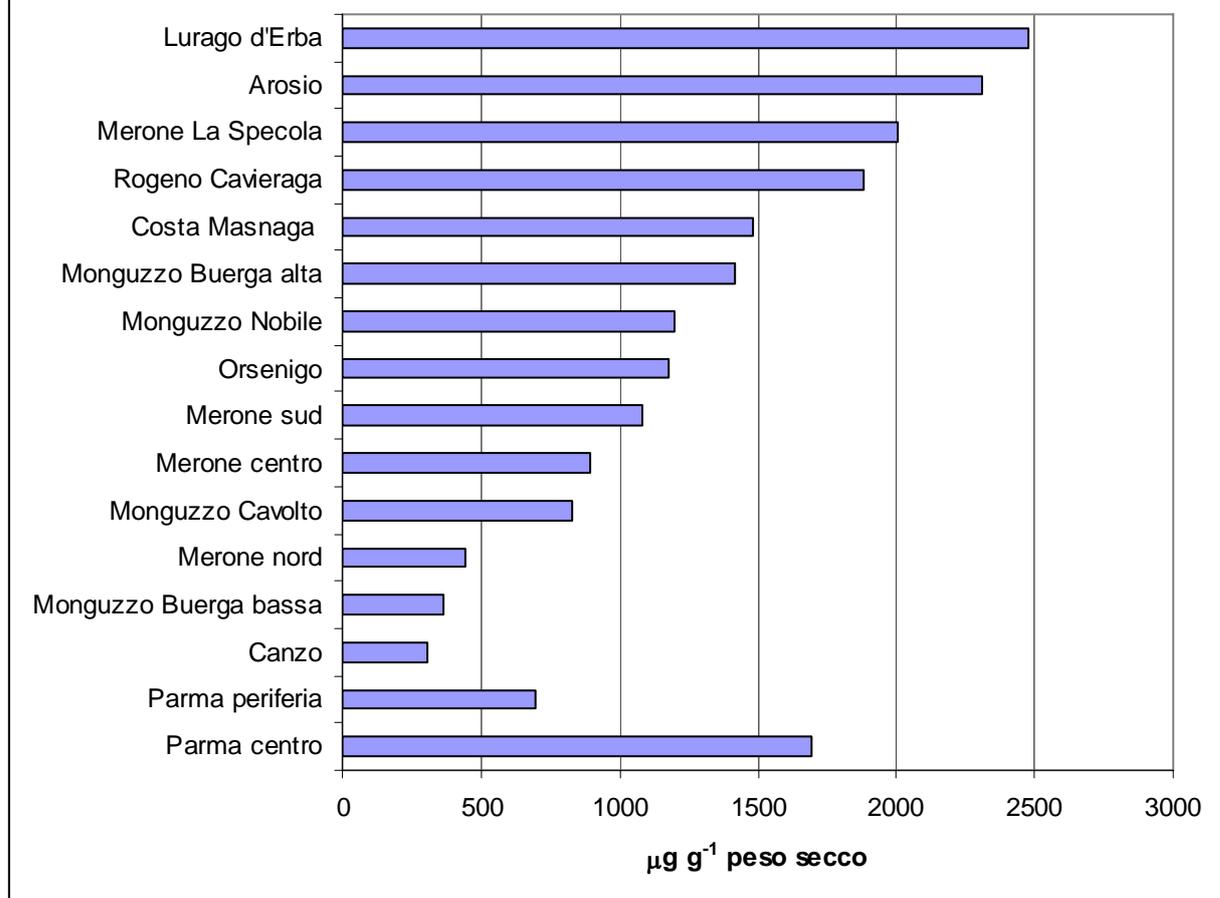
I grafici di seguito mostrati, distinti per campionamento, riguardano tutti i siti e sono rappresentati in ordine decrescente, a partire dalle concentrazioni totali di metalli (presi tutti assieme, escluso il Ca) più alte fino a quelle più basse, contro i riferimenti “esterni” di Parma periferia e centro.

Nel 1° campionamento (17-18 gennaio 2008) si è notata una maggiore presenza dei metalli nei talli lichenici collocati in siti più lontani da Holcim, come Lurago d’Erba, Arosio (sito di riferimento), Merone La Specola, Rogeno Cavieraga, Costa Masnaga Camisasca, Monguzzo Buerga alta (media: 1,6 km, esclusa Arosio; 2,5 km, inclusa Arosio). Quindi, salvo Arosio e Lurago d’Erba, il resto dei siti di maggiore ricaduta pare essere collocato presso l’asse direzionale est-ovest, come verificato dai modelli tridimensionali sviluppati per Ni e Pb.

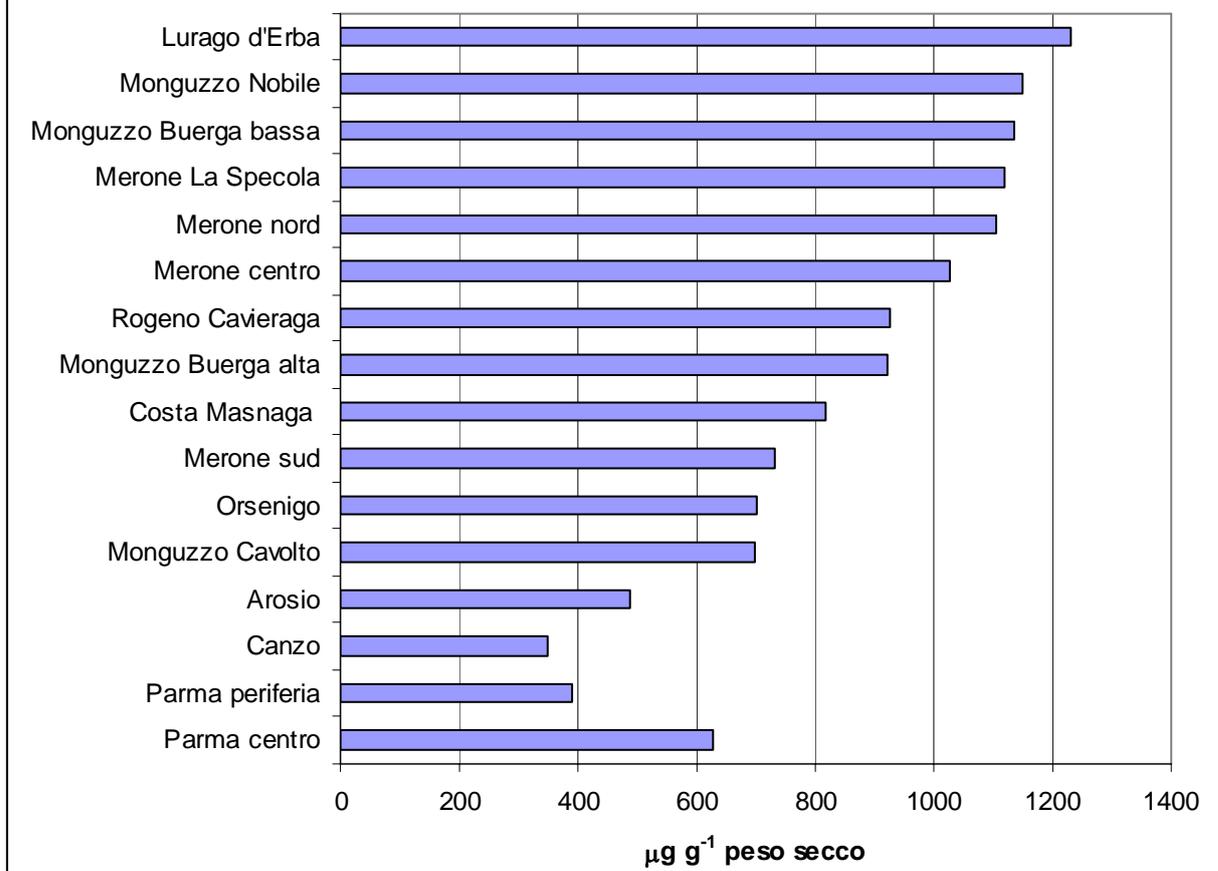
Nel 2° campionamento (16-17 aprile 2008), invece, si è riscontrata mediamente maggior presenza di metalli in licheni posizionati in siti più vicini ad Holcim: Monguzzo Nobile, Monguzzo Buerga bassa, Merone La Specola, Merone nord, Merone centro, Lurago d’Erba (media: 0,5 km, esclusa Lurago d’Erba; 0,76 km, inclusa Lurago d’Erba).

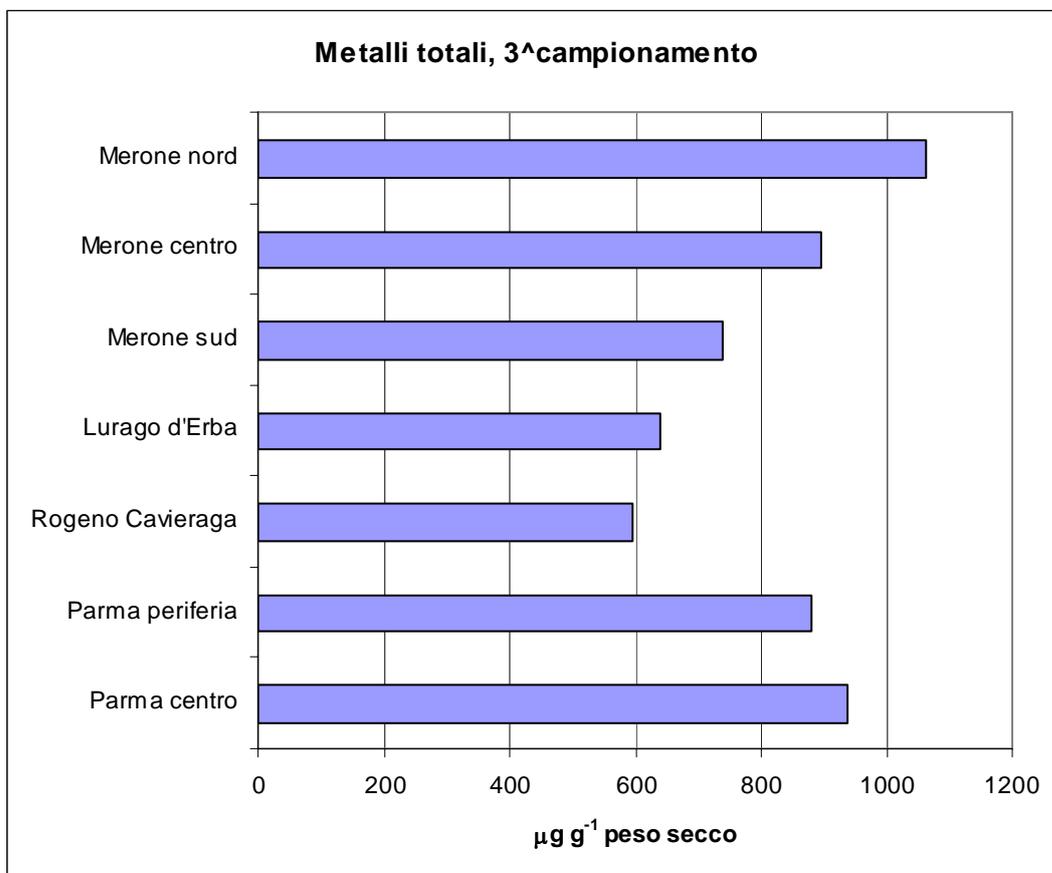
Tale tendenza è stata confermata nel 3° campionamento (25 luglio 2008), sebbene in quest’ultimo caso, a causa della mancanza di dati di monitoraggio in diversi siti, non è possibile fare comparazioni strette con i precedenti campionamenti. Anche in questo caso, comunque, la maggior parte dei siti in cui si è notata ricaduta più rilevante si colloca vicino all’asse est-ovest, salvo il sito di Lurago d’Erba, sul quale pertanto si prospettano come necessarie ulteriori e più mirate indagini *ad hoc*.

Metalli totali, 1^campionamento



Metalli totali, 2^campionamento



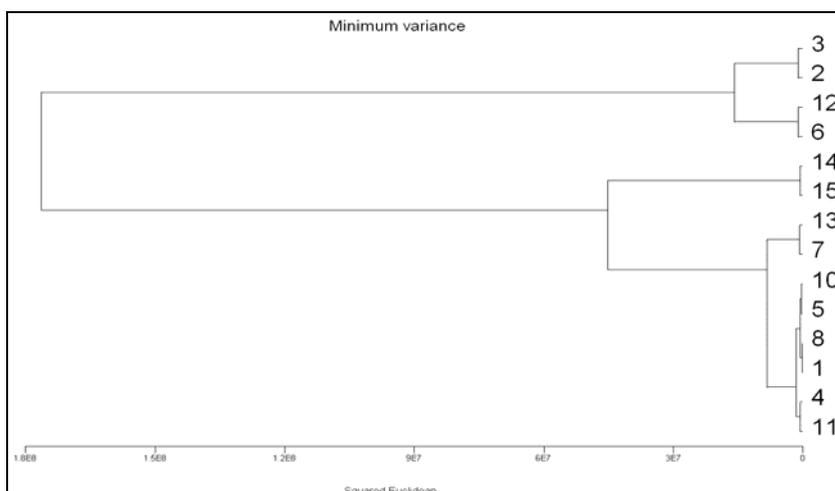


Somiglianze tra le ricadute dei metalli nei siti

I dendrogrammi sotto rappresentati sono importanti per visualizzare in via immediata ed agglomerativa i comportamenti di ricaduta dei metalli nel loro complesso, nei vari siti sottoposti a biomonitoraggio. A differenza dell'analisi multivariata delle coordinate principali, i dendrogrammi non comprimono l'informazione e quindi essa non viene persa dalla matrice iniziale. Sulle ascisse sono espresse le distanze euclidee quadratiche dei vari siti, sulle ordinate la numerazione dei siti.

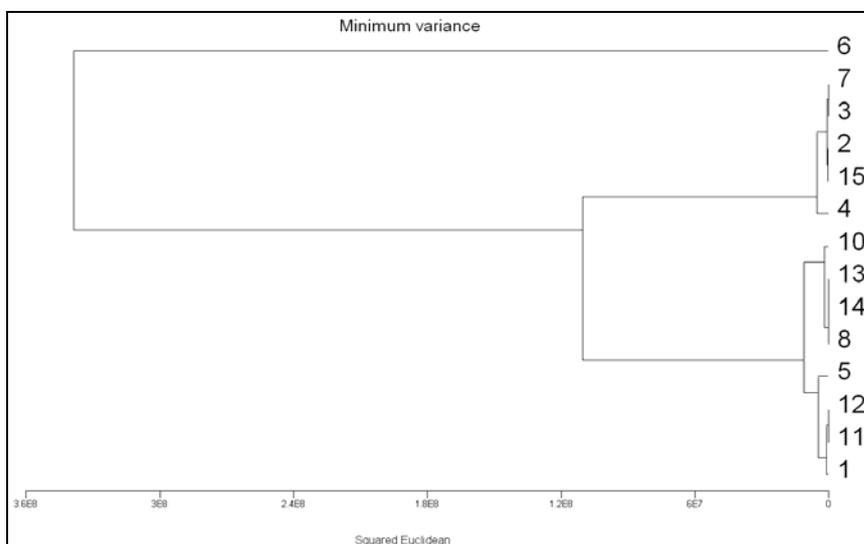
Nel caso del 1° campionamento, si notano somiglianze notevoli tra ricaduta dei metalli nel sito 6 (Monguzzo Nobile) e nel sito 12 (Lurago d'Erba); altrettanto simile è il comportamento dei metalli tra sito 3 (Merone sud) e sito 2 (Merone centro). Altro *cluster* simile si ha tra i siti 15 (Orsenigo) e 14 (Canzo). Ancora, somiglianze tra i siti 13 (Arosio) e 7 (Monguzzo Cavolto). L'ultimo *cluster* raggruppa i siti 5 (Monguzzo Buerga alta), 10 (Rogeno Cavieraga), 1 (Merone nord) e 8 (Costa Masnaga Camisasca). Infine, molto simili le ricadute nei siti 4 (Monguzzo Buerga bassa) e 11 (Merone La Specola).

A livello più macroscopico, quindi, si possono distinguere due grandi gruppi di ricaduta dei metalli: il primo, con somiglianze tra i siti 3 (Merone sud), 2 (Merone centro), 12 (Lurago d'Erba) e 6 (Monguzzo Nobile); il secondo, con somiglianze tra i rimanenti siti.



1° campionamento

Nel 2° campionamento, il sito 6 (Monguzzo Nobile) non presenta particolari somiglianze con gli altri siti, mentre similitudini si rilevano tra i siti 7 (Monguzzo Cavolto), 3 (Merone sud), 2 (Merone centro), 15 (Orsenigo) e 4 (Monguzzo Buerga alta). Altre somiglianze si rinvencono tra i siti 10 (Rogeno Cavieraga), 13 (Arosio), 14 (Canzo), 8 (Costa Masnaga Camisasca). L'ultimo *cluster*, infine, associa i siti 5 (Monguzzo Buerga alta), 12 (Lurago d'Erba), 11 (Merone La Specola) e 1 (Merone nord).



2° campionamento

Correlazioni tra le ricadute dei metalli nei siti

Una volta determinati quali- quantitativamente i metalli, sui loro valori è stata effettuata una statistica univariata inferenziale basata sulle correlazioni di Pearson. In pratica, si è voluto determinare se le concentrazioni di metalli misurate in tutti i siti fossero tra loro correlate, rispondendo al seguente quesito: quando un metallo è presente in valori elevati (o bassi) nei siti, sono contemporaneamente presenti altri metalli con valori altrettanto elevati (o altrettanto bassi)? Come specificato più oltre nei Commenti e Conclusioni, le correlazioni di Pearson possono dare indicazioni sul comportamento “associato” di vari metalli, con conseguenti possibili sinergie, additività o antagonismi negli effetti tossici da loro generati.

Correlations: Cd, Cr, Ni, Pb, Cu, Zn, Ca, Sb, Se								
	Cd	Cr	Ni	Pb	Cu	Zn	Ca	Sb
Cr	-0.273 0.346							
Ni	0.183 0.530	-0.361 0.205						
Pb	0.151 0.607	-0.458 0.100	0.762 0.002					
Cu	-0.289 0.316	0.627 0.016	0.261 0.367	0.292 0.311				
Zn	-0.368 0.196	0.890 0.000	-0.145 0.622	-0.318 0.267	0.751 0.002			
Ca	-0.175 0.549	0.025 0.932	0.601 0.023	0.450 0.106	0.371 0.192	0.330 0.249		
Sb	-0.000 0.999	0.267 0.356	-0.453 0.104	-0.528 0.052	-0.025 0.931	0.253 0.382	-0.284 0.326	
Se	-0.161 0.582	0.412 0.143	-0.106 0.719	-0.214 0.462	0.372 0.190	0.633 0.015	0.482 0.081	0.120 0.682
Cell Contents: Pearson correlation P-Value								

1° campionamento

In tabella si osserva che nel primo campionamento il Ni e il Pb si comportano allo stesso modo, ovverosia quando è alto l'uno, è alto anche l'altro, e viceversa. Ciò si verifica anche per Cr e Zn, Ni e Ca, Cr e Cu, Cu e Zn, Se e Zn. Viceversa, tra Pb e Sb il coefficiente di Pearson è negativo, con *P-value* ai limiti della significatività al 5%; quindi i due metalli si comportano in modo anticorrelato, almeno come tendenza (dove c'è molto Pb, c'è poco Sb, e viceversa). Questa correlazione negativa si verifica tendenzialmente anche per la coppia di metalli Pb e Cr, sebbene solo al 10% di significatività, e tra Ni ed Sb al 10,4%. Tra le altre coppie di metalli non c'è correlazione significativa.

Correlations: Cd, Cr, Ni, Pb, Cu, Zn, Ca, Sb, Se								
	Cd	Cr	Ni	Pb	Cu	Zn	Ca	Sb
Cr	0.084 0.775							
Ni	-0.084 0.775	0.142 0.628						
Pb	-0.038 0.898	-0.020 0.947	0.387 0.172					
Cu	0.077 0.795	0.143 0.625	0.680 0.007	0.610 0.021				
Zn	-0.066 0.822	-0.152 0.604	0.605 0.022	0.042 0.886	0.198 0.498			
Ca	-0.308 0.284	0.108 0.713	0.603 0.022	-0.144 0.622	0.278 0.337	0.716 0.004		
Sb	-0.273 0.345	0.120 0.683	-0.500 0.069	-0.165 0.572	-0.401 0.156	-0.162 0.581	0.105 0.722	
Se	0.389 0.169	0.244 0.401	-0.327 0.254	0.246 0.396	0.154 0.599	-0.226 0.438	-0.295 0.306	-0.068 0.817
Cell Contents: Pearson correlation P-Value								

2° campionamento

Nel secondo campionamento, correlazioni di Pearson significativamente positive si osservano per Ni e Zn, Ni e Ca, Ni e Cu, Cu e Pb, Ca e Zn. Tra le altre coppie di metalli non c'è invece correlazione significativa al 5%, sebbene sia quasi

significativa (6,9%) la correlazione negativa tra Ni e Sb. Si nota inoltre che Sb e Se hanno numerose correlazioni negative tendenziali con gli altri metalli, sebbene in genere non significative.

Correlations: Cd, Cr, Ni, Pb, Cu, Zn, Ca, Sb, Se								
	Cd	Cr	Ni	Pb	Cu	Zn	Ca	Sb
Cr	-0.212 0.279							
Ni	0.151 0.442	-0.229 0.241						
Pb	0.120 0.544	-0.266 0.171	0.621 0.000					
Cu	-0.134 0.497	0.086 0.664	0.419 0.027	0.356 0.063				
Zn	-0.042 0.832	-0.033 0.868	-0.149 0.450	0.118 0.552	0.072 0.716			
Ca	-0.198 0.313	0.214 0.273	0.505 0.006	0.142 0.472	0.141 0.475	-0.002 0.991		
Sb	0.016 0.937	0.269 0.167	-0.405 0.032	-0.406 0.032	-0.007 0.974	0.099 0.617	-0.164 0.405	
Se	-0.050 0.802	0.159 0.420	-0.265 0.173	0.056 0.777	-0.023 0.909	0.228 0.243	0.003 0.989	-0.100 0.614

Cell Contents: Pearson correlation
P-Value

1° e 2° campionamento considerati insieme

Correlazioni positive si osservano tra Ni e Pb, Ni e Cu, Ni e Ca. Viceversa, tra Pb e Sb il coefficiente di Pearson è negativo, vale a dire che all'aumentare del Pb cala l'Sb e viceversa. Lo stesso dicasi per Sb e Ni. Tra le altre coppie di metalli, infine, non c'è correlazione significativa.

T² di Hotelling

Un'ulteriore analisi statistica ha verificato, nell'area di biomonitoraggio (esclusi i siti di riferimento di Parma), eventuali differenze significative tra il 1° ed il 2° campionamento, individuando a quale/i metallo/i potessero essere imputate. La risposta è stata ottenuta mediante il test T² di Hotelling.

Variable	T2 or Student's T	Parametric Test Prob Level	Randomization Test Prob Level
All (T2)	53.017	0.0054	
Cd	0.944	0.3540	
Cr	1.259	0.2193	
Ni	0.805	0.4279	
Pb	0.109	0.9139	
Cu	2.339	0.0273	
Zn	1.662	0.1084	
Ca	1.556	0.1319	
Sb	1.288	0.2092	
Se	2.288	0.0305	

1° campionamento versus 2° campionamento

Il test ha permesso di verificare che il 1° campionamento ha dato effettivamente risultati diversi rispetto al 2° ($P < 0,01$), e che i metalli che hanno causato detta differenza sono il Cu ($P < 0,05$) ed il Se ($P < 0,05$). In particolare, è il Cu che più di ogni altro metallo ha generato le differenze riscontrate tra 1° e 2° campionamento.

COMMENTI GENERALI E CONCLUSIONI

In Holcim viene prodotto clinker/cemento (con capacità produttiva totale di 360 tonnellate/ora), per la cui fabbricazione sono impiegati in tutto o in parte sia combustibili tradizionali (bitoil, carbon fossile, coke di petrolio, "aluminium smelter coal", ecc.), sia combustibili alternativi da rifiuti speciali non pericolosi e pericolosi (fanghi essiccati, residui pericolosi, oli esausti, emulsioni oleose, ecc.). L'utilizzo di combustibili, alternativi e non, è variabile in funzione della loro disponibilità e delle condizioni operative di impianto.

Oltre che in uso come combustibili alternativi, una parte dei rifiuti industriali classificati come non pericolosi può essere aggiunta alle materie prime frantumate, in funzione della loro capacità di apportare elementi necessari alla produzione di clinker. L'immissione nel ciclo produttivo di questi rifiuti avviene in più punti presso il piazzale situato a Monguzzo Nobile (Autorizzazione Integrata Ambientale, 2007). Altri rifiuti non pericolosi provenienti da attività industriali possono essere utilizzati come correttivi del cemento, al fine di conferire alle diverse tipologie di prodotto finito determinate peculiarità.

Combustibili utilizzati nell'U.P. cemento Merone (t)				
	2005	2006	2007	Quantità autorizzata
Coke + fossile	24.979	60.376	99.672	-
Metano ('000 Nm ³)	2.973	2.541	1.947	-
Gasolio autotrazione	83	57	59	-
Residui pericolosi	7.928	6.494	6.903	9.000
Miscela oleose	9.785	11.859	6.135	12.000
Bitume	84.181	54.985	30.653	-
Fanghi essiccati da depurazione	0	4.606	4.511	13.000
Farine e grassi animali	577	0	0	60.000
CDR	0	0	0	10.000

Fonte: <http://www.holcim.it>

Di seguito si riportano, a titolo esemplificativo, le quantità (tonnellate) e le tipologie di rifiuti autorizzate di recente dalla Provincia di Como (Protocollo generale n. 0023318 del 12.05.2005) ad essere incenerite/impiegate da Holcim (fonti: siti web CODACONS e Rete Donne Brianza):

- Scorie di acciaieria 40.000 t.
- Polvere di allumina 25.000 t.
- Scaglie di laminazione e stampaggio 20.000 t.
- Terre e sabbie esauste di fonderia di sec. fusione di metalli ferrosi 30.000 t.
- Fanghi e polveri da segazione e lavorazione pietre, marmi, ardesie 2.000 t.
- Fanghi di trattamento acque reflue industriali 10.000 t.
- Fanghi di trattamento acque di processo, ecc. 10.000 t.
- Ceneri da combustione da carbone e lignite, ecc. 95.000 t.
- Gessi chimici da desolforazione ed effluenti liquidi e gassosi 40.000 t.
- Gessi chimici 10.000 t.

TOT. 282.000 t

Inoltre, con l'Autorizzazione integrata ambientale (AIA) ai sensi del D. Lgs. 8/02/2005, n° 59, rilasciata lo scorso 19 ottobre 2007 dalla Regione Lombardia, la Holcim, impianto di Merone, è autorizzata ad utilizzare circa 104.000 tonnellate all'anno, per sei anni, di rifiuti pericolosi e non pericolosi, quali:

- Residui pericolosi 9.000 t/a
- Oli esausti e miscele oleose 12.000 t/a
- Combustibile derivato da rifiuti 10.000 t/a
- Fanghi da depurazione 13.000 t/a
- Farine animali 45.000 t/a
- Grassi animali 15.000 t/a

TOT. 104.000 t/anno

Come riportato nell'AIA di cui sopra, le emissioni in atmosfera di Holcim sono riconducibili a due tipologie distinte: emissioni convogliate ed emissioni diffuse. Le prime provengono sostanzialmente da ambienti chiusi o confinati, le seconde da

spazi aperti o comunque da impianti non soggetti a captazione. Le polveri accomunano tutti i punti di emissione, che sono dotati conseguentemente di filtri a maniche di tessuto per la depolverazione. Oltre che polveri, le fonti potenziali di inquinamento atmosferico del cementificio possono essere gli ossidi di azoto (NO_x), il biossido di zolfo (SO_2), il monossido ed il biossido di carbonio (CO e CO_2), l'acido cloridrico (HCl), l'acido fluoridrico (HF) ed i composti organici volatili (TOC). Fonti di tali inquinanti sono sia le materie prime utilizzate nella produzione del clinker e del cemento, sia il processo produttivo stesso, sia i combustibili introdotti nel ciclo produttivo.

Le materie prime ed i combustibili fossili o alternativi possono contenere metalli pesanti in concentrazioni molto variabili. Ad esempio, le ceneri volanti di carbone e le loppe d'altoforno, entrambe componenti che potrebbero sostituire il clinker, sono ricche di metalli pesanti, quali Pb, Cr, Cu, Ni, Zn, ecc., che possono arrivare a concentrazioni, rispettivamente, di 300, 300, 200, 200, 1000 $\mu\text{g g}^{-1}$. Ancora, il combustibile da rifiuti (codice CER 19.12.10) può contenere Pb volatile ($< 200 \mu\text{g g}^{-1}$), Cu ($< 300 \mu\text{g g}^{-1}$), Mn ($< 400 \mu\text{g g}^{-1}$), Ni ($< 40 \mu\text{g g}^{-1}$), Cd + Hg ($< 7 \mu\text{g g}^{-1}$), Cr ($< 100 \mu\text{g g}^{-1}$). I fanghi da depurazione presentano le seguenti specifiche: concentrazione di Cr esavalente $< 10 \mu\text{g g}^{-1}$, concentrazioni di Cd + Tl + Hg $< 10 \mu\text{g g}^{-1}$. Infine, gli oli esausti e le miscele oleose (rifiuti liquidi pericolosi) contengono molti metalli pesanti e devono rispettare i seguenti parametri: Cr + Cd + V + Ni $< 100 \mu\text{g g}^{-1}$, Pb $< 2000 \mu\text{g g}^{-1}$, Cu $< 500 \mu\text{g g}^{-1}$. Il comportamento degli elementi metallici può dipendere dalla loro volatilità e dall'efficacia dei sistemi di filtrazione dei forni, dai processi di depolverazione e dal controllo generale esercitato sui cumuli non confinati di materie prime, cemento, carbone, ecc., e sui serbatoi/depositi di stoccaggio di rifiuti (pericolosi e non pericolosi) utilizzati come combustibili alternativi.

Tutto ciò premesso, nell'AIA del 19 ottobre 2007 (alle pagg. 88-90 e 109) vengono formalmente riscontrate in Holcim, impianto di Merone, le seguenti criticità (sono qui riportate solo quelle più direttamente correlabili con il presente studio):

- 1) "deve essere almeno garantito il controllo in continuo, per ogni punto di

- emissione, del parametro polveri, mediante installazione di rilevatore con registrazione”;
- 2) vi è presenza di “cumuli di materie prime e delle scorie di acciaieria depositati all’aperto nell’area del piazzale di Nobile”;
 - 3) “per le emissioni E32, E33, E34² dovrà essere garantita la misura in continuo dei seguenti parametri: polveri, tenore di ossigeno, portata”;
 - 4) “l’aumento di carbone come combustibile causerà un aumento della CO₂ emessa (gas ad effetto serra)”;
 - 5) “molti punti di emissione hanno un valore di emissione autorizzato superiore al valore indicato dalle linee guida di settore”;
 - 6) “non tutti i filtri a tessuto installati sono dotati di invio di segnale relativo visibile in sala”;
 - 7) “quattro filtri a maniche hanno ancora un sistema di pulizia con scuotimento meccanico e devono essere progressivamente sostituiti”;
 - 8) “l’azienda è stata oggetto in passato di numerose segnalazioni per presunte molestie di natura olfattiva”.

Considerate pertanto: 1) le criticità sollevate ad Holcim dall’AIA del 19 ottobre 2007; 2) le quantità e le modalità di stoccaggio delle materie prime movimentate; 3) le tipologie e quantità di combustibili tradizionali ed alternativi impiegati; 4) le modalità di produzione e trasporto del clinker; 5) le conclusioni del precedente “Studio sulla contaminazione da metalli nei terreni intorno al cementificio Holcim di Merone” (Valerio, 2006), si ritiene di non poter escludere che i metalli rinvenuti nei talli lichenici analizzati nel presente lavoro possano provenire, quantomeno in larga parte, dalla Holcim, impianto di Merone.

In proposito, il quadro generale segnala la compresenza di metalli pesanti in concentrazioni assolute non elevatissime, sebbene i valori delle mediane siano sovente più alti di quelli riscontrati in altre aree - anche inquinate - sottoposte a biomonitoraggio con licheni della medesima specie (Nimis et al., 1999; Tretiach e Pittao, 2008).

² Le sigle indicano i condotti in cui viene movimentata la farina cruda che serve a preparare il clinker; gli inquinanti metallici (o i metalloidi) in essa presenti possono essere: Sb, As, Cr, Pb, Co, Cu, Mn, Ni, V, Hg.

Tuttavia, più che le concentrazioni assolute dei metalli, sono indicative e informative le loro concentrazioni relative (rispetto cioè ai siti di riferimento “interni” ed “esterni”). In questo caso, nei talli lichenici si notano valori di concentrazione dei metalli ben più alti rispetto ai siti presi come riferimento, a segnalare un grado di purezza atmosferica del comprensorio di Merone alquanto compromesso, soprattutto sulla direttrice est-ovest rispetto ad Holcim. Inoltre, i grafici di ricaduta indicano con buona riproducibilità che, allontanandosi da Holcim, la concentrazione dei metalli nei licheni diminuisce gradualmente.

Va rimarcato che, come già specificato in precedenza, si è osservata una certa fluttuazione tra le concentrazioni dei metalli nei vari campionamenti, in particolare Cu, Se, Cr, Pb e Sb. Tale fluttuazione può essere ascritta in parte alla normale variabilità temporale che si realizza nei vari siti di monitoraggio, nonché alle variazioni climatiche stagionali, quali *in primis* direzione ed intensità dei venti dominanti e piovosità. Non ultimo, tale variabilità potrebbe essere anche determinata dalle variazioni delle immissioni in atmosfera di Holcim e di altre potenziali fonti inquinanti, nonché dalle variazioni di altezza dello strato di inversione termica tra periodo autunno-invernale e periodo primaverile-estivo.

Pertanto, stante una situazione globale tendenzialmente peggiore rispetto ai siti di riferimento, si richiama la necessità urgente di effettuare ulteriori e più mirate indagini di monitoraggio dell'inquinamento atmosferico nel comprensorio di Merone, per quanto concerne in particolare gli elementi metallici tossici.

In questo senso, preme sottolineare che, come criterio generale, il solo dato di misurazione discontinua “a camino” dell'emissione dei metalli pesanti, ancorché indicativo, può non essere informativo per quanto attiene alla loro reale pericolosità per gli organismi vegetali, animali e per l'uomo. Questo a causa sia delle sinergie nell'assorbimento dei diversi metalli nelle cellule viventi, sia dei meccanismi di bioaccumulo e bioconcentrazione che si realizzano a livello organismico (es.: accumulo in alcune cellule, tessuti, organi) ed a livello ecosistemico (es.: accumulo in piante, fonti alimentari per l'uomo e gli animali erbivori; accumulo nelle carni animali utilizzate per l'alimentazione umana, ecc.).

Pertanto, a fianco delle “tradizionali” misure delle emissioni e della distribuzione degli inquinanti aerodispersi, è senza meno auspicabile effettuare, nel tempo, anche ulteriori misure di bioaccumulo dei metalli in organismi idonei, quali i licheni ed altri bioindicatori di “salubrità” ambientale.

In proposito, vale la pena citare testualmente quanto riportato da Nimis e Bargagli (1999), relativamente ai principali vantaggi dell’impiego dei licheni per il biomonitoraggio dei metalli pesanti:

- a) possibilità di ottenere rapidamente, a bassi costi, e con un’alta densità di punti-misura, una mappatura delle deposizioni atmosferiche di metalli, a diverse scale territoriali;
- b) possibilità di individuare i pattern geografici del loro trasporto e deposizione, e di valutare l’affidabilità di modelli diffusionali;
- c) possibilità di verificare, su lunghi periodi di tempo, l’efficacia di misure eventualmente introdotte per ridurre le emissioni di metalli;
- d) valutazione di trend temporali ad intervalli di almeno un anno;
- e) rapida individuazione delle principali aree a rischio per l’eventuale localizzazione di strumenti di rilevazione e/o lo sviluppo di ricerche epidemiologiche.

I risultati prodotti da tali metodiche permettono di valutare le deviazioni da condizioni normali delle concentrazioni di metalli in traccia in organismi notoriamente capaci di accumulo dall’atmosfera.

Stante il quadro generale sopra esposto, particolare attenzione deve essere prestata nel comprensorio di Merone alla presenza “sospetta” di alcuni metalli, *in primis* Ni e Pb, seguiti da Cu, Cr e Zn.

Il Ni è in generale presente nei combustibili fossili, negli oli esausti, nelle miscele oleose, nelle scorie di acciaieria, nelle ceneri volanti di carbone, nelle scorie d’altoforno e nei rifiuti di varia natura. Finemente polverizzato, il Ni può essere presente negli oli vegetali, dove catalizza la loro idrogenazione. Si rinviene inoltre in molti coloranti per vetro, terracotta, porcellana; in mordenti per tintura di tessuti e carta da parati; nelle placature e nelle scatole metalliche per alimenti. La sua presenza nell’ambiente, purtroppo in aumento proprio a causa dell’incremento

nell'uso dei combustibili fossili, va guardata con circospezione, perché si ritiene che il Ni possa rappresentare un agente concausale del carcinoma polmonare.

Non si può escludere una correlazione tra la presenza di Ni nei talli lichenici ed emissioni di Holcim, tenuto in considerazione anche il calo del contenuto in Ni riscontrato nei talli all'aumentare della loro distanza dalla supposta sorgente di emissione. Non ultimo, degna di nota è la correlazione di Pearson positiva che si instaura in entrambi i campionamenti, tra ricaduta di Ni e ricaduta di altri elementi, quali Pb, Cu, Ca, Sb. La qual cosa, come sopra accennato, non è confortante, in quanto potrebbe esporre gli organismi "bersaglio" a temibili sinergie d'azione.

Il Pb, metallo pesante assai tossico, può essere presente in atmosfera a seguito dell'utilizzo di combustibili fossili, ceneri di carbone, scorie d'altoforno, combustibile da rifiuti, rifiuti metallici in genere, oltre che come additivo antidetonante delle benzine "non verdi". Per gli organismi il Pb è particolarmente temibile, vista la sua estrema affinità per i gruppi tiolici degli aminoacidi, la capacità di inibire molte attività enzimatiche e, nell'uomo, di apportare alterazioni patologiche alla sintesi dell'emoglobina. Particolarmente incline a bioaccumularsi, il Pb nell'uomo si riversa maggiormente all'interno del tessuto osseo, dove può raggiungere valori pari anche al 90% dell'intero Pb penetrato nell'organismo, e risiedere stabilmente con un tempo di emivita di 20 anni. Pertanto, il Pb è potenzialmente pericoloso anche se presente nell'ambiente in basse concentrazioni.

Le concentrazioni di Pb rinvenute nei talli lichenici trapiantati nel comprensorio di Merone devono indurre ad una pronta azione di investigazione sulle possibili cause della sua presenza, tanto più che il Pb ha presentato correlazione di Pearson ampiamente positiva con il Ni; quindi, tra i due metalli possono potenzialmente innescarsi sinergie d'effetto sugli organismi. Va detto che anche per il Pb si sono trovati valori più elevati di ricaduta nell'intorno del cementificio, indipendentemente dall'angolo di ricaduta. Invece, allontanandosi dalla potenziale sorgente, si sono ottenuti valori di ricaduta più bassi vicino all'asse nord-sud contro valori più alti nell'intorno dell'asse est-ovest.

Altra correlazione di Pearson positiva si è rinvenuta tra Ni e Cu. La concentrazione di Cu nei talli è quella che più di ogni altro metallo ha generato le differenze tra 1° e 2° campionamento, come verificato dal T^2 di Hotelling. Il Cu si impiega per produrre vari tipi di leghe, pitture, lastre fotografiche e certi additivi usati nell'allevamento suino (pertanto si può rinvenire Cu in farine e grassi animali), nell'industria del ferro e dell'acciaio, nei combustibili fossili, in oli esausti e miscele oleose e nella produzione di antiparassitari. I valori di concentrazione di Cu misurate nei talli lichenici nel comprensorio di Merone, seppur non elevati se paragonati a quelli ottenuti in altri comprensori italiani (Nimis et al., 1999; Tretiach e Pittao, 2008), sono più alti di quelli rinvenuti nei siti di riferimento, facendo supporre quindi una moderata contaminazione da Cu.

Per quanto riguarda il Cr, esso può essere contenuto nelle scorie di acciaieria (acciaio cromato), nelle ceneri volanti di carbone, nelle loppe d'altoforno, nel combustibile da rifiuti, nei fanghi essiccati, negli oli esausti e nelle miscele oleose; si rinviene inoltre nelle vernici, nelle cartiere, nelle concerie e nelle tintorie industriali. Lo stato di ossidazione VI (Cr esavalente) è molto tossico e può provocare nell'uomo cancro all'apparato respiratorio ed ulcerazioni epidermiche. Le concentrazioni rinvenute nel comprensorio studiato, pur se non particolarmente elevate, non sono affatto trascurabili, almeno in alcuni siti dove raggiungono valori tendenzialmente più alti rispetto altre aree italiane esaminate con analoghe metodiche di biomonitoraggio con licheni (Nimis et al., 1999; Tretiach e Pittao, 2008). Anche per quanto attiene alla ricaduta di Cr, si nota un calo della concentrazione del metallo nei talli lichenici all'aumentare della loro distanza da Holcim. Il modello comportamentale di ricaduta del Cr è tipicamente quadratico e particolarmente accurata appare la sua riproducibilità tra 1° e 2° campionamento.

Altro metallo rinvenuto in concentrazioni significative, almeno in alcuni siti, è lo Zn. Esso è un elemento piuttosto ubiquitario, con un tasso di dispersione strettamente correlato con l'entità delle precipitazioni. Le principali fonti antropogeniche di Zn sono le fonderie, gli inceneritori, le miniere, le industrie della gomma, l'impiego di combustibili fossili, il traffico veicolare e l'uso di fertilizzanti ed

antiparassitari. Può essere contenuto nelle ceneri di carbone e nelle scorie di altoforno. La contaminazione da Zn rinvenuta nel comprensorio di Merone, a seguito della presente indagine, non è elevata, sebbene nel 1° campionamento lo Zn sia stato trovato in alcuni siti in concentrazioni piuttosto rilevanti ed abbia mostrato correlazioni di Pearson positive con Cr, Cu e Se, nel 2° campionamento con Ni e Ca.

Per quanto attiene agli altri metalli analizzati (Cd, Sb, Se), nell'intera area sottoposta a biomonitoraggio non si riscontrano in generale valori spiccatamente elevati, o che possano destare particolari note di preoccupazione, salvo che nel sito di Lurago d'Erba, in cui pare invece necessario procedere con ulteriori e più mirate indagini in questo senso.

Infine, il Ca è considerato un buon *marker* di presenza delle polveri di cemento, soprattutto in climi secchi (Branquinho et al., 2008). Il comprensorio qui studiato, tuttavia, non ricade nella condizione di cui sopra, vista la piovosità media annua alquanto consistente. In generale, comunque, lo studio effettuato non ha fatto rilevare concentrazioni di Ca particolarmente elevate e men che meno allarmanti. Va tuttavia riscontrato che, almeno in alcuni siti vicini ad Holcim (Monguzzo Nobile, Monguzzo Buerga Bassa, Merone sud, Merone nord), la concentrazione di Ca rinvenuta nei licheni ha raggiunto valori maggiori di quella misurata nei siti di riferimento, peraltro con correlazione di Pearson positiva con il Ni. Inoltre, la concentrazione di Ca è via via diminuita all'allontanarsi dalla ipotizzata sorgente di emissione, con una curva di regressione logaritmica avente un buon grado di accuratezza tra 1° e 2° campionamento.

In conclusione, come correttamente riportato da Valerio (2006), vero è che i sistemi di contenimento dell'inevitabile inquinamento ambientale generato dal ciclo produttivo del clinker/cemento hanno subito negli ultimi anni indubbi progressi, con rilevante diminuzione delle polveri emesse in atmosfera. Tuttavia, forte preoccupazione desta oggi, nel ciclo produttivo del clinker/cemento,

l'impiego di rifiuti pericolosi e non, sia come combustibili alternativi, sia come materiali da miscelare con le materie prime nelle fasi di pre- e post-cottura del clinker.

Se da una parte, quindi, è indispensabile che le Autorità preposte diano corso continuativamente a programmi di monitoraggio e controllo delle emissioni in atmosfera, dall'altra è altrettanto improcrastinabile che le stesse effettuino costantemente accurate analisi di ricaduta e accumulo degli inquinanti, mediante, ove possibile, bioindicatori/bioaccumulatori vegetali ed animali. Ciò ben prima di prendere atto tardivamente di gravi compromissioni dello stato di salute ambientale, a quel punto difficilmente reversibili, nonché di conseguenti affezioni a diffusione ricorrente nelle popolazioni residenti.

Prof. Luigi Sanità di Toppi

Dr.ssa Emanuela Vurro

Consegnato a Merone, lì 25 novembre 2008

BIBLIOGRAFIA ESSENZIALE

ANPA (2001) Indice di biodiversità lichenica. Manuali e linee guida ANPA, pp. 1-85.

Autorizzazione Integrata Ambientale (2007). Decreto n° 12141 del 19/10/07. Regione Lombardia, pp. 1-147.

Branquinho C. (2001). Lichens. In: Prasad MNV, ed., Metals in the environment: analysis by biodiversity. New York, USA: Marcel Dekker, pp. 117-157.

Branquinho C, Gaio-Oliveira G, Augusto S, Pinho P, Maguas C, Correia O (2008) Biomonitoring spatial and temporal impact of atmospheric dust from a cement industry. *Environmental Pollution* 151: 292-299.

Nimis PL, Bargagli R (1999) Linee-guida per l'utilizzo di licheni epifiti come bioaccumulatori di metalli in traccia. In: Atti Workshop "Biomonitoraggio della qualità dell'aria sul territorio nazionale", Roma, 26-27 Novembre 1998. ANPA, pp. 279-289.

Nimis PL, Bargagli R, Benedet A, Castello M, Ciccarelli A, Gasparo D, Lausi D, Lazzarin G, Olivieri S, Tretiach M (1992) I licheni come bioindicatori di inquinamento atmosferico nell'area di Schio-Thiene-Breganze (VI). *Atti Mus. Civ. St. Nat. Verona* 16: 1-154.

Nimis PL, Skert N, Castello M (1999) Biomonitoraggio di metalli in traccia mediante licheni in aree a rischio del Friuli-Venezia Giulia. *Studia Geobotanica* 18: 3-49.

Pawlik-Skowronska B, Sanità di Toppi L, Favali MA, Fossati F, Pirszel J, Skowronski T (2002). Lichens respond to heavy metals by phytochelatin synthesis. *New Phytologist* 156, 95-102.

Sanità di Toppi L, Musetti R, Marabottini R, Corradi MG, Vattuone Z, Favali MA, Badiani M (2004) Responses of *Xanthoria parietina* thalli to environmentally relevant concentrations of hexavalent chromium. *Functional Plant Biology* 31: 329-338.

Sanità di Toppi L, Marabottini R, Vattuone Z, Musetti R, Favali MA, Sorgonà A, Badiani M (2005a) Cell wall immobilisation and antioxidant status of *Xanthoria parietina* thalli exposed to cadmium. *Functional Plant Biology* 32: 611-618.

Sanità di Toppi L, Musetti R, Vattuone Z, Pawlik-Skowronska B, Fossati F, Bertoli L, Badiani M, Favali MA (2005b) Cadmium distribution and effects on ultrastructure and chlorophyll status in photobionts and mycobionts of *Xanthoria parietina*. *Microscopy Research and Technique* 66: 229-238.

Valerio F (2006). Studio sulla contaminazione da metalli nei terreni intorno al cementificio Holcim di Merone. Sito web: www.retedonnebrianza.org - pp. 1-22.

Tretiach M, Pittao E (2008) Biomonitoraggio di metalli mediante licheni in cinque aree campione della provincia di Pordenone. Provincia di Pordenone, pp. 1-77.