



UNIVERSITÀ
DEGLI STUDI DI TRIESTE

Dipartimento di SCIENZE DELLA VITA

Attività industriali e inquinamento da mercurio a Spilimbergo

Mauro Tretiach

Dipartimento di Scienze della Vita
Università degli Studi di Trieste
tretiach@units.it

Centro culturale Aldo Moro
Cordenons, 10 novembre 2018

Per il controllo dell'inquinamento la nostra legislazione, in accordo con le direttive dell'UE, prevede:

(a) controlli alla fonte sulle emissioni, che vengono presunte in base alla tipologia del processo produttivo coinvolto;

(b) controlli ambientali tramite centraline che misurano in continuo le concentrazioni di alcuni (pochi) inquinanti aerodiffusi persistenti (CO, SO₂, Nox, ozono, talvolta il benzene, il PM₁₀ su base ponderale).

In genere scarseggiano o mancano del tutto dati su molte tipologie di contaminanti e/o inquinanti, come ad esempio i metalli pesanti o gli idrocarburi policiclici aromatici, che possono essere nocivi anche a basse concentrazioni.

Le tecniche di BIOMONITORAGGIO si affiancano al monitoraggio convenzionale su base chimica o chimico-fisica, e consistono nella misura degli effetti delle sostanze inquinanti su particolari componenti viventi degli ecosistemi, che si dimostrano particolarmente sensibili alle variazioni ambientali o particolarmente atti a catturare le sostanze presenti a basse concentrazioni nell'ambiente.

Rispetto alle tecniche tradizionali, il biomonitoraggio presenta diversi vantaggi:

- costi di gestione generalmente limitati (per materiali e allestimento);
- possibilità di avere, con relativa facilità e rapidità, una adeguata copertura del territorio, anche in termini di densità di campionamento statistico;
- Possibilità di stimare gli effetti combinati di più inquinanti sugli esseri viventi o a livello di interi ecosistemi.

Lo sviluppo e l'applicazione di metodiche di biomonitoraggio sono una delle consolidate attività del Dipartimento di Scienze della Vita di Trieste.

In cooperazione con altri centri di ricerca nazionali ed internazionali, negli anni sono stati sviluppati nuovi protocolli sperimentali e linee-guida fatte proprie dalle agenzie ambientali o da organismi internazionali di normazione.

Queste attività hanno portato a decine di studi applicativi, condotti per conto di enti pubblici e privati, in particolare sul **bioaccumulo** di inquinanti persistenti aerodispersi.

Bioaccumulo: permette di descrivere intensità e distribuzione delle deposizioni secche e umide di elementi in traccia, IPA, PCB ecc. sul territorio sfruttando l'alta resistenza di alcuni organismi (licheni, muschi, ecc.) a questi inquinanti e la loro predisposizione a intrappolarli all'interno del loro corpo.



Materiale autoctono



Trapianti



Cronistoria delle indagini a Spilimbergo

- **1999:** biomonitoraggio con licheni autoctoni (Tretiach & Baruffo 2001)
- **2007:** biomonitoraggio con licheni autoctoni (Tretiach & Pittao 2008)
- **2008:** biomonitoraggio con (a) trapianti di licheni e (b) foglie di alberi autoctoni (Tretiach et al. 2011)
- **2014, 2015:** biomonitoraggio con foglie di alberi autoctoni (Tretiach et al., ined.)





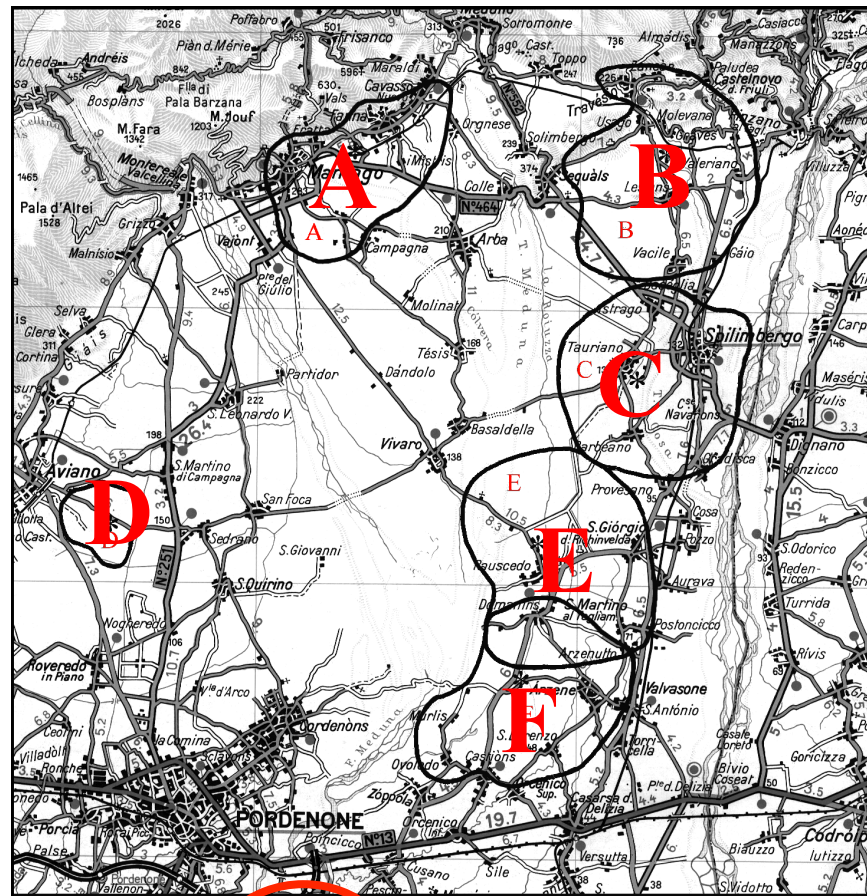
Committente: Provincia di Pordenone

Obiettivi 1999

valutare mediante tecniche di Biomonitoraggio eventuali effetti sul territorio derivanti dall'attività di alcuni grossi impianti industriali:

- Due cementifici
- Un termovalorizzatore in incipiente entrata in funzione, un secondo impianto da costruire;
- due fornaci per la produzione di calce, una in dismissione e una in fase di potenziamento

Delle 6 aree campione, centrate su altrettanti insediamenti industriali, quella C era stata individuata per caratterizzare gli effetti di un nuovo impianto, il termovalorizzatore «MISTRAL», che sarebbe entrato in funzione immediatamente dopo.



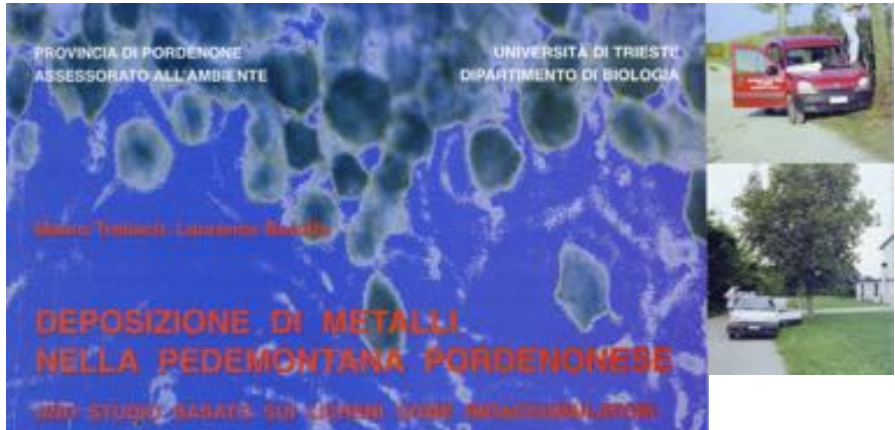
Per l'area C (Spilimbergo), 21 stazioni di bioaccumulo

Zona	A	B	C	D	E	F
Centro abitato	Fanna	Travesio	Spilimbergo	Aviano	S. Giorgio d. Richinvelda	Arzene
Sup. totale (km ²)	23,2	40,8	34,7	6,5	44,3	42
N° stazioni	13	19	21	9	17	19
Densità campionamento (staz. / km ²)	0,56	0,46	0,6	1,4	0,47	0,48
Bioaccumulo	Si	Si	Si	Si	Si	Si
Bioindicazione	Si	Si	/	/	/	/



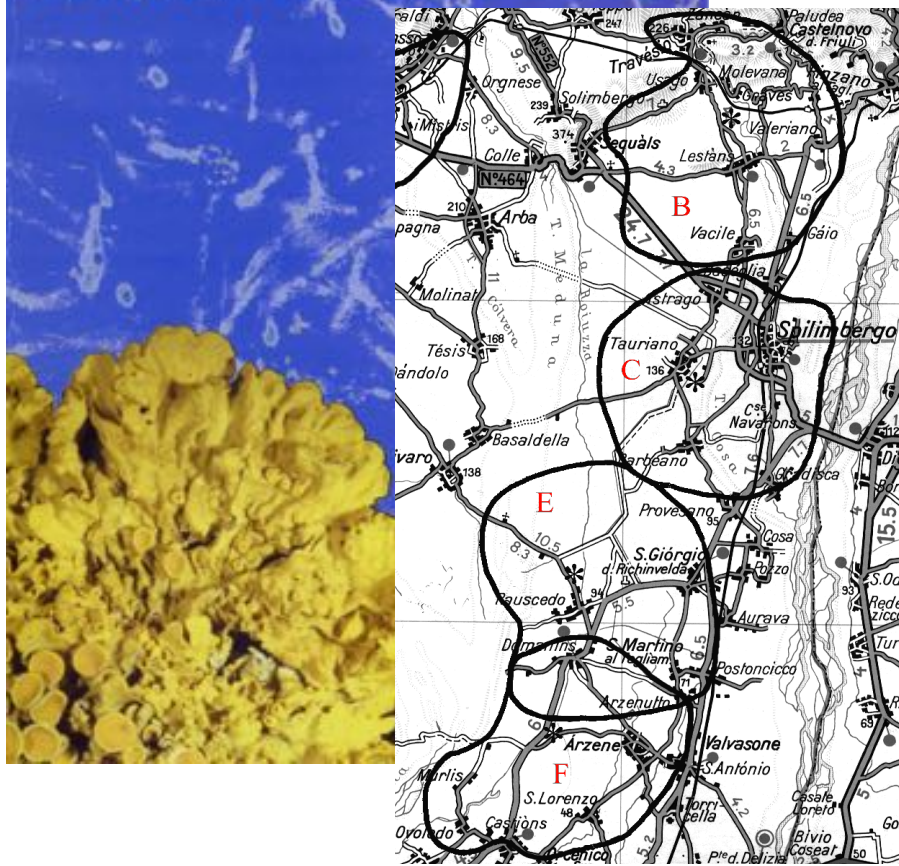
Lo studio fu condotto con licheni autoctoni (*Xanthoria parietina* L.) raccolti dagli alberi, analizzando il contenuto elementare nella porzione più marginale, corrispondente alla crescita di c. l'ultimo anno.



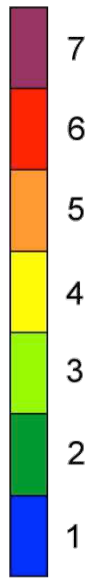


Campionamento 1999

Mercurio, Hg



Alter. molto alta



Nat. molto alta

Scala standard valida per tutta Italia

Nel **2007** fu possibile ripetere il campionamento grazie ad una nuova convenzione sempre finanziata dalla Provincia di Pordenone.

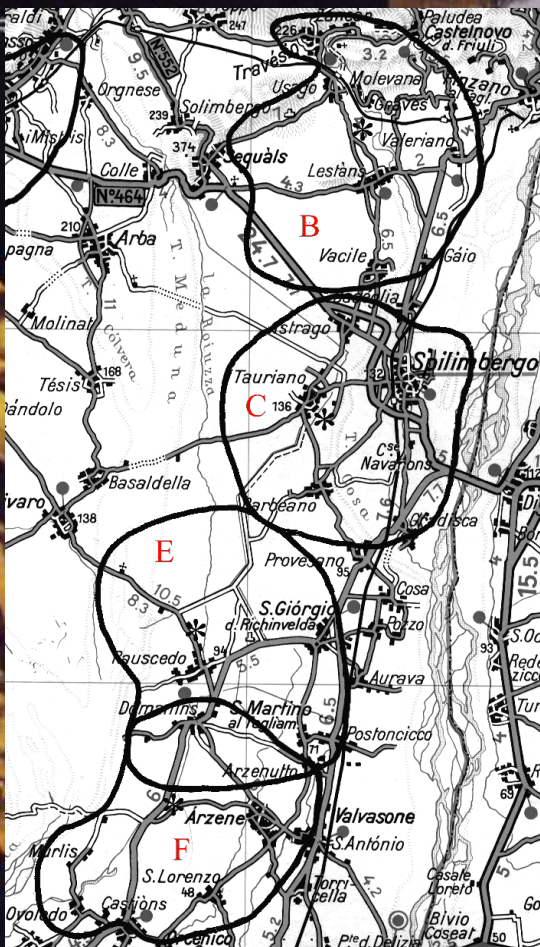
Furono campionati licheni della stessa specie, *Xanthoria parietina*, raccolti sugli stessi alberi già visitati 8 anni prima.

Provincia di Pordenone
Assessorato all'Ambiente

Università di Trieste
Dipartimento di Biologia

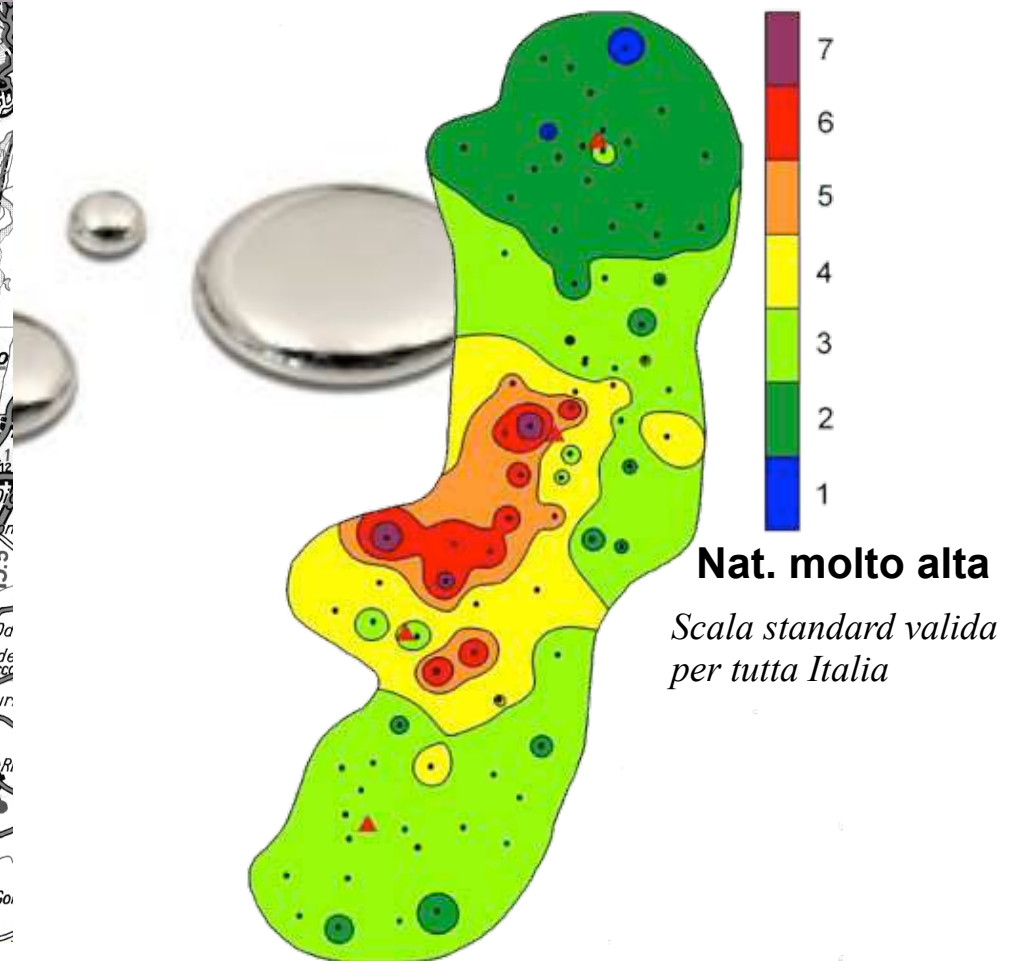
BIOMONITORAGGIO DI METALLI MEDIANTE LICHENI IN CINQUE AREE CAMPIONE DELLA PROVINCIA DI PORDENONE

STATO ATTUALE E CONF



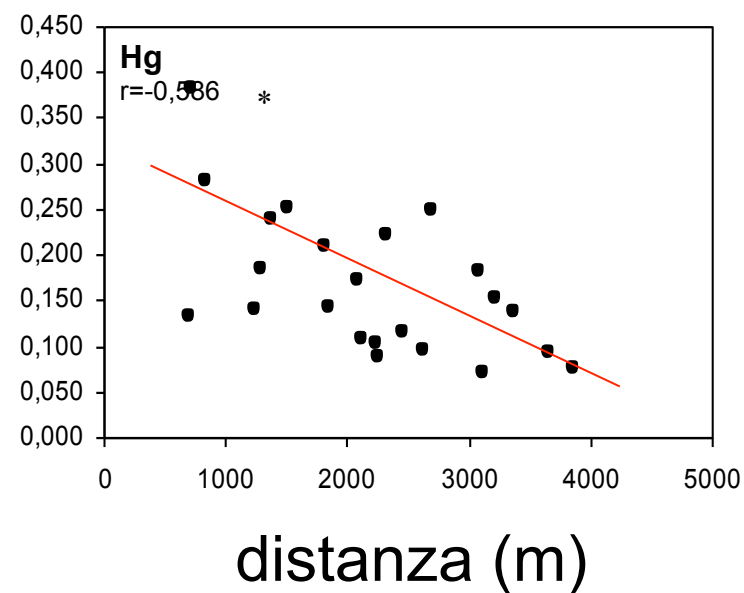
Campionamento gennaio 2007

Alter. molto alta



Evidente aggravamento della situazione

Era entrato in funzione il termovalorizzatore...



L'impianto dichiarava di incenerire circa 20.000 tonnellate di rifiuti all'anno.

- liquidi
- rifiuti ospedalieri
- medicinali scaduti
- rifiuti provenienti da attività artigiane
- colori e vernici scadute



Nel 2007 circa il 60,5% era costituito da rifiuti ospedalieri (CER 180103), di cui i due terzi provenienti da fuori regione.

Denominazione impianto

IMPIANTO MISTRAL SPILIMPERGO

Potere calorifico superiore	15.000.000	+ 200 Kcal
Limite inferiore PCI	3.800	Kcal
% per Kg di S ₀	0,02	
% per Kg di Cl	0,02	
Polveri volati nei rifiuti	2,50	
NO _x dalla combustione rifi	0,30	
HF + HBr da combustione rifi	0,06	

	Design-Mix	Effective MDX
% ril. liquido	70,00	
% ril. solido	25,00	
% ril. perlato	5,00	

Limiti dell'impianto (limiti interni)

Totale Fumi	40.000	Nm ³ /h
Polveri	141,00	Kg/h
HCl	25,000	Kg/h
SO _x	28,000	Kg/h
NO _x	14,00	Kg/h
HF + HBr	1,80	Kg/h
Metalli	7,60	Kg/h
Metalli Hg	0,017	Kg/h
Metalli Cd + Tl	0,017	Kg/h
Diossine	0,017	ng/l
%Vol O ₂ fumi	11,00	

Fattore di presenza dei microinquinanti nei fumi

Fe	0,001	Az	0,320
Hg	0,910	V	0,150
Cd	0,740	Co	0,140
Tl	0,030	Sb	0,580
Pb	0,270	Se	0,770
Cu	0,060	Mn	0,150
Zn	0,250	CN	0,040
Sn	0,140	Te	0,280
Cr	0,110	Pt	0,020
Ba	0,100	Pd	0,020
Ni	0,160	Diossine e Furani	0,950

Limite microinquinanti in uscita (norme tedesche)

Fe	80	mg/Kg Ri Sec	Pb	100	mg/Kg Ri Sec	Sn	50	mg/Kg Ri Sec
Hg	10	mg/Kg Ri Sec	Cu	200	mg/Kg Ri Sec	Cr	50	mg/Kg Ri Sec
Cd+Tl	10	mg/Kg Ri Sec	Zn	100	mg/Kg Ri Sec	Ba	50	mg/Kg Ri Sec
Totale metalli pesanti			650	mg/Kg Ri Sec	Diossine		150	ng/Kg Ri Sec

Formalmente i limiti sono rispettati. Però...

.... la quantità totale potenzialmente emessa rispettando il limite imposto è comunque di tutto rispetto (**c. 16 kg/anno**) e probabilmente noi non sappiamo ancora bene come questo elemento (l'unico metallo ad essere liquido a temperatura ambiente) si comporti quando emesso sotto forma di vapori in atmosfera. E' possibile che la sua capacità di dispersione sia sopravvalutata...

Il mercurio è fortemente tossico

Cordenons, 10 novembre 2018



Nel 2008 viene svolta una nuova indagine (non finanziata) in collaborazione con ARPA FVG mediante la tecnica dei TRAPIANTI.

Questi gli obiettivi:

- 1) Valutare se la contaminazione era legata a:
 - (i) un evento stocastico che non si era più ripetuto, oppure:
 - (ii) a una lenta immissione a basse concentrazioni ancora in atto.
- 2) Nel caso fosse stata verificata la seconda ipotesi, si voleva identificare la fonte emittente.

TRAPIANTI DI LICHENI

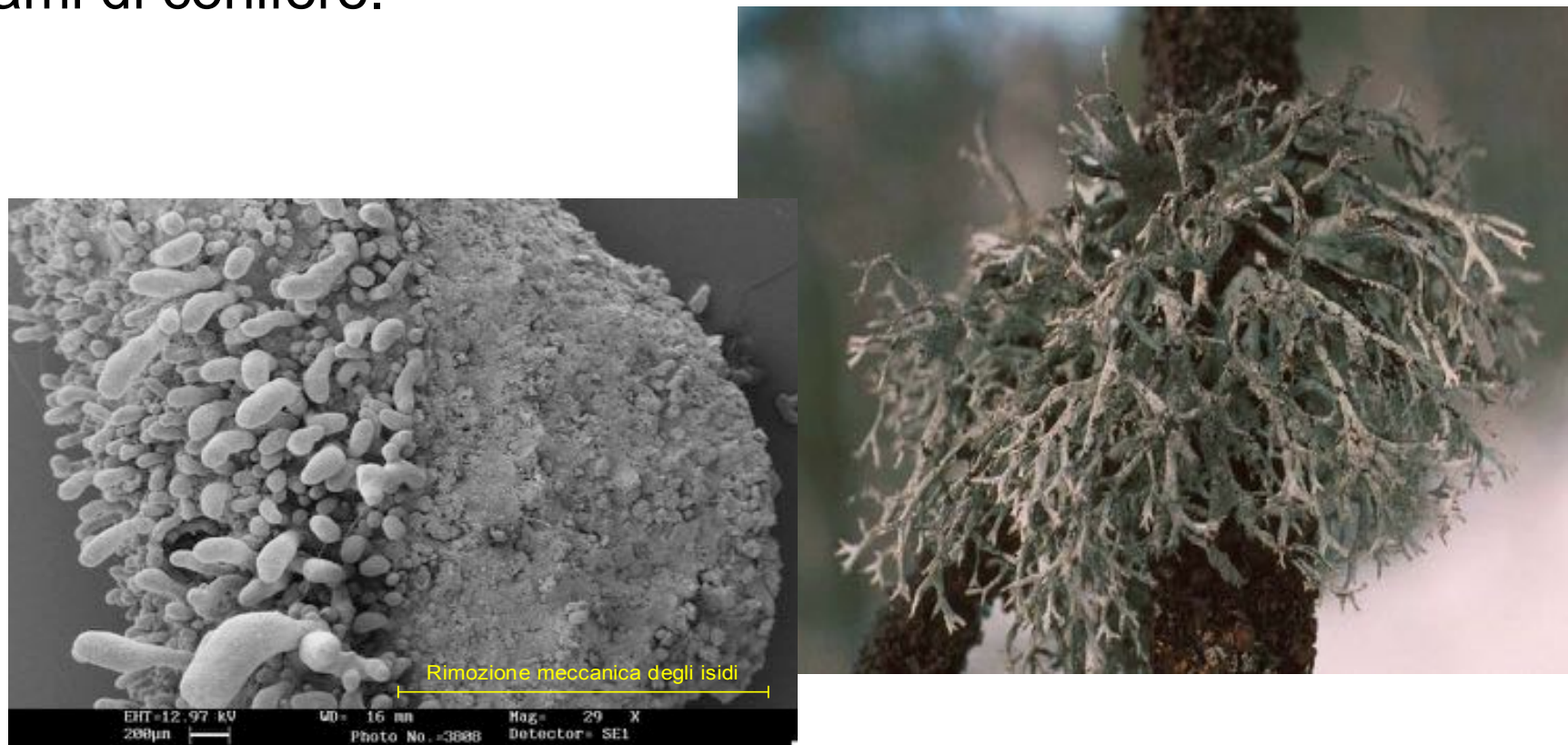


Vantaggi

- Libertà dalla presenza/assenza di materiale sul territorio;
- Si può calcolare l'arricchimento in elementi del materiale trapiantato;
- Si può elaborare un disegno di esposizione *ad hoc*, considerando dati territoriali come la direzione dei venti o la collocazione delle possibili fonti di emissione.

Specie utilizzata per i TRAPIANTI

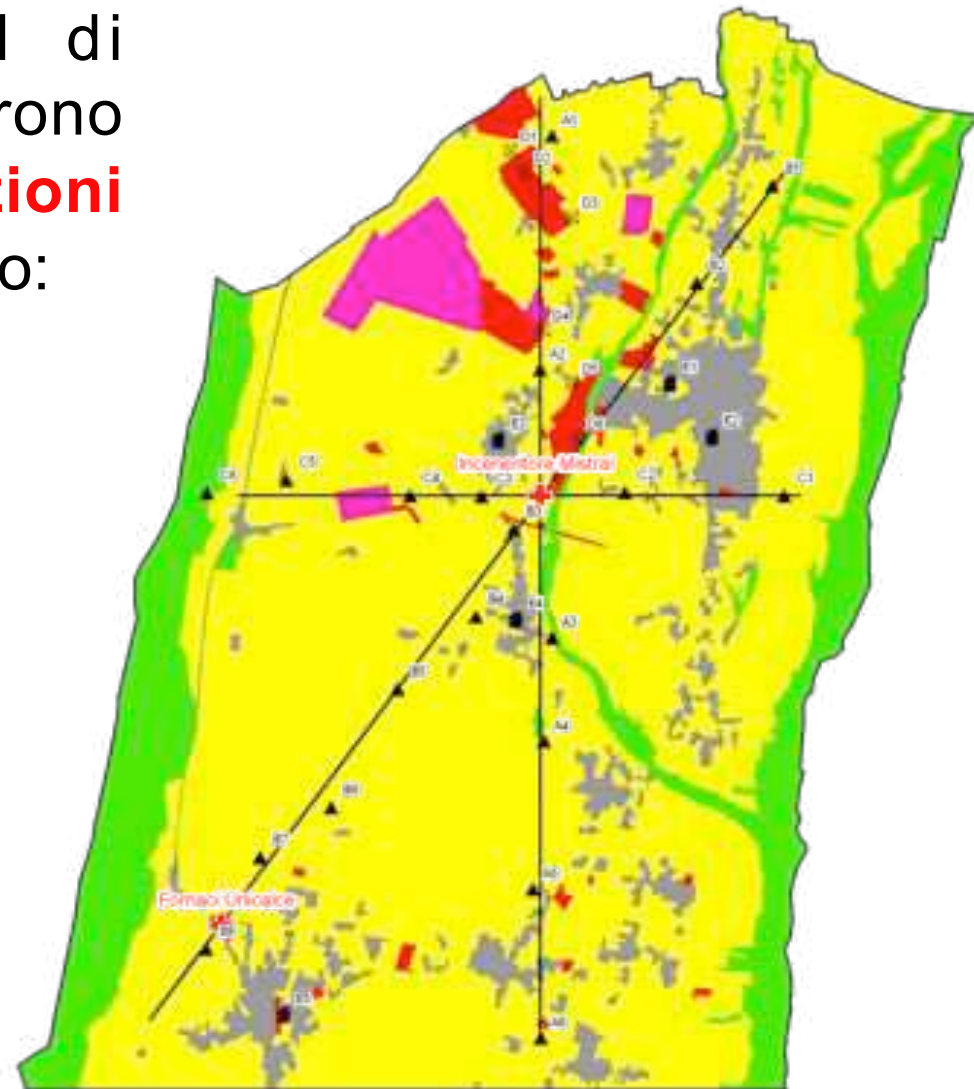
In questo studio di bioaccumulo «attivo» furono trapiantati in **40 siti** talli di *Pseudevernia furfuracea* (L.) Zopf., un lichene fruticoso raccolto in un sito remoto in montagna su rami di conifere.



Per verificare il trend di accumulo nel tempo, furono programmati **tre esposizioni** del materiale, da ritirare dopo:

- un mese e mezzo
- tre mesi
- sei mesi

I 40 siti erano distribuiti lungo dei transetti centrati sull'area industriale del Cosa e all'interno dei principali centri abitati.



Legenda

- ▲ Stazioni in aree agricole
- ◻ Stazioni in aree industriali
- Stazioni in aree urbane
- Sorgenti ipotetiche
- ✚ Inceneritore Mistral
- ✚ Fornaci Unicalce

Stratificazione area

Strato

- Ambiente naturale
- Aree agricole
- Aree industriali
- Aree ad accesso limitato
- Tessuto urbano

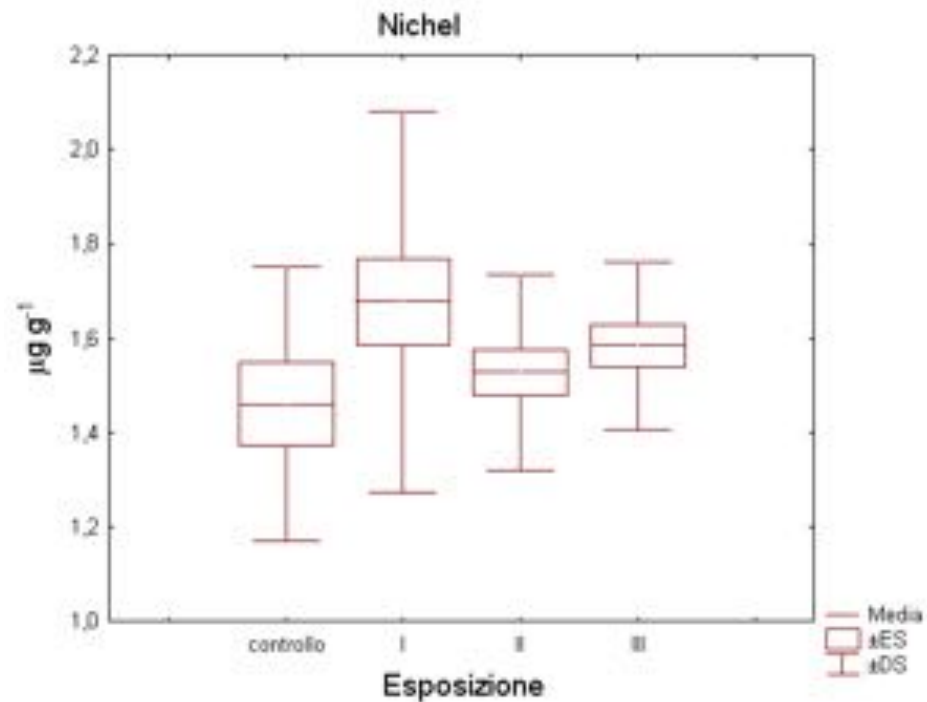
Con la tecnica dei trapianti di materiale raccolto in aree remote si calcola un semplice **rapporto** («**EU ratio**») tra il valore di concentrazione **post-esposizione** e quello **pre-esposizione**, presupponendo che le concentrazioni di metalli pesanti sono molto basse in una area remota («background»), mentre aumentano quando l'esposizione viene condotta in una zona inquinata.

$$\text{EU ratio (adimensionale)} = \frac{[x] \text{ post-esp.}}{[x] \text{ pre-esp.}}$$

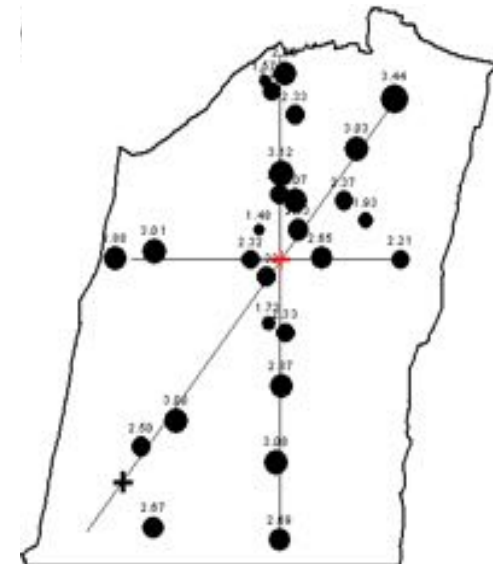
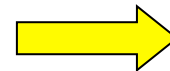
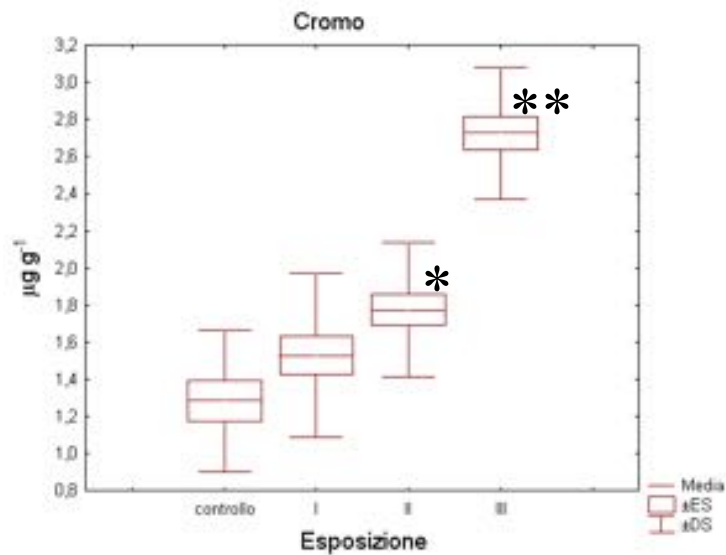
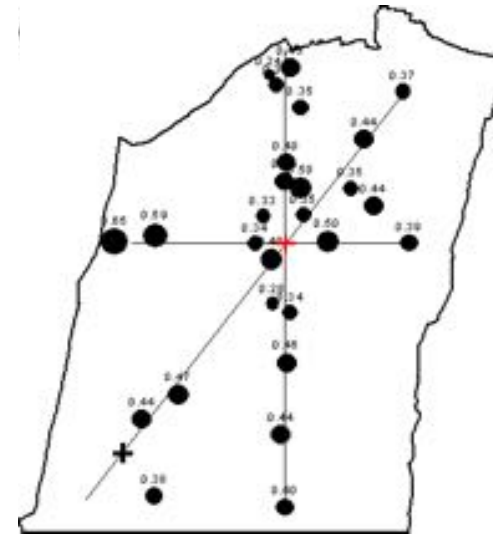
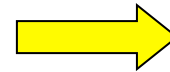
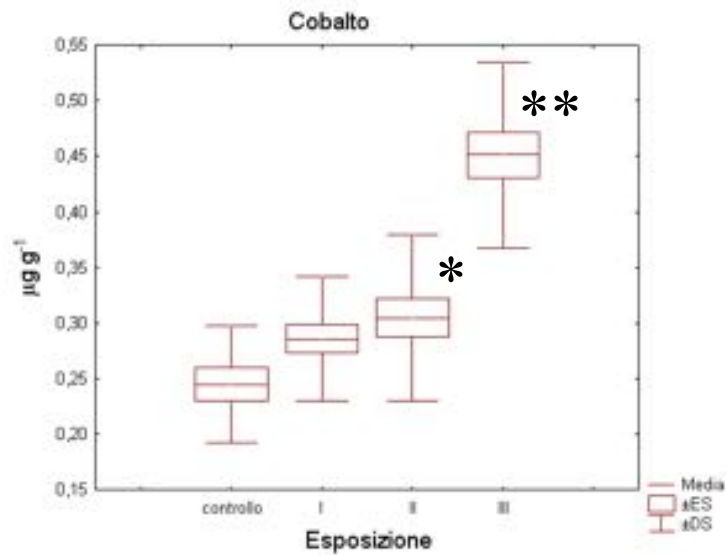
Classe di accumulo	EU ratio
Assenza di bioaccumulo	0 - 1
Bioaccumulo scarso	1 - 2
Bioaccumulo moderato	2 - 3.1
Bioaccumulo elevato	3.1 - 3.8
Bioaccumulo molto elevato	> 3.8

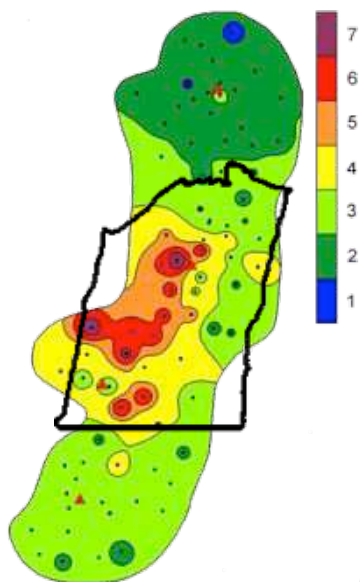
Concentrazioni post-esposizione

L'esposizione non modificò il contenuto elementare di alcuni metalli.

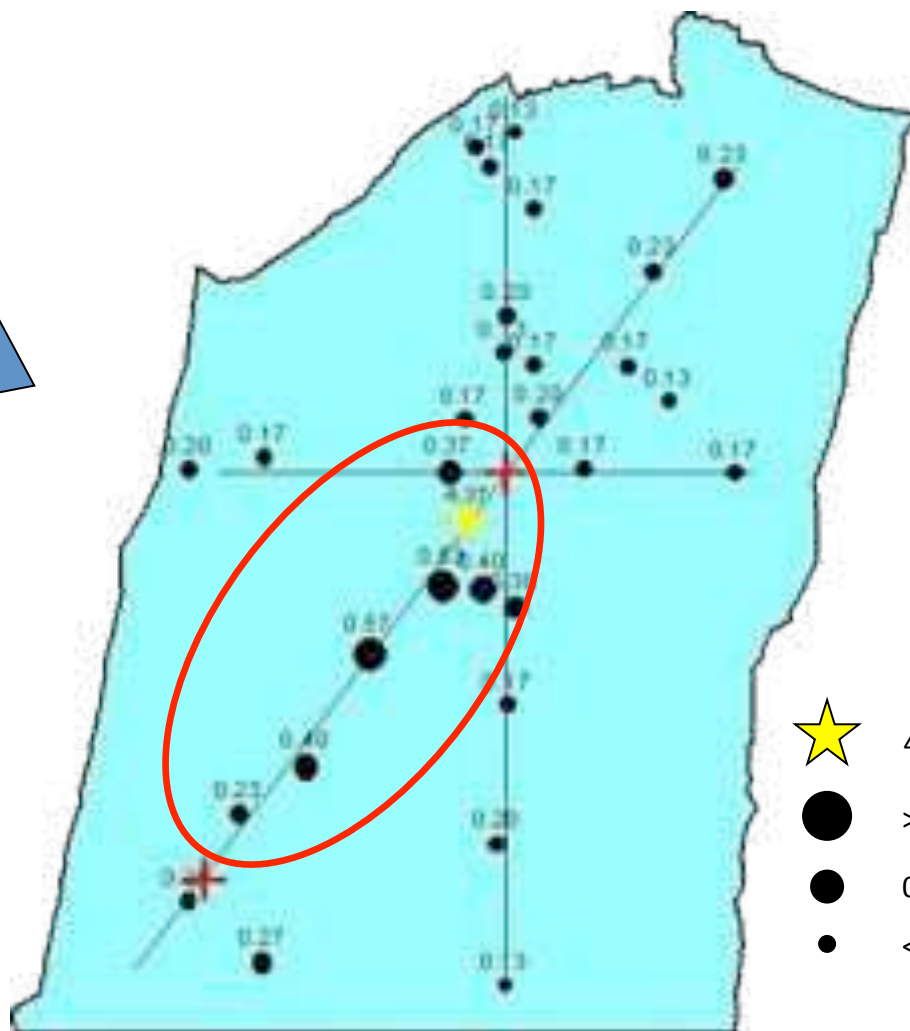


A fronte di molti elementi stabili, 5 elementi (Cd, Co, Cr, Fe e Sn) fecero registrare incrementi consistenti ma omogenei sul territorio.



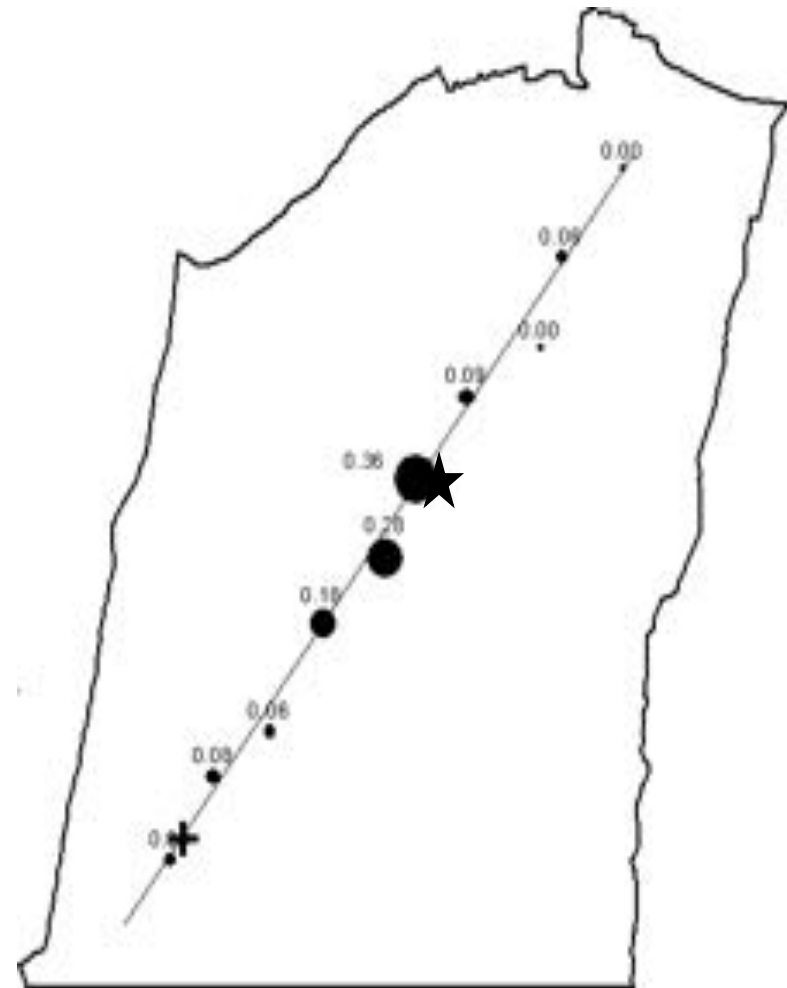


Dopo 1,5 mesi di esposizione il mercurio era l'unico elemento ad aumentare solo nelle stazioni a SW rispetto all'inceneritore, con un massimo di 4,37 ppm.





Anche foglie di *Robinia*, raccolte lungo il transetto SW/NE, mostrarono un identico pattern di contaminazione



I valori più elevati furono osservati subito a SW dell'impianto.



Nel sito B3 (★), il più prossimo all'impianto, furono confermati valori molto elevati anche in altre piante:

Prunus cerasifera: 0,24 $\mu\text{g g}^{-1}$

Ulmus glabra: 1,06 $\mu\text{g g}^{-1}$

Hedera helix: 0,48 $\mu\text{g g}^{-1}$

Quanto era grave il fenomeno osservato?

...usiamo l'EU ratio, in corso di normazione per ISPRA...

Classe di accumulo	EU ratio
Assenza di bioaccumulo	0 - 1
Bioaccumulo scarso	1 - 2
Bioaccumulo moderato	2 - 3.1
Bioaccumulo elevato	3.1 - 3.8
Bioaccumulo molto elevato	> 3.8

Se si guarda all'intera area di studio, dopo tre mesi, il valore medio ricade nella classe di «bioaccumulo elevato», ma già dopo un mese e mezzo singole stazioni ricadevano nella classe di bioaccumulo molto elevato (EU > 3.8), con un EU massimo di 22 nel sito più prossimo all'impianto (B3).

B3: 4,37 $\mu\text{g g}^{-1}$ dopo soli 1,5 mesi di esposizione

Ambiente di crescita	Località	Lichene	numero di siti di campionamento	Media \pm D.S. Hg ($\mu\text{g g}^{-1}$)	Valore massimo del Hg ($\mu\text{g g}^{-1}$)	Ref.
miniera di cinabro	Mt. Amiata, C Italia	4	5	3,93 \pm 1,26	-	Bargagli et al. 1987
"	Abbadia S. Salvatore, Mt. Amiata, C Italia	3	6	2,83 \pm 0,65	-	"
"	Abbadia S. Salvatore, Mt. Amiata, C Italia	1	5	2,43 \pm 0,09	-	"
"	Abbadia S. Salvatore, Mt. Amiata, C Italia	4	47	2,26 \pm 1,71	7,62	Bargagli et al. 1989
"	Bagnore, Mt. Amiata, C Italia	4	1	2,54 \pm 1,27	5,68	Bargagli & Barghigiani 1991
"	Bagnore, Mt. Amiata, C Italia	11	1	2,87 \pm 0,66	3,21	"
area vulcanica	Vulcano (Isola), S Italia	11	1	0,23 \pm 0,05	0,27	"
"	Monte Etna, S Italia	4	1	0,19 \pm 0,04	0,25	"
"	Vulcano (Isola), S Italia	5	1	-	0,22	Barghigiani et al. 1990
"	Monte Etna, S Italia	4	25	0,18 \pm 0,02	-	Bargagli et al. 1989
"	Monte Etna, S Italia	6	1	0,18 \pm 0,03	0,21	Bargagli & Barghigiani 1991
"	Vulcano (Isola), S Italia	1	1	-	0,21 \pm 0,01	Barghigiani et al. 1990
"	Vulcano (Isola), S Italia	4	1	-	0,21 \pm 0,01	"
"	Monte Etna, S Italia	5	1	0,17 \pm 0,02	0,20	Bargagli & Barghigiani 1991
"	Monte Etna, S Italia	9	1	0,17 \pm 0,02	0,20	"
campi geotermici	Larderello, C Italia	11	1	2,16 \pm 0,19	2,41	"
"	Mt. Amiata, C Italia	11	16	1,18 \pm 0,70	1,96	Loppi et al. 2006
"	Acquapassante, Monte Amiata, C. Italia	2	12	0,75 \pm 0,25	1,40	Tretiach & Bargagli, unpubl.
"	Piancastagnaio, Monte Amiata, C Italy	4	14	0,49 \pm 0,25	0,93	Loppi et al. 1999
"	Travale-Radicondoli, Siena, C Italia	1	10	0,30 \pm 0,16	-	Loppi et al. 1997
"	Travale-Radicondoli, Siena, C Italia	1	33	0,20 \pm 0,11	0,56	Loppi & Bargagli 1996
industriale	Rosignano Solvay, Prov. Livorno, C Italia	11	22	0,74 \pm 0,46	1,84 \pm 0,43	Bargagli et al. 1985

Conclusioni dello studio del 2008

I risultati delle tre esposizioni, assolutamente congruenti:

1. confermavano che l'inquinamento, definito come contaminazione di due matrici biologiche (licheni e foglie), era ancora in corso ed era di forte entità;
2. c'era un'ottima convergenza di informazioni (pattern di distribuzione, fattore "distanza dalla sorgente putativa", prodotti ivi trattati) che confermavano l'ipotesi che la sorgente fosse il termovalorizzatore;
3. circostanziavano il fenomeno: veniva infatti identificata la zona maggiormente interessata dalla ricaduta del mercurio.

4. L'uso del suolo non influenzava i livelli di contaminazione: stazioni in aree urbane o industriali avevano contaminazioni più basse di quelle in aree agricole, ma alcune stazioni in centri abitati avevano comunque fatto registrare valori importanti di mercurio (e.g. $1,06 \mu\text{g g}^{-1}$ in un giardino privato a Barbeano e $0,60 \mu\text{g g}^{-1}$ in un'area verde dell'ASL presso il campo sportivo di Rauscedo).

5. Per una valutazione dell'eventuale rischio per la popolazione che vive in prossimità dell'impianto (circa 1000 abitanti), e il pericolo a lungo termine dovuto all'accumulo del mercurio nelle catene alimentari degli ecosistemi dell'intera area di studio, si suggerivano ulteriori indagini su altre matrici biologiche, sui suoli e in atmosfera.

6. Il tesista (Fabio Candotto Carniel) ricevette il premio come migliore tesi sperimentale della Facoltà di Scienze MMFFNN per tesi di tipo applicativo e i risultati furono oggetto di comunicazioni a congressi nazionali e internazionali nonché di una pubblicazione su rivista internazionale (*), ma ci fu anche chi non gradì o minimizzò il problema.

(*) Tretiach M., Candotto Carniel F., Loppi S., Del Bianco C., Bortolussi A., Mazzillis D., Carniel A. (2010) *Science of the Total Environment* **409**: 822-830.

Nel frattempo però successe qualcosa di potenzialmente importante:



Addio al vecchio termometro al mercurio.

Dal 5 aprile 2009 entra in vigore un Decreto Ministeriale che recepisce una normativa europea e che colpisce tutti gli strumenti di misurazione prodotti con il mercurio.

Questo fatto poteva avere conseguenze sul fenomeno osservato?

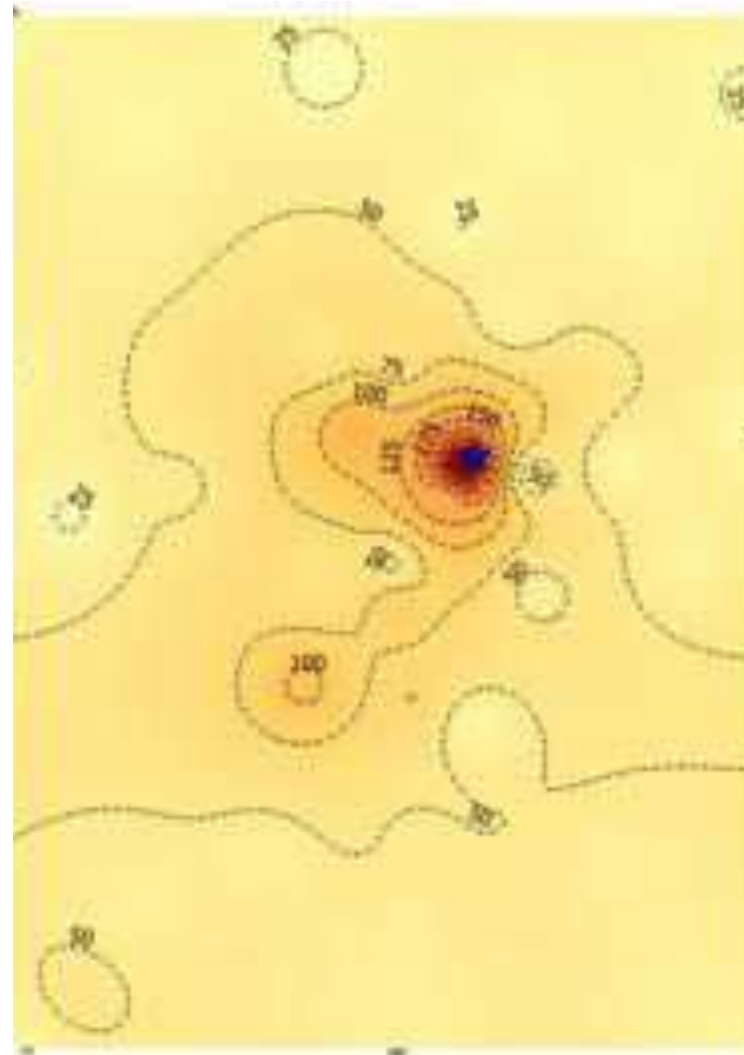
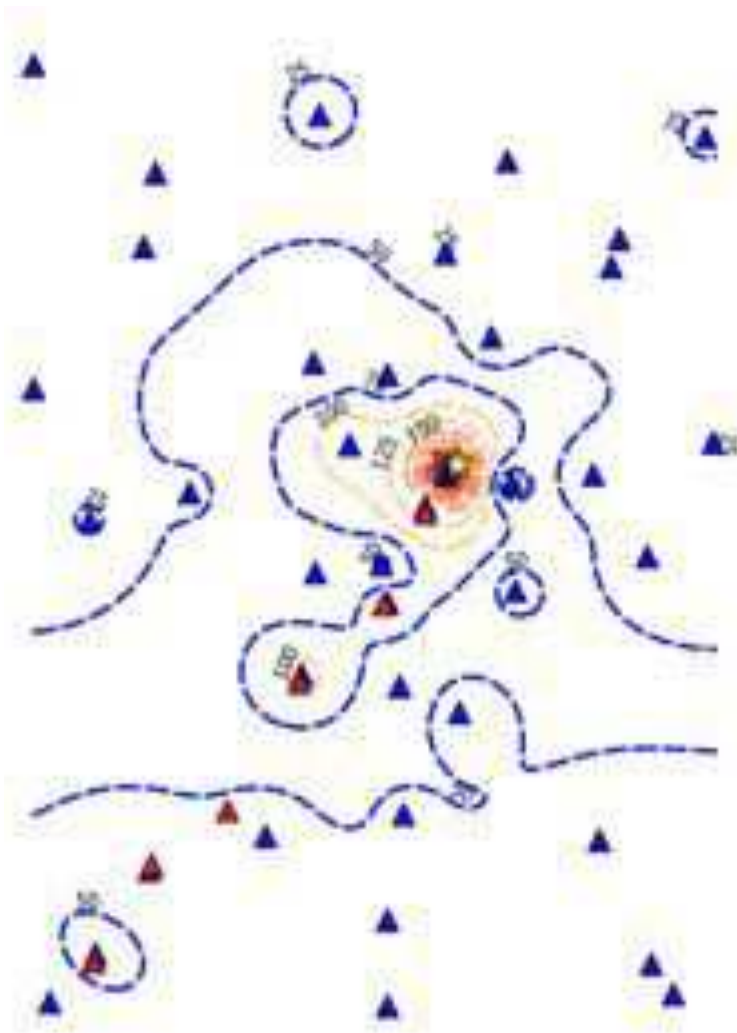
2014: una nuova indagine (non finanziata)



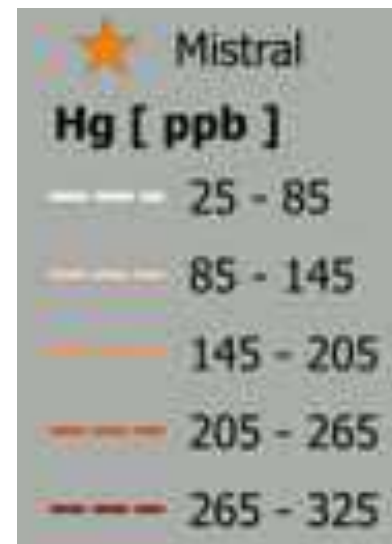
Cordenons, 10 novembre 2018

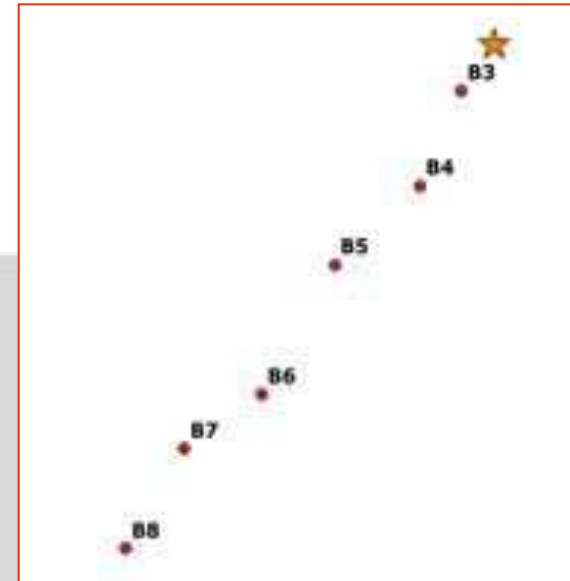
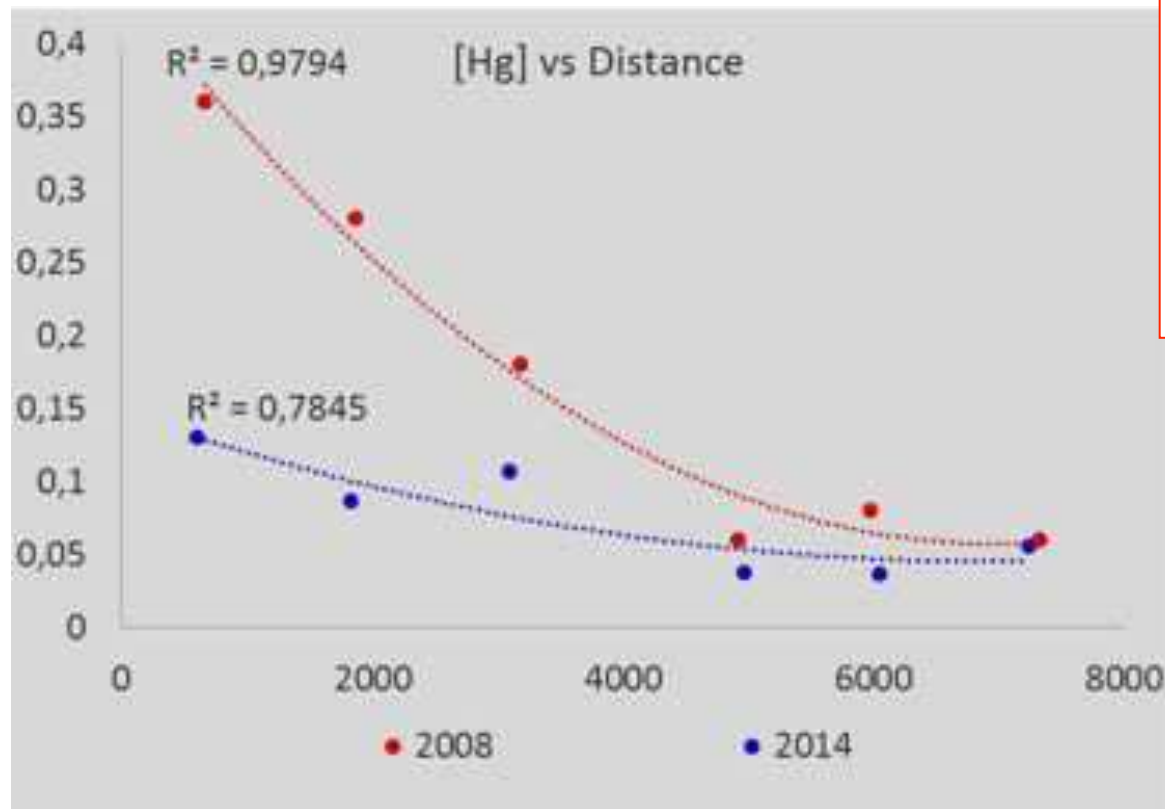


Alla fine della stagione di crescita in ogni stazione furono prelevate le foglie di robinia da 3 alberi costituendo un unico campione. Il macinato fu poi suddiviso in 3 aliquote la cui concentrazione di Hg fu determinata mediante DMA (Direct Mercury Analysis) presso i laboratori dell'Università di Santiago de Compostela (Spagna).



Cordenons, 10 novembre 2018

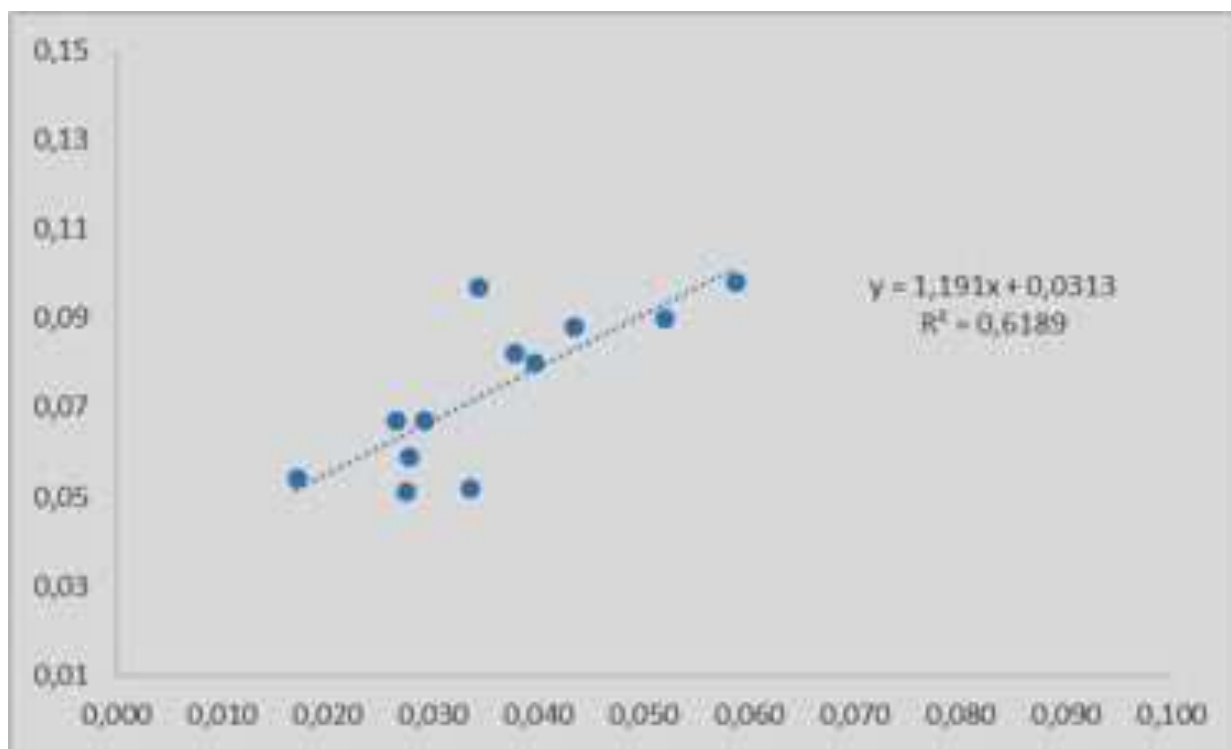




2008: concentrazioni del Hg determinate mediante FIMS-AA
2014: concentrazioni del Hg determinate mediante DMA

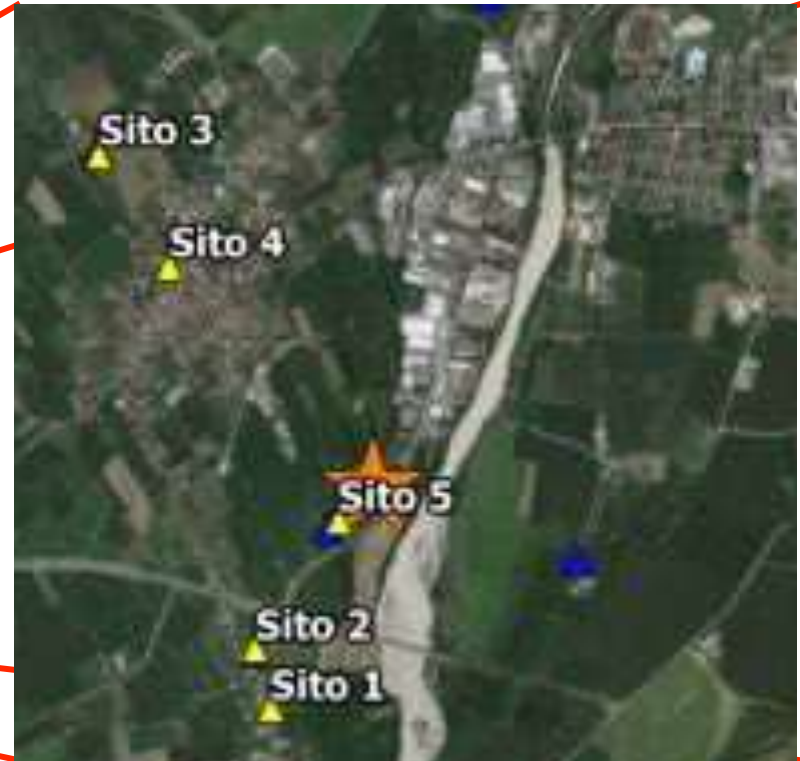
Il 10% circa (n=12) dei campioni totali (39 stazioni × 3 repliche = 117 campioni) del campionamento 2014 erano stati suddivisi in due aliquote. La seconda aliquota fu fatta analizzare al laboratorio ARPA-FVG mediante FIMS-AA.

Le due serie di dati risultano significativamente correlate, con valori FIMS-AA prossimi a quelli del 2008.





2014

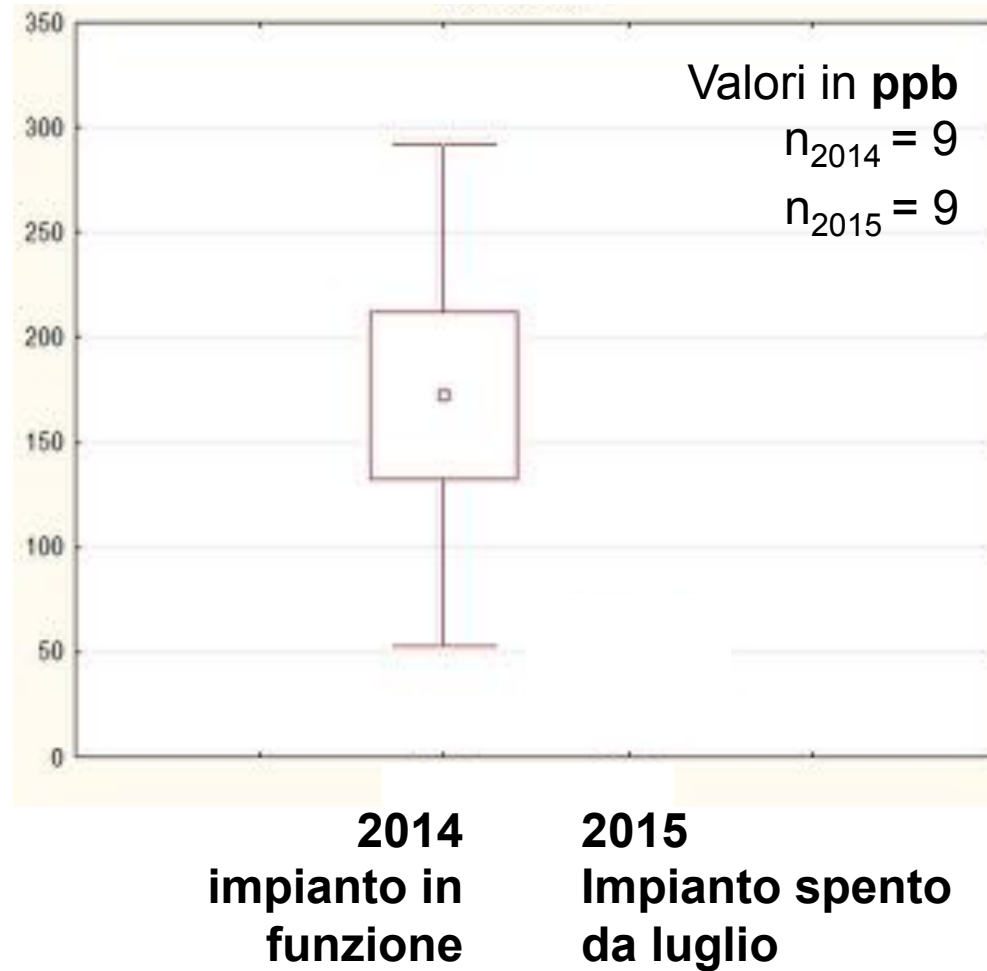


2015

Anche nell'ottobre 2015 furono campionate foglie in alcuni siti, ignorando ciò che era nel frattempo successo all'impianto.



Il confronto statistico è stato possibile per i siti 2, 3 e 5, per cui si avevano a disposizione campioni di *Robinia* per entrambi gli anni.





Conclusioni di carattere metodologico

Le tecniche di biomonitoraggio permettono di ottenere informazioni preziose per la gestione ambientale. Purtroppo non risolvono i problemi ambientali, semmai li evidenziano.

Sapere di avere un problema è però il primo passo – quello fondamentale – per risolverlo.

Sarebbe necessario fare una riflessione sul perché queste tecniche non vengono impiegate più spesso.



UNIVERSITÀ
DEGLI STUDI DI TRIESTE

Dipartimento di SCIENZE DELLA VITA



Special thanks to:

Laurence Baruffo

Elena Pittao

Fabio Candotto Carniel

Fiore Capozzi

Lorenzo Fortuna

Grazie a voi per l'attenzione!

tretiach@units.it

Cordenons, 10 novembre 2018

Campionamento

11 maggio 2008, conca di Sauris (Alpi Carniche), 1500 m s.l.m.

circa **600 talli** da alberi di Larice (*Larix decidua* Mill.) ad altezza uomo, senza staccarli dal proprio rametto.



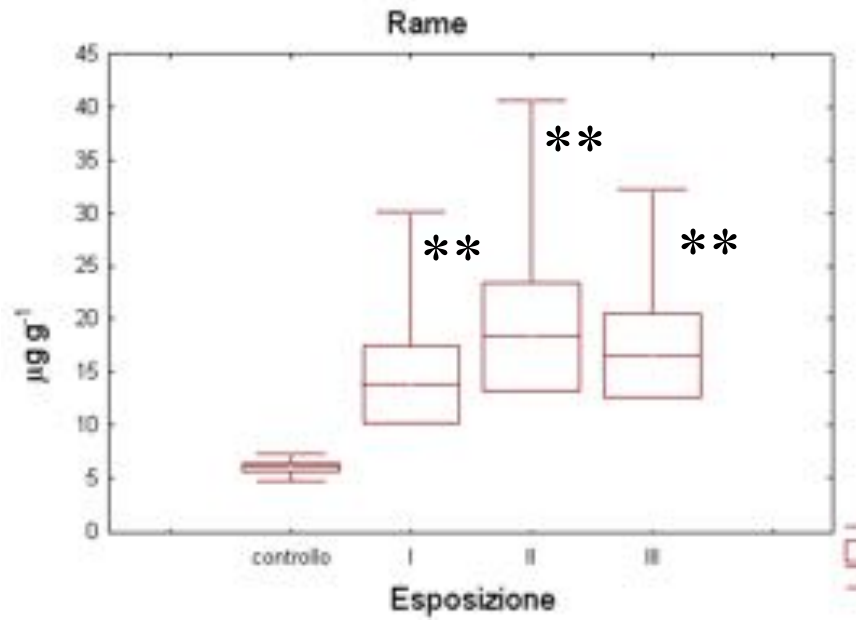
Preparazione campioni per le analisi

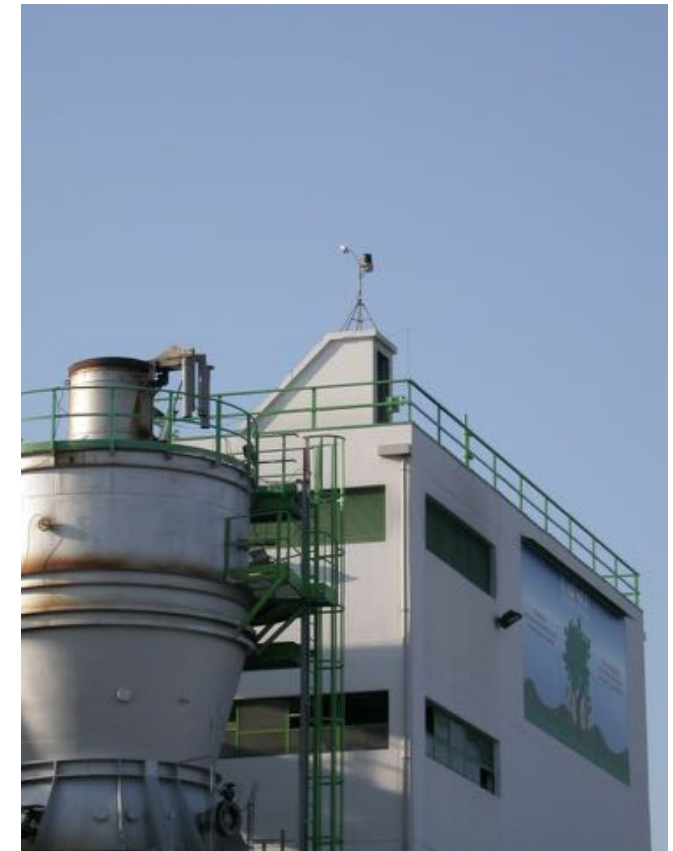
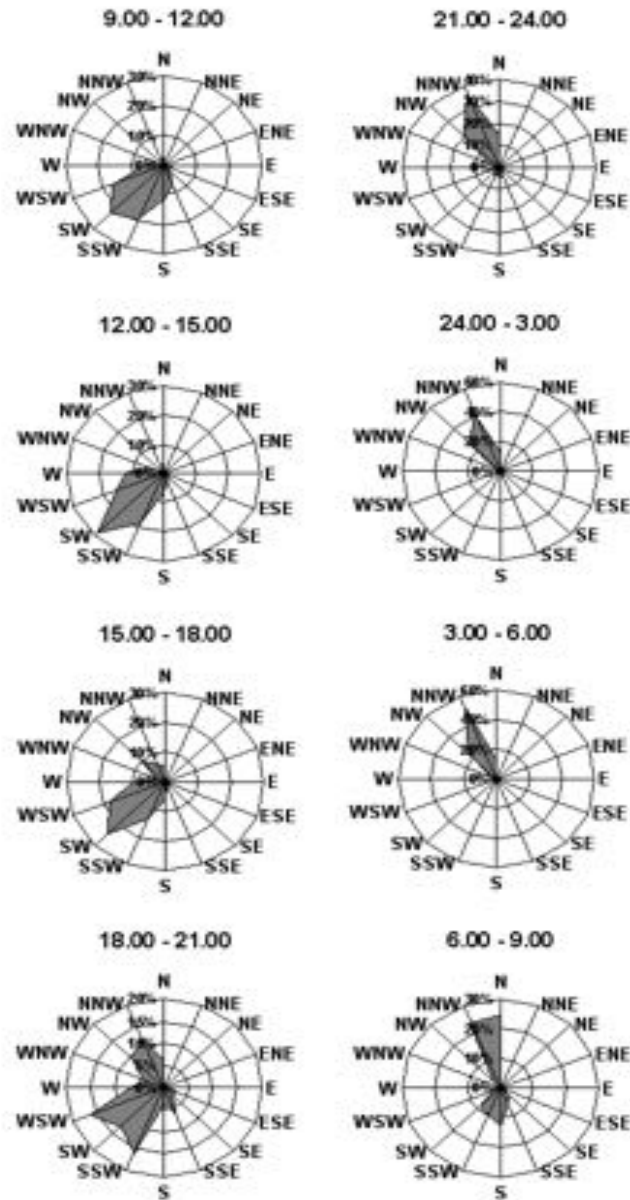
La preparazione dei campioni è stata effettuata seguendo il protocollo “APAT”:

- è stata recuperata un'aliquota di almeno 150 mg di lacinie (fino a 2,5 cm di lunghezza) dai talli.
- il materiale è stato polverizzato con un mortaio d'agata
- è stata tolta l'umidità residua lasciando i campioni in silica per 24 ore.
- le analisi sono state effettuate presso i laboratori di ARPA – FVG dipartimento di Pordenone e Udine.
- Le digestioni acide e le analisi del contenuto di Hg sono state effettuate a Pordenone (Dott.ssa C. Del Bianco) mentre le analisi degli altri elementi a Udine (Dott. D. Mazziis)



Cu e Hg hanno fatto registrare gli incrementi più consistenti e non omogenei sul territorio.





Frequenze relative dei venti durante il primo periodo di esposizione (27 maggio – 11 luglio 2008), calcolate su base giornaliera, e per fasce di tre ore. Per cortesia di Mistral FVG.