

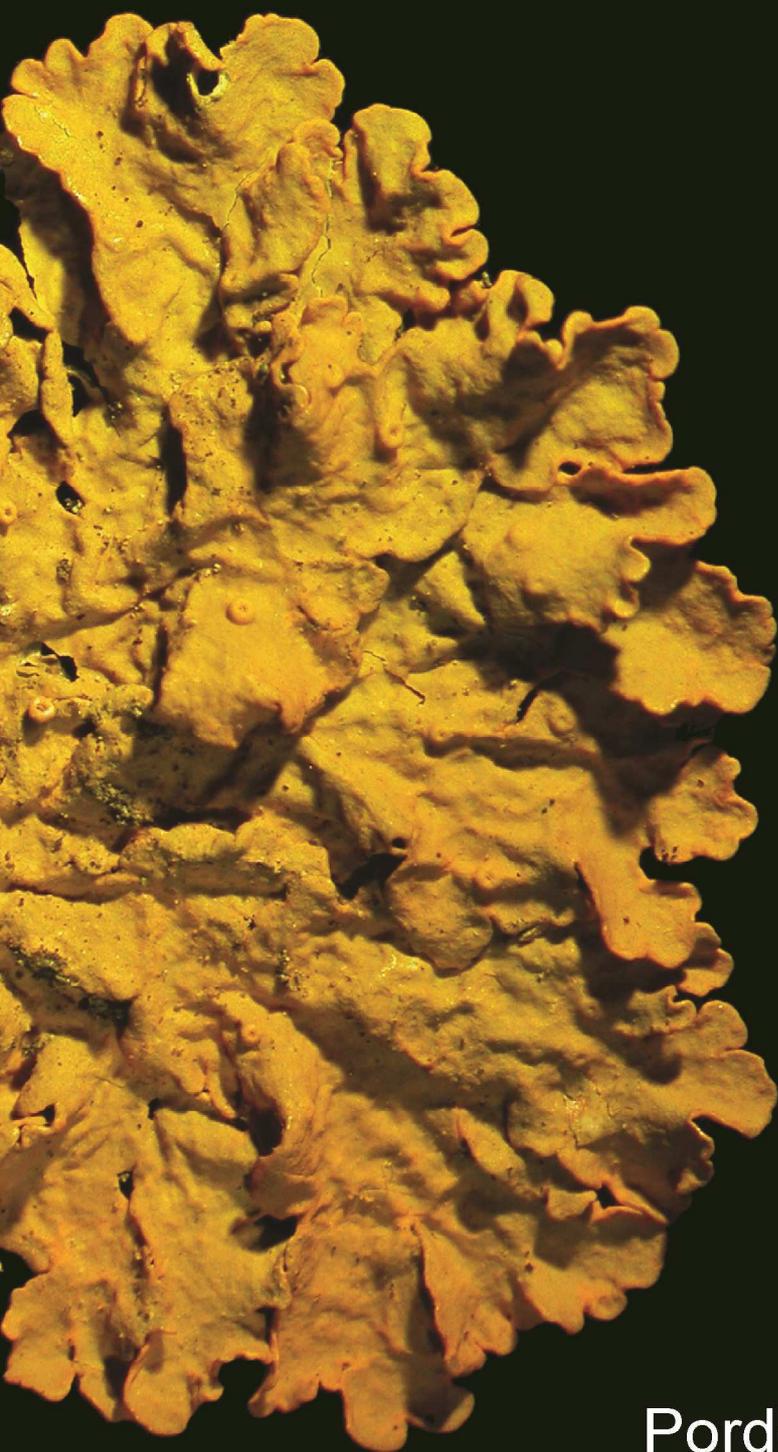
Provincia di Pordenone
Assessorato all'Ambiente

Università di Trieste
Dipartimento di Biologia

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

STATO ATTUALE E CONFRONTO CON I DATI DEL 1999

Mauro Tretiach, Elena Pittao



Pordenone 2008

Gli autori

Prof. Mauro Tretiach - Biologo, è professore associato presso il Dipartimento di Biologia dell'Università degli Studi di Trieste, dove svolge ricerche di sistematica ed ecofisiologia vegetale. Presidente della Società Lichenologica Italiana e Coordinatore del Dottorato di Ricerca in Metodologie di biomonitoraggio dell'alterazione ambientale, insegna Botanica generale e Biomonitoraggio dell'inquinamento atmosferico presso la Facoltà di Scienze di Trieste. È autore di un centinaio di lavori scientifici comparsi su riviste nazionali e internazionali del settore, quasi tutte di argomento lichenologico.

Dott.ssa Elena Pittao - Biologa, dottore di ricerca in Metodologie di biomonitoraggio dell'alterazione ambientale presso l'Università degli Studi di Trieste, è collaboratrice presso il Dipartimento di Biologia dell'Università degli Studi di Trieste, dove svolge ricerche sui meccanismi di accumulo dei metalli in muschi e licheni. È autrice di lavori scientifici relativi a indagini ambientali e aspetti metodologici delle tecniche di biomonitoraggio.

**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 CONFRONTO CON I DATI DEL 1999**

Mauro Tretiach, Elena Pittao



PORDENONE 2008

La Provincia di Pordenone, in campo ambientale, ha sempre ritenuto prioritario l'obiettivo dell'adozione di misure di prevenzione, salvaguardia e controllo del patrimonio naturalistico e della salute dei cittadini.

Le tematiche ambientali sono argomenti delicati e di straordinaria attualità, che necessitano di risposte certe, basate su dati scientifici, al fine di contrapporsi ad atteggiamenti spesso frutto di allarmismi collettivi e dettati da sentimenti "umoralì".

La necessità di offrire una sistematica e razionale base di confronto sui temi ambientali è l'elemento basilare per misurare gli effetti antropici dello sviluppo del nostro territorio.

Già nel marzo del 1999 la Provincia aveva commissionato al Dipartimento di Biologia dell'Università degli Studi di Trieste uno studio per monitorare sei zone della Pedemontana pordenonese dove insistono alcuni complessi industriali per verificare gli effetti della loro attività sull'ambiente circostante.

Le risultanze di detto studio avevano messo in risalto una situazione sostanzialmente positiva evidenziando, comunque, l'opportunità di continuare il monitoraggio di alcuni parametri anche nel futuro.

A distanza di otto anni, l'Ente Provincia ha inteso riproporre la medesima tipologia di studio sulle stesse zone al fine di verificare gli eventuali impatti ambientali determinati nel tempo dalla presenza degli impianti industriali e di evidenziare eventuali cambiamenti intervenuti nel frattempo.

La presente pubblicazione, di carattere divulgativo, rappresenta una sintesi dello studio riproposto nel 2007 che pone a confronto i dati appena raccolti con quelli dello studio precedente.

Lo sguardo di insieme delle aree monitorate al gennaio 2007 e la comparazione con i dati del 1999 mettono in evidenza una situazione nel complesso soddisfacente, con alcune criticità relativamente limitate che meriteranno ulteriori approfondimenti.

La pubblicazione di questo studio rende pertanto disponibile al pubblico e alle Istituzioni un valido strumento di supporto alle valutazioni di sostenibilità dello sviluppo del nostro Territorio.

*L'ASSESSORE ALL'AMBIENTE
Alberto Zorzetto*

*IL PRESIDENTE
DELLA PROVINCIA DI PORDENONE
dott. Elio De Anna*

BIOMONITORAGGIO DI METALLI MEDIANTE LICHENI IN CINQUE AREE CAMPIONE DELLA PROVINCIA DI PORDENONE: STATO ATTUALE E CONFRONTO CON I DATI DEL 1999

Mauro Tretiach, Elena Pittao

Dipartimento di Biologia, Università degli Studi di Trieste, Via L. Giorgieri 10, I 34127 Trieste, Italy.

RIASSUNTO - Il lichene epifita *Xanthoria parietina* (L.) Th.Fr. è stato utilizzato in uno studio di biomonitoraggio ambientale commissionato dalla Provincia di Pordenone per descrivere lo scostamento da condizioni di naturalità del contenuto di dieci elementi di interesse ecotossicologico [Al (alluminio) Ca (calcio), Cd (cadmio), Cr (cromo), Cu (rame), Fe (ferro), Hg (mercurio), Mn (manganese), Ni (nichel), Zn (zinco)] in una vasta zona (c. 222 km²) della Pedemontana Pordenonese (Italia nord-orientale).

Il campionamento è stato condotto nel gennaio 2007 nell'arco di dieci giorni in 95 stazioni, per il 79% già visitate in un'analoga indagine condotta nel 1999 e collocate in cinque aree contermini (A, B, C, E, F) intorno ad alcuni impianti produttivi individuati dalla committenza; la sesta area indagata nel '99 (D), è stata esclusa per motivi logistici. Raccolta, preparazione ed analisi del materiale, analisi statistiche e riporto cartografico dei dati hanno seguito protocolli standardizzati.

I risultati evidenziano che le aree di studio non sono sottoposte in genere ad una ricaduta particolarmente elevata di metalli. I pattern distributivi non sembrano essere riconducibili direttamente alle emissioni degli

impianti, con l'eccezione del mercurio nell'area C, in quanto solo per questo metallo è stata riscontrata una correlazione statisticamente significativa tra concentrazioni misurate e distanza delle stazioni dall'impianto target. Nell'insieme delle aree di studio è possibile riconoscere delle situazioni anomale, che andrebbero ulteriormente indagate per poter individuare con certezza le fonti, che potrebbero anche essere esterne alle aree di indagine. Sono stati osservati valori particolarmente elevati a carico di quattro elementi, che ricadono in classi da naturalità bassa ad alterazione molto alta (Cu: aree A, E, F; Hg: aree C, E; Ni: aree A-F; Zn: aree A-F). Il Ni presentava una situazione critica già nel '99, ma questa può dirsi peggiorata, in quanto la contaminazione risulta più estesa ed intensa. Anche i valori medi di Zn sono aumentati in tutte le cinque aree. Il mercurio è l'elemento con mutamento distributivo più distinto, probabilmente imputabile a un cambiamento di fonte emittente. Su tutto il territorio considerato risulta del tutto trascurabile l'apporto di polveri di origine terrigena, già molto basso nel '99, e così quindi l'inquinamento da elementi che vi sono associati. Al, Fe e, in misura minore, Mn,

mostrano infatti valori molto bassi praticamente dovunque, e in leggera diminuzione rispetto al '99. Risultano infine in pronunciato regresso Cd e Cr, che otto anni fa presentavano valori talvolta molto elevati. Il pattern distributivi sono congruenti con quelli rilevati nel '99, ma i massimi sono nettamente meno pronunciati. Si conferma che le pratiche agricole sono un'importante fonte di emissione di alcuni metalli nell'ambiente, in particolare del Cu, forse a causa di trattamenti particolarmente frequenti con antiparassitari e anticrittogamici. Questo aspetto meriterebbe un ulteriore approfondimento per i potenziali effetti negativi sul territorio.

ABSTRACT [BIOMONITORING OF TRACE ELEMENTS BY LICHENS IN SELECTED AREAS OF THE PROVINCE OF PORDENONE (NE ITALY): CURRENT STATE, AND COMPARISON WITH DATA COLLECTED IN 1999] – The results of a biomonitoring campaign carried out in five adjacent areas of the Province of Pordenone (NE Italy), already investigated in 1999, are discussed. Peripheral thalline portions of the epiphytic lichen *Xanthoria parietina* (L.) Th.Fr. were collected in January 2007 in 95 sites distributed over a surface of c. 222 km² around five main industrial settlements (two cement mills, one incinerator, two lime furnaces), selected by the local Environmental Authorities. Concentration data of Al, Ca, Cd, Cr, Cu, Fe, Hg, Mn, Ni, and Zn were measured by ICP-MS and ICP-OES using standard protocols. The interpretation of results is based on joint maps, showing, respectively, the 1999 and

2007 distribution pattern of each metal in the joining areas, and the corresponding degree of deviation from background conditions in Italy, based on the same percentile scale proposed in 1999. Differences among areas, and between the two campaigns have been tested by non parametric statistics. The data have also been submitted to multivariate statistical analysis, to identify different pollution patterns, whereas simple linear regression analysis has been used to detect correlations between element concentrations and distance of sampling stations from the purported pollution sources. Elements related to soil contamination, already low in 1999, were constantly near or below the Italian background in 2007. Significant changes in the distributional pattern of six elements were observed between 1999 and 2007: Cd and Cr decreased, although their distributional pattern did not significantly change, whereas Cu, Hg, Ni and Zn increased, with significant changes in spatial distribution. Industrial activities located outside the study areas might be responsible for the contamination of Ni. The 2007 pattern of Hg suggests the existence of a local source, as a significant correlation was observed between the concentration values in *Xanthoria*, and distance of sampling stations from the incinerator, which was opened immediately after the 1999 campaign. The high level of Cu and Zn might be explained by an intense use of fungicides in agriculture, as the maxima were observed in areas hosting the world largest grapevine nurseries. The importance of lichens as biomonitors of potentially toxic elements is shortly discussed.

INTRODUZIONE

Nel dicembre 2006 ha avuto inizio la fase attuativa di una ricerca commissionata dall'Amministrazione Provinciale di Pordenone, Settore Tutela Ambientale al Dipartimento di Biologia dell'Università degli Studi di Trieste per il monitoraggio ambientale dell'inquinamento da metalli in traccia (inserto n. 1) in cinque aree-campione della Pedemontana Pordenonese, già oggetto di indagine nel 1999, basato sull'uso di licheni epifiti.

I licheni, ottimi accumulatori passivi di metalli in traccia (inserto n. 2), vengono ampiamente utilizzati in studi di biomonitoraggio per valutare i pattern di deposizione di metalli, ed i livelli generali di contaminazione. La metodica che è stata utilizzata nella presente ricerca deriva da una sintesi di quelle proposte nei numerosi studi svolti in Italia e all'estero negli ultimi anni (per esempio Nimis *et al.* 1993, Bargagli 1988, 1995, 1998). Essa è stata ampiamente adottata in Italia a partire dal 1987, sia su aree ristrette che a scala regionale, come nel caso dell'intera Regione del Veneto (Morandi 1998), e da alcuni anni sono disponibili dei protocolli molto dettagliati (Nimis & Bargagli 1999). Vengono utilizzati licheni epifiti, in quanto il campionamento avviene su substrati relativamente omogenei, le scorze d'albero, la cui composizione chimica primaria, contrariamente a quanto avviene per substrati litici, è relativamente costante.

I limiti principali della metodica sono i seguenti:

a) non è applicabile in aree con scarsità di alberi;

b) non è applicabile in aree molto inquinate con scarsità di licheni idonei al campionamento;

c) non permette di stabilire una relazione univoca e quantitativa tra concentrazione di metalli nei licheni e deposizione di metalli/m², principalmente a causa della assoluta scarsità di misure strumentali di deposizione di metalli in traccia in Italia.

I principali vantaggi sono:

a) la possibilità di ottenere rapidamente, a bassi costi, e con un'alta densità di campionamento, una stima attendibile delle deposizioni atmosferiche di metalli;

b) la possibilità di individuare i pattern spazio-temporali del loro trasporto e deposizione;

c) la possibilità di verificare, su lunghi periodi di tempo, l'efficacia di misure eventualmente introdotte per ridurre le emissioni di metalli.

I principali obiettivi dell'indagine erano:

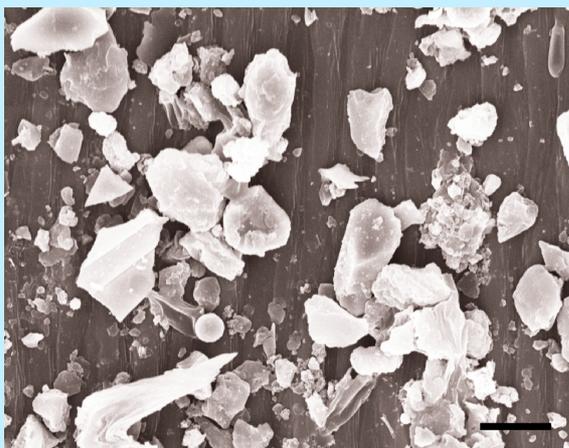
a) valutare l'entità della deviazione da condizioni di naturalità nelle cinque aree-campione, che nello studio del 1999 erano state individuate intorno a singoli impianti industriali, indicati allora dalla committenza quali possibili fonti inquinanti sul territorio;

b) valutare i cambiamenti intercorsi a distanza di 8 anni.

In questo lavoro sono presentati e commentati in forma divulgativa i principali risultati della campagna 2007. La relazione tecnica è disponibile presso il Settore Tutela Ambientale della Provincia di Pordenone. Si ricorda che i risultati della campagna 1999 furono pubblicati sempre per i tipi della Provincia di Pordenone da Tretiach & Baruffo (2001).

Inserto n. 1. L'inquinamento atmosferico e il biomonitoraggio

L'inquinamento atmosferico, per la legislazione italiana (D.P.R. 24-5-1988 n. 203), viene inteso come "ogni modificazione della normale composizione o stato fisico dell'aria atmosferica, dovuta alla presenza nella stessa di una o più sostanze in quantità e con caratteristiche tali da alterare le normali condizioni ambientali e di salubrità dell'aria; da costituire pericolo ovvero pregiudizio diretto o indiretto per la salute dell'uomo; da compromettere le attività ricreative e



Particolato atmosferico depositatosi sulla superficie di un muschio esposto per tre mesi in ambiente urbano. Barra: 10 μm . Foto al microscopio elettronico a scansione (SEM): P. Crisafulli, Trieste.

gli altri usi legittimi dell'ambiente; alterare le risorse biologiche e gli ecosistemi ed i beni materiali pubblici e privati".

Il particolato atmosferico è uno degli inquinanti per i quali sono previsti valori limite per la qualità dell'aria: negli ultimi anni, infatti, molti studi hanno evidenziato l'impatto di questo tipo di inquinante sulla salute umana, correlandolo allo sviluppo di patologie cardio-respiratorie. L'inquinamento da particolato può essere quindi facilmente definito in termini di concentrazioni misurate strumentalmente, anzi, si può affermare che la sua definizione concettuale si sia evoluta insieme alla tecnologia atta a misurarlo. Dal

punto di vista pratico, però, il monitoraggio del particolato, come quello di altri inquinanti, presenta diversi aspetti problematici: le concentrazioni atmosferiche possono essere molto variabili nel tempo e nello spazio, il che implica la necessità di studi condotti con un'alta densità di punti di campionamento e riferiti a serie storiche; gli alti costi di impianto e gestione delle centraline di rilevamento, però, ne limitano il numero, fatto che, a dispetto della precisione dei singoli valori misurati, può portare ad una limitata rappresentatività dei dati raccolti della situazione del territorio. Oltre che con il monitoraggio strumentale, l'inquinamento atmosferico può essere però valutato anche mediante l'utilizzo di organismi vivi, o materiali da essi derivati, che possono fornire informazioni alternative e complementari a quelle delle centraline: si parla in questo caso di biomonitoraggio: mentre le centraline misurano direttamente le concentrazioni di singoli inquinanti, permettendo di ottenere valutazioni quantitative rappresentative di una situazione puntiforme, i biomonitor evidenziano gli effetti dell'inquinamento, integrandoli a livello temporale e risentendo degli effetti combinati di più inquinanti. Le tecniche di biomonitoraggio possono essere distinte in due categorie: si parla di bioindicazione quando vengono analizzate modificazioni morfologiche, fisiologiche o genetiche a livello di organismo, di popolazione o di comunità; nel caso del bioaccumulo, invece, vengono misurate concentrazioni di sostanze in organismi in grado di accumularle.

MATERIALI E METODI

Aree di studio

La presente indagine è stata condotta in cinque aree della Pedemontana Pordenonese, indicate con le lettere A, B, C, E, ed F in Fig. 1. Le aree sono centrate intorno a singoli impianti industriali, come segue:

Area A: cementificio Cementizillo, Fanna (PN); sup. totale: c. 28 km²;

Area B: cementificio Unicem, Travesio (PN); sup. totale: c. 58 km²;

Area C: inceneritore Mistral, Spilimbergo (PN); sup. totale: c. 47 km²;

Area E: fornaci Nuova Crovato s.r.l., Rauscedo (PN); sup. totale: c. 59 km²;

Area F: Arzene (PN); fornaci Ermacora, Arzene (PN); sup. totale: c. 49 km².

Rispetto allo studio del 1999, non è più stata inclusa l'area D, già collocata a SE dell'abitato di Aviano (vedi Tretiach & Baruffo, fig. 1), che copriva parzialmente la sua area industriale, per il numero troppo ridotto di stazioni adatte per lo svolgimento del campionamento.

L'area A è collocata immediatamente ai piedi dei primi contrafforti delle Prealpi Carniche (Fig. 1). Essa ospita diversi insediamenti industriali, un centro urbano di media grandezza (Maniago, c. 10.000 abitanti) con un'area industriale di grandi dimensioni subito a sud, e diversi centri abitati più piccoli. A causa dell'asperità dei versanti montuosi, non è stato possibile circoscrivere il cementificio Cementizillo in maniera uniforme, per cui esso risulta piuttosto decentrato rispetto all'area di indagine. Questo impianto, situato nel

territorio del comune di Fanna, sorge relativamente isolato all'interno di una zona piuttosto estesa con impianti a pioppo, e frammenti di bosco ad alto fusto o a ceduo, attraversata dalla strada statale n. 464 "di Spilimbergo", che è molto trafficata.

L'area B è centrata sul cementificio Unicem, situato in corrispondenza di un pianoro a c. 200 m s.l.m. che è parzialmente circoscritto da basse colline (altezza massima: 340 m s.l.m.) ricoperte da boschi con un buon grado di naturalità. Questa area di studio, che a est e a sud-est tocca l'incisura del letto del Tagliamento (Fig. 1), non ospita altri impianti industriali di grandi dimensioni, tranne quelli intorno alla Filatura San Carlo presso Lestans.

L'area C è centrata sulla zona industriale del Cosa, al cui limite meridionale sorge l'inceneritore Mistral, ed interessa gran parte del territorio comunale di Spilimbergo, che si caratterizza per numerosi insediamenti industriali e strade ad intenso scorrimento. Tutta l'area non urbanizzata è occupata da colture agrarie (soia, mais, viti, frutteti, qualche prato stabile), eventualmente divise da filari di alberi ceduati. Dal 1999, l'area ha subito un notevole sviluppo in alcune sue parti, con l'estensione dell'area urbanizzata, e il potenziamento delle attività industriali e commerciali in alcune zone a ovest del centro storico della città di Spilimbergo.

L'area E circoscrive l'impianto delle fornaci Nuova Crovato, che sono situate immediatamente a nord-ovest dell'abitato di Rauscedo, in prossimità del greto del torrente Meduna. La presenza di questo imponente alveo con la sua scarsa vegetazione arborea ha inevitabilmente

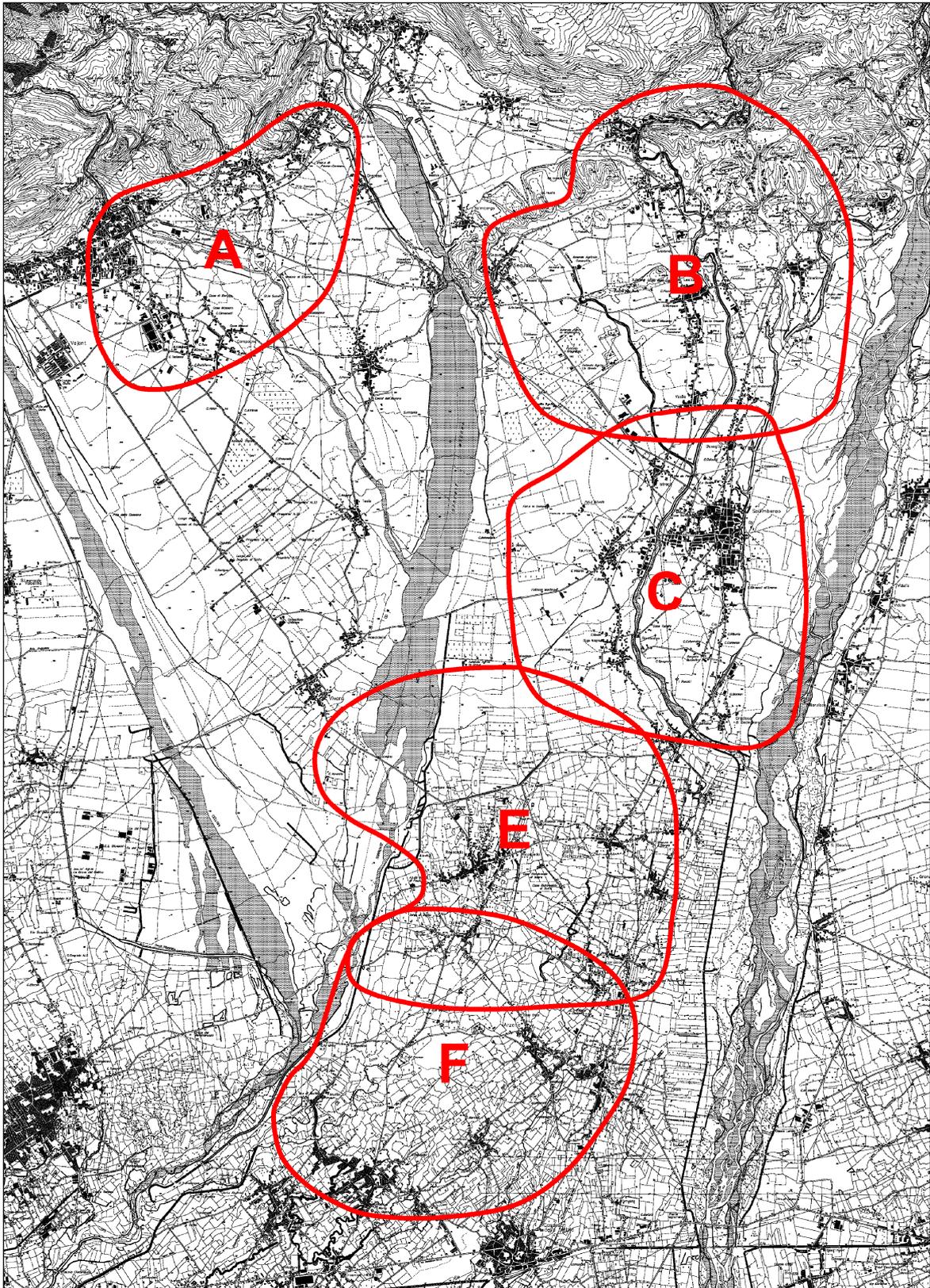


Fig. 1. Distribuzione delle cinque aree di studio (A, B, C, E, F) nella Pedemontana Pordenonese.



Inserto n. 2. I licheni, questi (s)conosciuti

Nel presente studio un lichene è stato un'utile e discreta sentinella ambientale, avendo permesso di stimare le deposizioni atmosferiche di metalli intorno a possibili fonti di inquinanti. Ma cosa sono esattamente i licheni, e dove vivono?

I licheni sono organismi molto particolari: essi sono importanti costituenti della vegetazione di molti ecosistemi, e alcune specie riescono a vivere in condizioni ambientali decisamente proibitive, ad esempio nel deserto o in alta montagna, ma non è necessario andare lontano per trovarli; generalmente basta osservare con attenzione i tronchi degli alberi o i muretti ai lati delle strade, per notare delle macchie di vari colori (grigio, verde, giallo...), forme (croste, foglioline, cespugli in miniatura) e dimensioni (talvolta anche notevoli), diverse dai muschi e diverse da qualsiasi altro organismo.

Un lichene non è in effetti un singolo organismo, essendo formato da un fungo (micobionte) che vive insieme con una o più specie di alghe verdi o cianobatteri (fotobionti), in un rapporto di simbiosi. Il fungo garantisce all'alga un ambiente di crescita favorevole, mentre l'alga fornisce al fungo nutrienti, come ad esempio zuccheri; tale rapporto mutualistico permette ai licheni di crescere in un'ampia varietà di ambienti e substrati altrimenti non colonizzabili dai due partner isolati (rocce, cortecce, suolo, ma anche muri di cemento, statue, tegole, vetrate, e addirittura una scarpa vecchia come quella della foto qui a destra...).

Il corpo del lichene ("tallo") assume una forma e delle proprietà profondamente diverse rispetto a quelle dei singoli organismi che lo compongono. Il partner fungino, ad esempio, può essere coltivato solo in laboratorio in condizioni sperimentali controllate, che portano alla formazione di talli amorfi. Le alghe, invece, se isolate dal fungo formano delle sottili patine.

I licheni sono molto resistenti, ma le condizioni che spesso si verificano nelle città sono troppo estreme anche per loro.



limitato l'estensione dell'area di indagine verso occidente, per cui questo impianto industriale non è collocato esattamente al centro dell'area di studio (Fig. 1). Questa area è a prevalente attività agricola (principali colture: vivai di barbatelle, soia, mais, viti, qualche prato stabile), particolarmente nella porzione più settentrionale, mentre sono presenti alcuni insediamenti industriali e militari nella porzione sud-orientale. La superstrada Pordenone-Sequals ne lambisce il confine nord-occidentale.

L'area F, in parziale sovrapposizione con l'area E (v. Fig. 1), era stata definita nell'indagine del '99 per indagare gli effetti delle attività di un piccolo stabilimento, le fornaci Ermacora, già in dismissione, situato in un'area a prevalente uso agricolo (vivaistica, soia, mais, viti, prati stabili), in prossimità del greto del Meduna; a causa della scarsa vegetazione arborea di questa parte, l'area di indagine era stata limitata verso occidente, e conseguentemente anche in questo caso l'impianto industriale non risulta collocato al centro dell'area di indagine. La parte meridionale di questa area di studio confina con un territorio a forte vocazione industriale (Zoppola, Casarsa della Delizia), e comprende al suo interno alcuni depositi militari, il più esteso dei quali si trova proprio in prossimità delle ex fornaci Ermacora.

Le aree di indagine, dopo l'esclusione dell'area D, formano dunque un transetto che attraversa in direzione nord-sud il settore più orientale della Pedemontana Pordenonese, un territorio piuttosto uniforme per quanto riguarda tipologia di attività economiche e

produttive e geomorfologia, e quindi con condizioni ottimali per lo svolgimento di uno studio sugli effetti della dispersione di eventuali sostanze inquinanti. Gli impianti industriali su cui sono centrate le aree di indagine sono ovviamente eterogenei da un punto di vista dei processi produttivi: si tratta nel complesso di due cementifici, di un inceneritore di recente costruzione, entrato in funzione immediatamente dopo il campionamento del 1999, e di un grosso impianto per la produzione di composti cementizi e ghiaia, mentre le fornaci Ermacora sono ormai chiuse da tempo.

Il clima della Pedemontana Pordenonese

Nella zona di indagine sono presenti diverse stazioni di rilevamento di dati climatici, ma solo due, Spilimbergo (132 m s.l.m.; stazione pluviometrica attiva nei periodi 1790-1792, 1794-1796, e dal 1920, Fig. 2a) e Aviano Aeroporto (159 m s.l.m.; stazione meteorologica dal 1951, Fig. 2b,c) hanno assicurato nel tempo una registrazione di dati così continua da permettere la costruzione di solidi climadiagrammi (Gentili 1964). Entrambe le località si caratterizzano per una temperatura media compresa tra 11,5 °C e 13,5 °C (Fig. 3a) e precipitazioni generalmente elevate, tra 1400 e 2000 mm all'anno (Fig. 3b), con c. 100-110 giorni piovosi all'anno. Nell'insieme delle aree di studio considerate in questo lavoro le precipitazioni tendono generalmente ad aumentare da sud a nord (Fig. 3b), con un repentino aumento in corrispondenza dei primi contrafforti delle Prealpi (aree A e B). Le zone più aride sono gli alvei del

Tagliamento e del Meduna, con le loro scarpate fluviali, a causa della loro esposizione e del substrato fortemente drenante.

Il clima invernale della zona è di tipo temperato-freddo, con notti rigide e frequenti gelate in aperta campagna, e sporadiche nevicate. Tra la fine di febbraio e l'inizio di marzo ha luogo un aumento piuttosto repentino delle temperature, a cui si accompagna un aumento progressivo delle precipitazioni che si protrae fino a maggio (massimo annuale: 177 mm, Spilimbergo, Fig. 2a; 200 mm, Aviano, Fig. 2b). Notti miti e giornate calde, talvolta secche, caratterizzano l'estate che, dopo aver fatto registrare un massimo di temperatura a luglio, comincia a rinfrescare a fine agosto. Le precipitazioni in questo periodo sono a prevalente carattere temporalesco (con frequenza anche giornaliera nella zona più prossima ai contrafforti prealpini). In autunno si registra un secondo massimo delle precipitazioni, con valori medi mensili di 158 mm (Spilimbergo, Fig. 2a) e 186 mm (Aviano, Fig. 2b) in novembre. La copertura nuvolosa è molto frequente durante tutto l'anno: ad Aviano i giorni all'anno con cielo nuvoloso o coperto sono ben 255.

In studi sulla dispersione di inquinanti aerodiffusi, come il presente, sono particolarmente importanti i dati sugli spostamenti delle masse di aria. Purtroppo in zona ci sono solo due centraline che registrano parametri importanti come la direzione e la velocità dei venti. Una è collocata immediatamente ad est del centro di Spilimbergo, nella piana del Tagliamento, a ridosso della brusca scarpata fluviale che

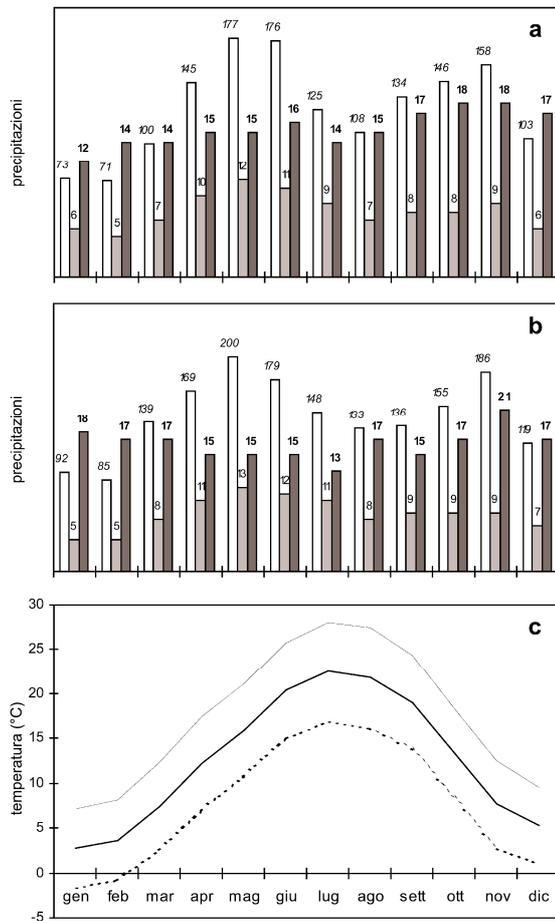


Fig. 2. Andamento nel corso dell'anno di precipitazioni (□, mm), numero di giorni piovosi (■, n°) e precipitazioni per giorno piovoso (■, mm) a Spilimbergo (a) e ad Aviano (b) e andamento nel corso dell'anno delle temperature (..... : minime; — : medie; — : massime; °C) ad Aviano (c). Grafici basati su valori medi trentennali.

determina una pronunciata deviazione delle masse d'aria. La seconda è collocata a Vivaro, quindi a nord-ovest dell'area E. I dati relativi sono riportati in Fig. 4, che mostra in maniera inequivocabile la prevalenza in zona di venti a direzione nord-sud, con netta predominanza del quadrante settentrionale. Tale andamento dei venti è confermato da molti abitanti interpellati durante il lavoro in campo, praticamente in tutte le aree di studio. Nelle aree A e B sono in ogni caso significative le brezze di monte che si verificano nelle prime ore della mattina e

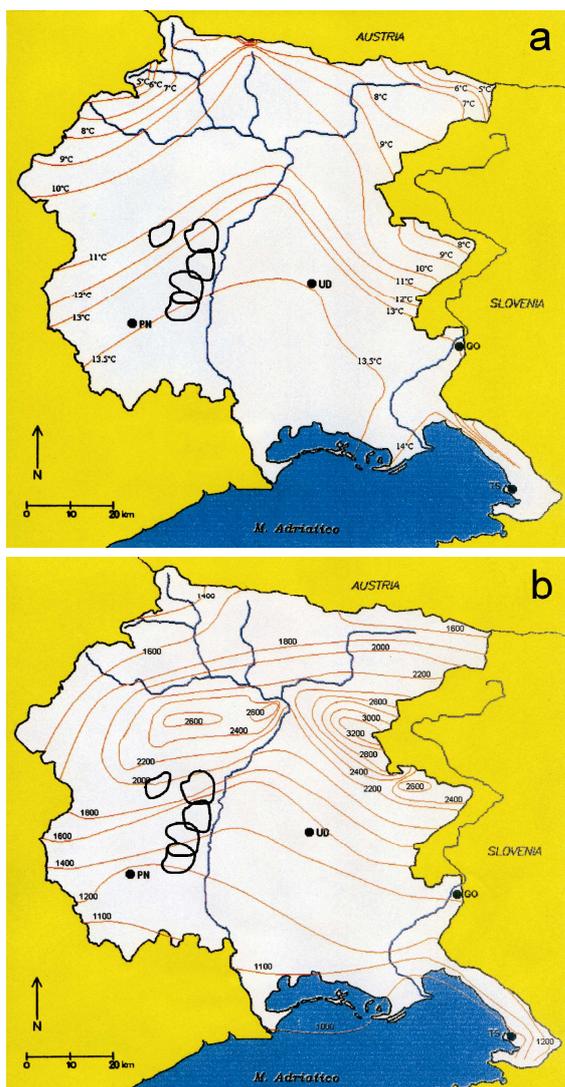


Fig. 3. Temperatura (°C) media annuale (a) e precipitazioni (mm) medie annuali (b) in Friuli-Venezia Giulia (dati da Gentilli, 1964); sono indicate le cinque aree di studio di Fig. 1.

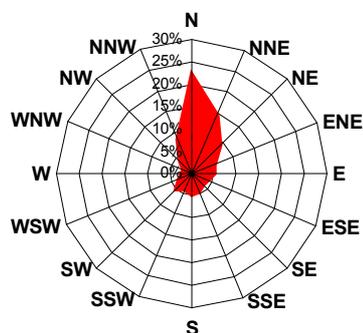


Fig. 4. Frequenze percentuali della direzione media del vento a 10 m (ultimi 10 minuti/ora) a Vivaro (PN) relative agli anni 2000-2006 (dati OSMER/ARPA-FVG).

della serata, in seguito al riscaldamento e al raffreddamento dei versanti prealpini esposti a sud, e conseguente formazione di nuvole in seguito ai fenomeni di condensazione del vapore acqueo delle masse d'aria in risalita. Queste brezze possono disperdere eventuali masse di aria inquinata presenti in pianura.

Localizzazione delle stazioni di campionamento

Il campionamento su cui si basa questo studio è stato svolto - ove possibile - utilizzando le stesse stazioni dell'indagine effettuata otto anni fa (1999), i cui risultati sono stati pubblicati da Tretiach & Baruffo (2001). In quell'occasione era stato effettuato un campionamento di tipo preferenziale, in quanto l'obiettivo si limitava alla descrizione della situazione in aree ristrette, caratterizzate da un'elevata eterogeneità potenziale nella distribuzione degli alberi. Allora le stazioni erano state selezionate dagli operatori dopo un sopralluogo dettagliato del territorio, in modo da coprire con una densità di punti il più possibile uniforme ciascuna area di studio. Per il presente studio, nel dicembre 2006 sono state rivisitate tutte le stazioni. Ove queste non presentavano più le condizioni necessarie (v. oltre) si è valutata di volta in volta la scelta alternativa più opportuna, in base a due parametri:

- la distanza tra vecchia e nuova stazione doveva essere la minima possibile;
- la nuova stazione doveva trovare una collocazione spaziale congrua rispetto a quelle già allocate sul territorio, in modo da ottenere una distribuzione omogenea.

La soppressione di alcune stazioni e l'individuazione di altre nuove ha comportato la necessità di procedere ad una nuova numerazione. Al fine di permettere l'incrocio con i dati dello studio del 1999, nelle tabelle che riportano i dati analitici (v. oltre) sono perciò riportati:

- a) un simbolo (usato anche nelle singole schede-stazione) che indica rispettivamente:
 - (○) stazione del 1999 non più disponibile (n=3);
 - (●) stazione del 2007 di nuova allocazione (n=10);
 - (◐) stazione del 2007 coincidente con quella del 1999, con uno scarto massimo di 10 m (n=52);
 - (◑) stazione del 2007 allocata ad una distanza compresa tra 10 e 250 m dalla stazione del 1999, che non è non più disponibile (n=23);

(◑) stazione del 2007 allocata ad una distanza compresa tra 250 e 1000 m dalla stazione del 1999, che non è più disponibile (n=10);

- b) la numerazione progressiva attuale (2007), che è stata assegnata procedendo all'interno di ciascuna area da nord a sud e da ovest ad est, dall'area A all'area F (Fig. 5);
- c) la numerazione progressiva già in uso nel 1999;
- d) la sigla attuale (2007) della stazione per ciascuna area di studio (per es. A21);
- e) la sigla della stazione già in uso nel 1999.

Nel complesso più della metà delle stazioni sono rimaste invariate. Se a queste vengono aggiunte quelle spostate ad una distanza massima di 250 m e si escludono le 10 stazioni di nuova allocazione, derivanti dalla soppressa area D, la percentuale di

Tab. 1. Cambiamenti intercorsi a carico delle stazioni tra il campionamento del 2007 e del 1999.

	Area					Totale stazioni
	A	B	C	E	F	
<i>Stazioni del 1999 riallocate (n=33)</i>						
- Mancanza di materiale	5	5	8	2	2	22
- Impossibilità di accesso alla proprietà		2				2
- Pesanti modificazioni della stazione del 1999			2	1	1	4
- Abbattimento degli alberi			4			4
- Mancata identificazione della stazione del 1999					1	1
<i>Stazioni del 1999 soppresse (n=3)</i>						
- Mancanza di materiale nella stazione del 1999 e in siti finitimi			1		1	2
- Stazione fuori mappa				1		1
Totale stazioni	5	7	15	4	5	36

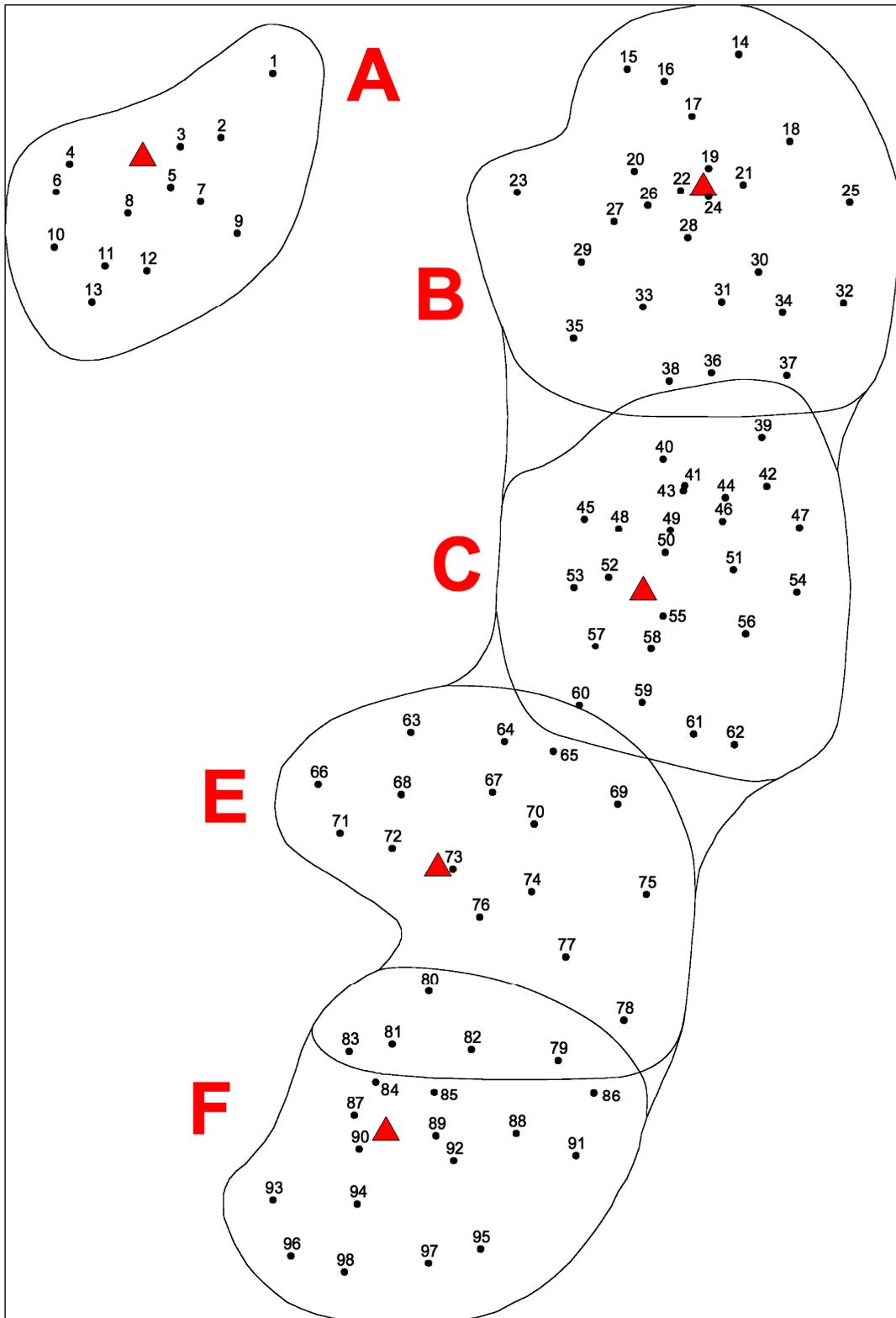


Fig. 5. Distribuzione delle stazioni di campionamento, indicate con la loro numerazione sequenziale del 2007, nelle cinque aree di studio (A, B, C, E, F). I triangoli rossi indicano la localizzazione degli impianti.

coincidenza tra vecchie e nuove stazioni risulta pari al 79%, un valore certamente soddisfacente. Va sottolineato che la soppressione della vecchia stazione è stata sempre una scelta obbligata per i cambiamenti - talora anche notevoli - a cui è andato incontro il territorio. La Tab. 1 riassume le informazioni relative ai cambiamenti intercorsi tra le due campagne di campionamento.

Per ciascuna stazione è stata allestita una scheda sinottica di cui si riporta un esempio nell'inserito n. 3. Ciascuna scheda comprende una fotografia, le numerazioni e le sigle utili per un confronto con i dati del 1999, i riferimenti geografici secondo le coordinate Gauss-Boaga, la localizzazione sul foglio 1:5000 della cartografia ufficiale regionale, la dettagliata descrizione della stazione con annotazioni critiche sugli eventuali cambiamenti intercorsi, e i valori di concentrazione misurati nel materiale raccolto ($\mu\text{g/g}$), riferiti mediante colori alle classi percentili di Tab. 2.

Campionamento

Il campionamento ha interessato lo stesso lichene epifita foglioso a lobi relativamente larghi utilizzato nello studio del 1999, e cioè *Xanthoria parietina* (L.) Th.Fr. (vedi inserito n. 4). Nel 1999 questa specie era stata scelta in base ad un sopralluogo per verificare quali licheni epifiti a lobi larghi fossero presenti nell'intera area di studio con buoni valori di frequenza e di copertura. Il lichene più adatto si era quindi rivelato proprio *X. parietina*, anche se questa specie diventa progressivamente più rara procedendo dall'area

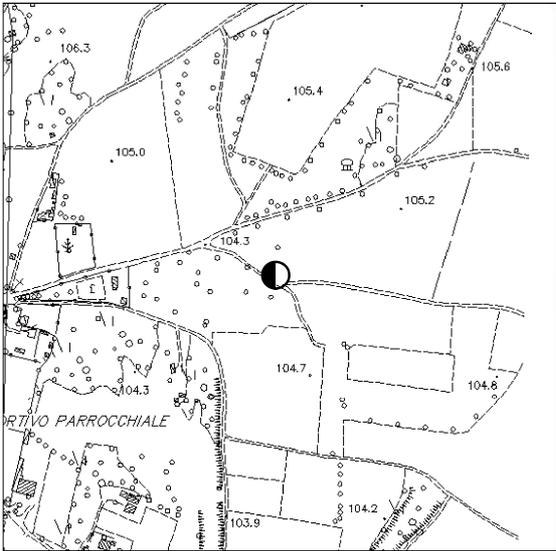
F a quella A, presumibilmente per l'incremento delle precipitazioni.

Il campionamento è stato effettuato su tronchi di latifoglie che soddisfacevano le condizioni standard previste dalle norme ANPA (Nimis & Bargagli 1999): a) inclinazione non superiore a 10° ; b) assenza di segni evidenti di disturbo (verniciature, chiodi o puntine piantati sul tronco, ecc.); c) assenza di periodico scolo d'acqua piovana; d) assenza di superfici decorticate; e) relativa scarsità di briofite epifite; f) presenza di copertura erbacea alla base dell'albero.

Sono stati campionati talli disposti tutto attorno al tronco; nel caso però di alberi in prossimità di strade o altre fonti di disturbo, sono stati campionati preferenzialmente talli che crescevano sulle parti dei tronchi opposte ad esse. Poiché l'obiettivo dello studio è il monitoraggio di deposizioni aerodiffuse, i talli lichenici sono stati campionati al di sopra di 70 cm di altezza dal suolo, per evitare contaminazioni da materiale terrigeno.

Per ridurre al minimo l'impatto sulla biodiversità lichenica dei siti, sono state campionate soltanto le parti periferiche dei talli, corrispondenti a c. 1,5-4 mm dal margine esterno del tallo. Quando invece il materiale era abbondante i talli lichenici sono stati prelevati *in toto* per eseguire i prelievi della porzione esterna del tallo in laboratorio. L'operatore indossava guanti in lattice privi di talco, e il distacco dei talli è stato effettuato mediante un coltello in porcellana. Il materiale è stato raccolto in petri sterili su cui venivano segnate, mediante pennarello indelebile, stazione e ora di raccolta del campione.

Inserto n. 3. Esempio di scheda sinottica di una stazione di campionamento

	Numerazione progressiva	
	1999 40	2007 47
	Sigla stazione	
	1999 C8	2007 C9
Data campionamento		
28/01/2007		
Elemento CTRN		
065 072 Spilimbergo		
Coordinate Gauss-Boaga		
2358718 E		
5108664 N		
Tipologia stazione		
●		
Concentrazioni (µg/g)		
Al	240	
Ca	516	
Cd	0,14	
Cr	2,08	
Cu	6,40	
Fe	240	
Hg	0,138	
Mn	13,00	
Ni	1,88	
Zn	28,62	
<p>Prima di raggiungere i campi sportivi a nord-est di Spilimbergo si prende a destra una piccola strada sterrata che si dirige verso il corso del Tagliamento, e che è fiancheggiata da coltivi e prati stabili. Dopo un breve tratto si raggiunge una siepe formata da alcune robinie (<i>Robinia pseudacacia</i>) che presentano una discreta copertura lichenica.</p>		



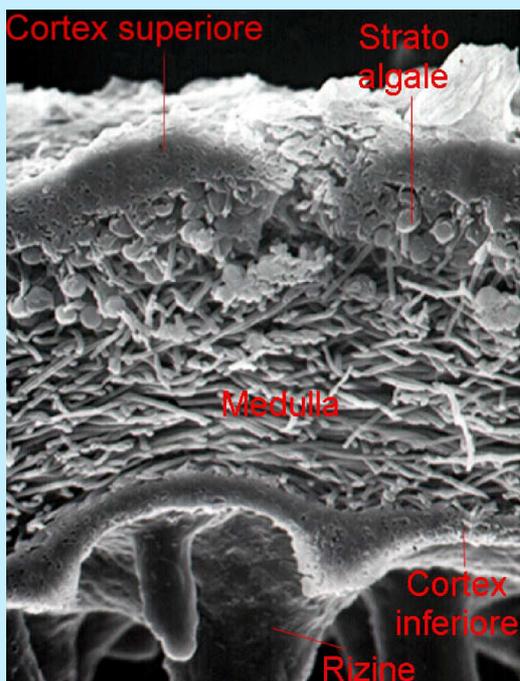
Talli di *Xanthoria parietina* sul lato nord di un tronco. Quando crescono in situazioni più esposte, i talli acquistano un colore giallo-arancio molto più intenso. Foto: D. Gasparo, Trieste.

Inserto n. 4. Il lichene *Xanthoria parietina*

Il lichene utilizzato in questo studio si chiama *Xanthoria parietina* (L.) Th.Fr. Esso è facilmente riconoscibile per la sua superficie superiore di colore giallo-arancio, mentre la superficie inferiore è biancastra. I lobi sono relativamente larghi e piatti, e i corpi fruttiferi, frequenti soprattutto nella parte centrale del tallo, hanno forma discoidale, con disco aranciato e margine più chiaro e persistente.

Xanthoria parietina è una specie diffusa in tutti i continenti eccetto l'Antartide. In Italia è molto comune, prevalentemente sotto la fascia montana. *Xanthoria parietina* è generalmente epifita (cresce cioè sui tronchi e sui rami degli alberi), prediligendo scorze neutro-basiche, ma

può trovarsi anche su rocce presso il mare e su muretti, tegole, mattoni, ecc., dove la deposizione delle polveri determinano un buon apporto di nutrienti; riesce a sopportare condizioni di discreta aridità, ed è piuttosto frequente in siti ben illuminati, particolarmente in aree agricole. È uno tra i licheni fogliosi più resistenti all'inquinamento atmosferico, e per questo è frequentemente utilizzato in studi di biomonitoraggio delle deposizioni di metalli, a partire dal primo lavoro di questo tipo realizzato in Italia (Bargagli *et al.*, 1985).



La maggior parte di un tallo lichenico è costituita da ife fungine, che in una foto al SEM (foto a sinistra; P. Modenesi, Genova) appaiono come un'intricata matassa di filamenti più o meno agglutinati, tra cui sono immerse le cellule rotondeggianti delle alghe. In coltura (foto a destra) i due partner isolati hanno un'organizzazione completamente diversa da quella del lichene intatto. Solo se entrano in contatto, viene ricostruito un vero e proprio tallo.

Il campionamento di ciascuna area è stato effettuato nell'arco di dieci giorni, secondo la seguente sequenza temporale: 26 gennaio 2007: area A; 26, 27 gennaio, 4 febbraio 2007: area B; 28 gennaio, 4 febbraio 2007: area C; 2 febbraio 2007: area E; 2, 3 febbraio 2007: area F. Durante i giorni di campionamento non si sono verificati fenomeni piovosi, mentre in un singolo giorno (03/02/2007) era presente una fitta nebbia, dissoltasi solo nelle ore centrali della giornata, che ha fortemente ostacolato la localizzazione delle stazioni.

Preparazione del materiale e analisi chimica

In laboratorio, le parti di tallo prelevate sono state minuziosamente ripulite al microscopio binoculare per eliminare materiali estranei; nel lavoro di pulitura è stata prestata la massima attenzione per evitare ogni tipo di contaminazione del materiale da metalli in traccia. L'operatrice ha indossato guanti in lattice privi di talco, usando pinzette di acciaio inossidabile a punta sottile.

Parti di tutti i talli campionati sono state polverizzate (frammenti minori di 0,25 mm in diametro) in un mortaio di agata, prima con l'aggiunta di un'aliquota di azoto liquido, quindi al secco per costituire così il singolo campione di ciascuna stazione di raccolta. Il campione è stato conservato in una eppendorf sigillata fino al momento delle analisi, quindi è stato essiccato a temperatura ambiente (H_2O residua minore del 3%), in quanto l'essiccazione in stufa può determinare la parziale volatilizzazione di alcuni metalli, quali ad esempio il mercurio,

con bassa tensione di vapore.

La concentrazione degli elementi [Al (alluminio), Ca (calcio), Cd (cadmio), Cr (cromo), Cu (rame), Fe (ferro), Hg (mercurio), Mn (manganese), Ni (nicel), Zn (zinco)] è stata determinata presso il laboratorio del Dipartimento di Scienze Ambientali dell'Università degli Studi di Siena tramite spettrometria di massa con plasma accoppiato induttivamente (ICP-MS) e spettrometria ottica di emissione con plasma accoppiato induttivamente (ICP-OES), seguendo le procedure standard previste dalle norme ANPA (Nimis & Bargagli 1999). La digestione è stata effettuata in sistemi chiusi con contenitori in Teflon ad elevata pressione con piastra scaldante ($120^\circ C$) mediante HNO_3 concentrato ("digestione parziale") (Stöppler & Backhaus 1978).

La determinazione quantitativa è stata basata sul metodo delle aggiunte interne: in quattro contenitori è stata posta la stessa quantità di campione e in tre di essi, prima della digestione, sono state aggiunte concentrazioni note crescenti degli elementi da determinare.

Per verificare l'attendibilità delle procedure di pretrattamento ed analisi dei campioni, durante ogni ciclo di analisi sono stati impiegati degli Standard Reference Materials, dotati di certificazione delle concentrazioni degli elementi analizzati (IAEA-336, "Lichen", International Atomic Energy Agency, Analytical Quality Control Services, Austria; GBW 07604, "Poplar Leaves", National Research Centre for Certified Reference Materials, Institute of Geophysical and Geochemical Exploration, Cina; CRM-482, "Lichen", Commission

Inserto n. 5. Licheni e bioaccumulo

La scelta di un organismo o un gruppo di organismi a scopi di biomonitoraggio dipende da vari fattori, come ad esempio accertata sensibilità all'inquinamento, scarsa mobilità, presenza diffusa sul territorio, eventuale capacità di accumulo di sostanze inquinanti, ciclo vitale sufficientemente lungo. Gli organismi con tali caratteristiche possono essere utilizzati, come bioindicatori o bioaccumulatori, come strumenti per la valutazione degli effetti dell'inquinamento.

I licheni e i muschi, grazie alle loro peculiari caratteristiche morfologiche, fisiologiche ed ecologiche, sono fra gli organismi più comunemente usati come biomonitor delle deposizioni di metalli sul territorio: essi hanno infatti ampia distribuzione, sviluppano un alto rapporto superficie/massa, sono dotati di elevata capacità di scambio cationico, mancano di una cuticola ben sviluppata e di apparato radicale, e per il loro metabolismo dipendono soprattutto dalle deposizioni atmosferiche.

L'impiego di licheni e muschi permette di effettuare indagini ambientali rapidamente, a costi contenuti e con un'alta densità di campionamento. Nel caso del biomonitoraggio tramite organismi autoctoni, il materiale viene raccolto direttamente nell'area di studio, e ne viene analizzata la composizione elementare.

Le deposizioni atmosferiche sono le fonti principali di contaminazioni dei talli lichenici (Bargagli & Mikhailova, 2002). I licheni riescono ad accumulare contaminanti tramite tre meccanismi principali: scambio ionico extracellulare, accumulo intracellulare e cattura di particellato. Nel primo caso, cationi solubili si legano reversibilmente ad anioni della parete cellulare e della superficie esterna della membrana plasmatica (Sarret *et al.*, 1998). È un meccanismo fisico-chimico rapido, passivo (Brown, 1987; Nash III, 1996), suscettibile di incremento in seguito a morte cellulare, probabilmente per esposizione di siti di legame precedentemente protetti dalla membrana cellulare (Richardson *et al.*, 1985). La quantità ed il tipo di ioni coinvolti nei legami dipendono sia dalle affinità chimiche per gli anioni, sia dalle concentrazioni dei cationi disponibili; eventi come la pioggia possono quindi modificare tale situazione, causando ad esempio un dilavamento dei cationi (Bargagli, 1998). Lo scambio ionico extracellulare protegge i licheni da elementi chimici potenzialmente tossici (Bargagli & Mikhailova, 2002). Il secondo meccanismo consiste nell'ingresso di cationi all'interno delle cellule del tallo, tanto del foto- che del micobionte. Si tratta di un processo lento, selettivo, energia-dipendente e controllato dalla membrana plasmatica (Brown, 1987). Il terzo meccanismo, che è senza dubbio quello principale, consiste nella cattura di particellato, che, oltre a depositarsi sulla superficie del tallo, si accumula anche al suo interno (Garty *et al.*, 1979; Garty, 2000; Purvis *et al.*, 2000). Dal momento che in alcuni talli sono state trovate concentrazioni di inquinanti anche molto alte, è realistico pensare che gli elementi accumulati sotto forma di particellato negli spazi intercellulari non risultino particolarmente tossici per i licheni in questione (Bargagli, 1998).

Inserto n. 6. Le scale di naturalità/alterazione

Nell'ambito di questo e di molti altri studi di biomonitoraggio attuati in Italia, i dati raccolti sono interpretati anche sulla base di scale di naturalità-alterazione; ma in cosa consistono queste scale?

In Italia i licheni fogliosi epifiti sono utilizzati ormai da più di vent'anni per monitorare le deposizioni di metalli aerodiffusi sul territorio, il che ha portato all'acquisizione di una notevole quantità di dati analitici. Per fornire uno strumento utile a valutare il grado di alterazione ambientale espresso dalle concentrazioni elementari nei talli lichenici, Nimis & Bargagli (1999) hanno proposto delle scale di interpretazione dei dati di bioaccumulo.

Tab. 2. Scale dei livelli di naturalità/alterazione per i diversi elementi ottenuti sulla base dei valori di concentrazione ($\mu\text{g/g}$) misurati in *Xanthoria parietina* in studi effettuati in Italia.

Percentili	Numero misure		510	510	510	510	485
	Nat./Alterazione	Colori	Al	Cd	Cr	Cu	Fe
20°	1 - Nat. molto alta	blu	<312	<0,17	<1,52	<5,73	<288,8
50°	2 - Nat. alta	verde scuro	541	0,29	2,47	7,90	448
75°	3 - Nat. media	verde chiaro	920	0,43	3,58	11	668
90°	4 - Nat./Alter. basse	giallo	1475	0,74	5,57	15,90	1032,6
95°	5 - Alter. media	arancione	2068	0,98	7,17	20,82	1362
98°	6 - Alter. alta	rosso	3089	1,40	9,61	35,27	1669,8
	7 - Alter. molto alta	cremisi	>3089	>1,40	>9,61	>35,27	>1669,8
max Italia			8390	2,55	60,50	148,32	4276

Percentili	Numero misure		510	510	510	510
	Nat./Alterazione	Colori	Hg	Mn	Ni	Zn
20°	1 - Nat. molto alta	blu	<0,060	<16,5	<0,99	<24,9
50°	2 - Nat. alta	verde scuro	0,1	22	1,86	31,35
75°	3 - Nat. media	verde chiaro	0,150	28	2,93	39
90°	4 - Nat./Alter. basse	giallo	0,2	40,91	4,22	47,15
95°	5 - Alter. media	arancione	0,230	47,22	5,21	54
98°	6 - Alter. alta	rosso	0,278	62,62	7,10	83,26
	7 - Alter. molto alta	cremisi	>0,278	>62,62	>7,10	>83,26
max Italia			1,04	136,2	34,4	164

Le scale elaborate da questi Autori si basano su un'analisi della distribuzione dei valori di concentrazione relativi a diversi elementi con almeno 100 misure in almeno tre aree diverse del Paese. Per ciascun elemento, sono stati ricavati automaticamente, utilizzando il programma Microsoft Excel, i valori di concentrazione relativi al 20°, 50°, 75°, 90°, 95° e 98° percentile* che sono stati poi utilizzati come limiti per definire sette livelli di concentrazione, ai quali sono state associate altrettante definizioni di classi di naturalità/alterazione. Nella pubblicazione del 1999, oltre ad essere riportati i valori dei percentili relativi a 17 elementi, vengono anche consigliati colori ed espressioni verbali per la visualizzazione e l'interpretazione dei risultati.

Nel 2001 Tretiach & Baruffo hanno proposto delle scale concettualmente simili a quelle di Nimis & Bargagli, ma con diversi valori per ciascuna classe di naturalità/alterazione, in quanto calcolate su un pool diverso di dati di accumulo, relativi alla sola *Xanthoria parietina*, in quanto l'entità di accumulo può almeno in parte differire da una specie all'altra (Nimis *et al.* 2001). Tali scale sono state utilizzate dagli Autori per commentare i dati di accumulo relativi al campionamento effettuato nel 1999 nella Pedemontana Pordenonese. Esse sono state utilizzate anche in questa sede, per essere in grado di confrontare la situazione attuale con quella del 1999 utilizzando lo stesso metro interpretativo.

Qual è l'utilità di queste scale? I valori di concentrazione dei metalli misurati nei talli lichenici possono essere elaborati ed interpretati in diversi modi. Uno di questi è un confronto con valori di background, calcolati come media dei valori minimi di concentrazione derivanti da diversi studi di biomonitoraggio attuati in località e/ tempi diversi. Un altro approccio è il confronto con il valore minimo riscontrato nell'area di studio. Un terzo approccio è l'espressione e l'interpretazione dei dati mediante l'uso delle scale di naturalità/alterazione. Ognuno di questi approcci mette in risalto differenti aspetti del fenomeno studiato: il confronto interno dei dati, ad esempio, ha il vantaggio di rendere omogenei molti dei fattori che possono influenzare il bioaccumulo, come la specie lichenica usata, le modalità di campionamento, le caratteristiche climatiche e litologiche dell'area di studio, e consente di evidenziare i pattern geografici delle deposizioni atmosferiche dei metalli; esso però ha lo svantaggio di nascondere eventuali fenomeni di contaminazione presenti su tutta l'area; inoltre, senza un confronto con dati esterni, non è possibile stimare se le deposizioni atmosferiche sono trascurabili o se, al contrario, ci si trova di fronte ad una preoccupante contaminazione del territorio studiato. L'uso della scala di interpretazione permette invece di confrontare i dati con una serie molto più ampia di misure, permettendo una valutazione dell'entità delle deposizioni in termini comparativi.

*: i percentili sono dei valori che permettono di dividere un gruppo di dati ordinati in cento parti, ognuna delle quali comprende l'1% dei dati. Per fare un esempio pratico, avendo un set di cento dati ordinati in modo crescente, il 20° percentile è quel valore che divide il 20% dei dati dal restante 80%, cioè i primi venti dagli ultimi ottanta. I comuni software di calcolo comprendono formule e opzioni che permettono di ricavarli automaticamente.

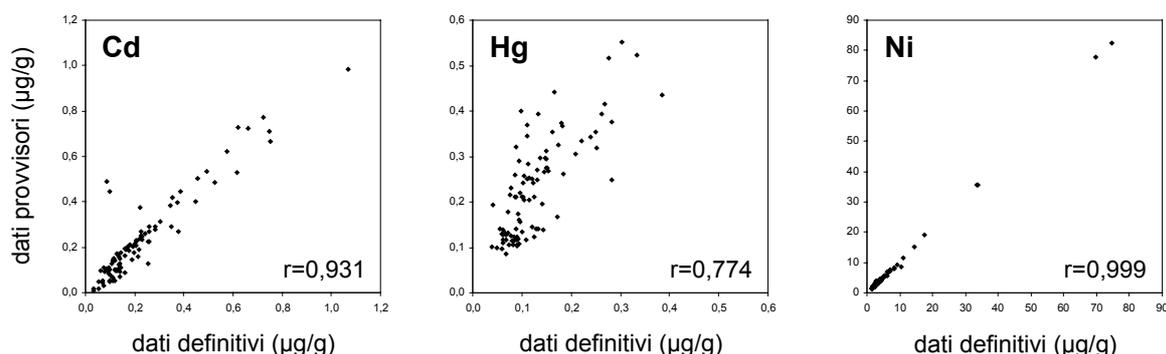


Fig. 6. Diagrammi di dispersione dei valori di concentrazione ($\mu\text{g/g}$ di peso secco) relativi a Cd, Hg e Ni misurati nei 95 campioni di *Xanthoria parietina*. I campioni, relativamente a questi tre elementi, sono stati analizzati una prima volta (dati provvisori) e una seconda volta (dati definitivi), a scopo di verifica. Sono anche riportati i valori del coefficiente di correlazione r di Pearson, tutti statisticamente significativi, con $p < 0,01$.

of the European Communities, Community Bureau of Reference, Belgio).

Nel caso di tre elementi (Cd, Hg e Ni), che erano stati misurati separatamente degli altri per problemi strumentali, l'intera serie dei campioni è stata analizzata una seconda volta a distanza di circa un mese, in quanto le letture della prima serie di analisi mostra-

vano valori alquanto anomali a carico del mercurio. Le correlazioni tra le due serie di dati dei tre elementi sono riportate in Fig. 6, e mostrano che effettivamente il mercurio aveva presentato dei problemi analitici, con una leggera sovrastima dei valori nella prima serie di misure, che sono state quindi scartate.

Tab. 3. Statistiche riassuntive dei valori di concentrazione ($\mu\text{g/g}$) misurati in *Xanthoria parietina* nelle cinque aree di studio nel 2007 ($n=95$; in grassetto) e nel 1999 ($n=88$).

Statistiche	Al		Ca		Cd		Cr		Cu	
	2007	1999	2007	1999	2007	1999	2007	1999	2007	1999
Media	168	328	1237	1476	0,23	0,55	1,73	3,07	11,54	9,57
Dev. st.	120	201	640	636	0,19	0,43	1,32	1,53	8,69	14,86
Coeff. var. %	71	61	52	43	82	78	76	50	75	155
Mediana	121	245	1111	1349	0,17	0,39	1,48	2,83	8,84	6,22
Minimo	49	104	367	802	0,03	0,10	0,40	1,00	4,62	2,54
Massimo	521	1319	5220	4928	1,07	2,55	8,45	9,59	61,90	124,50
Intervallo	473	1215	4853	4126	1,04	2,45	8,05	8,59	57,28	121,96

Statistiche	Fe		Hg		Mn		Ni		Zn	
	2007	1999	2007	1999	2007	1999	2007	1999	2007	1999
Media	336	351	0,128	0,087	20,90	20,9	5,94	3,02	48,45	27,8
Dev.st.	180	169	0,069	0,057	8,17	7,5	11,02	2,01	21,98	7,8
Coeff.var.%	54	48	54	66	39	36	186	67	45	28
Mediana	306	308	0,105	0,074	19,45	19,5	3,08	2,61	41,60	26,5
Minimo	114	118	0,039	0,011	9,67	8,5	1,40	0,64	17,90	10,4
Massimo	1588	1112	0,384	0,270	63,65	46,2	74,63	10,85	120,57	52,2
Intervallo	1474	994	0,345	0,259	53,98	37,7	73,23	10,21	102,67	41,8

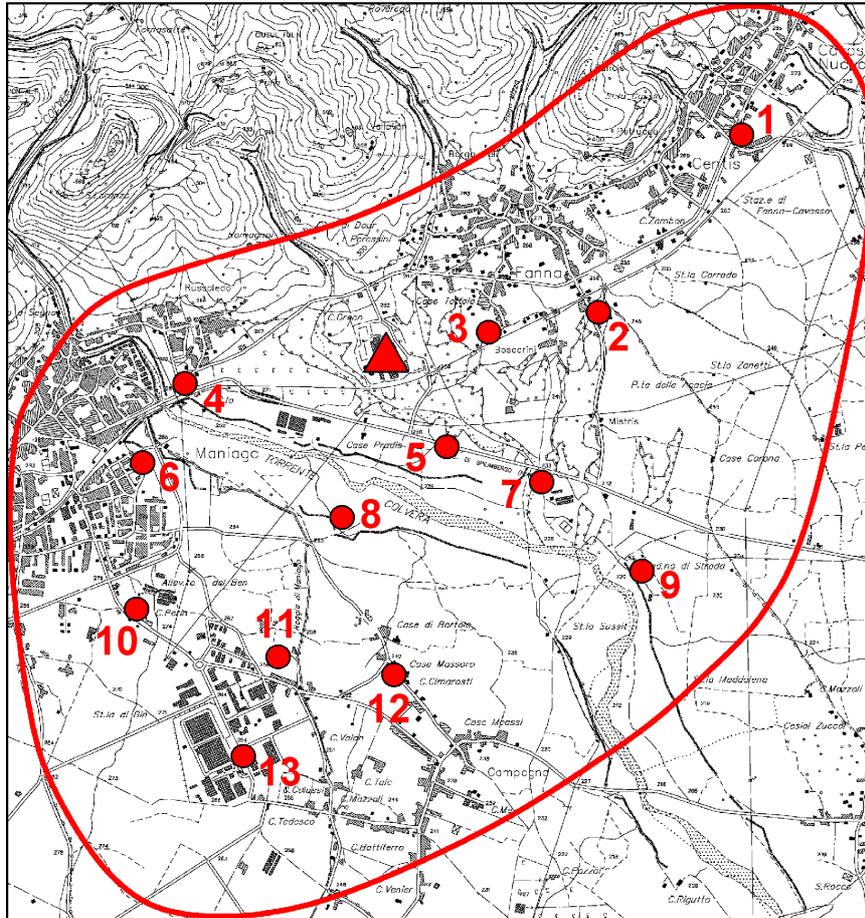


Fig. 7. Area di studio A e localizzazione delle 13 stazioni di campionamento. La posizione del cementificio Cementizillo (Fanna) è indicata con un triangolo.

Elaborazione e restituzione grafica dei dati

Per ciascuna area A-F e quindi per il complesso delle aree sono state dapprima calcolate le principali statistiche descrittive relative ai dati di concentrazione di ciascun elemento: media, deviazione standard, coefficiente di variazione %, mediana, valori minimo e massimo e loro differenza (intervallo). Sono stati quindi condotti semplici test di regressione lineare (coefficiente di correlazione r di Pearson) per evidenziare eventuali trend di variazione

delle concentrazioni elementari rispetto all'impianto al centro di ciascuna area di studio.

Poiché per le aree di studio non esistono dati strumentali sulle deposizioni di metalli, è impossibile ricavare una relazione quan-titativa tra le concentrazioni di un metallo nei licheni e i corrispondenti valori in aria o al suolo. Per stimare l'entità dello scostamento da valori di background, e quindi pesare o valutare in qualche modo i livelli di concentrazioni di metalli nei talli lichenici, è stata utilizzata la stessa scala interpretativa utilizzata nello studio del 1999

Tab. 4. Concentrazione dei metalli ($\mu\text{g/g}$ di peso secco) nei talli di *Xanthoria parietina* dell'area A, e relative statistiche. Per i simboli, v. pag. 15.

	Num. progr.		Stazione		Al		Ca		Cd		Cr	
	2007	1999	2007	1999	2007	1999	2007	1999	2007	1999	2007	1999
○	1	1	A1	A3	95	560	748	867	0,03	0,36	1,99	3,03
◐	2	10	A2	A51	139	239	649	937	0,35	0,38	3,32	3,04
◑	3	11	A3	A52	173	298	1135	1442	0,14	0,27	3,60	4,87
◒	4	4	A4	A10	101	218	1087	1060	0,06	0,31	<0,40	3,02
◓	5	12	A5	A54	91	204	1812	1386	0,11	0,20	<0,40	6,27
◔	6	6	A6	A13	356	313	1153	1412	0,14	0,29	8,45	5,27
◕	7	9	A7	A17	184	332	1707	1371	0,50	0,66	5,00	3,50
◖	8	13	A8	A55	307	308	1036	1329	0,19	0,29	4,07	6,30
◗	9	8	A9	A16	167	179	705	1114	0,26	0,23	<0,40	1,88
◘	10	5	A10	A12	100	159	1084	949	0,13	0,21	<0,40	3,36
◙	11	3	A11	A9	481	374	1018	1451	0,16	0,44	<0,40	9,59
◚	12	7	A12	A14	128	520	1090	1565	0,22	0,40	<0,40	6,50
◛	13	2	A13	A26	169	179	2713	1337	0,38	0,37	<0,40	3,90
Media					192	299	1226	1248	0,20	0,34	2,25	4,66
Deviazione standard					118	126	560	231	0,13	0,12	2,52	2,10
Coefficiente di variazione%					62	42	46	19	65	35	112	45
Mediana					167	298	1087	1337	0,16	0,31	0,40	3,90
Minimo					91	159	649	867	0,03	0,20	0,40	1,88
Massimo					481	560	2713	1565	0,50	0,66	8,45	9,59
Intervallo					390	401	2064	698	0,46	0,46	8,05	7,71

(Tretiach & Baruffo 2001) (Tab. 2 e inserto n. 6). L'analisi comparativa così ottenuta permette di ottimizzare l'accuratezza nell'interpretazione dei dati, riducendo il rischio di sovra- o sottostimare il reale tasso di contaminazione da metalli. Per facilitare la visualizzazione e l'interpretazione dei risultati sono stati utilizzati anche colori ed espressioni verbali come suggerito dalla metodica standardizzata ANPA (Nimis & Bargagli 1999).

La valutazione sintetica dei risultati è stata ottenuta elaborando le seguenti carte:

- 1) valori di concentrazione ($\mu\text{g/g}$ di peso secco) per i singoli metalli; l'intervallo compreso fra il minimo e il massimo dei valori di concentrazione è stato suddiviso in 10 fasce di uguale ampiezza;
- 2) valori di naturalità/alterazione per i singoli metalli, sulla base delle scale riportate in Tab. 2.;
- 3) indice sintetico di naturalità;

Tab. 4 (segue da pag. 26).

Cu		Fe		Hg		Mn		Ni		Zn	
2007	1999	2007	1999	2007	1999	2007	1999	2007	1999	2007	1999
7,36	6,98	151	538	0,056	0,158	16,90	30,5	2,17	1,51	58,07	26,6
12,97	6,08	346	246	0,096	0,148	17,01	12,8	3,51	1,44	60,41	18,4
9,66	6,40	438	377	0,059	0,120	16,60	22,5	4,27	1,20	93,38	51,2
8,84	6,35	280	246	0,077	0,134	25,07	14,3	2,91	0,91	36,91	19,0
12,01	4,70	448	208	0,067	0,103	31,11	18,4	3,87	1,47	57,02	19,5
15,44	6,55	322	374	0,040	0,017	16,29	15,6	2,73	1,82	105,61	22,9
12,50	6,10	525	318	0,095	0,134	25,81	17,8	4,89	0,99	88,82	28,2
9,51	5,39	306	323	0,061	0,102	18,09	15,9	1,83	1,40	42,98	18,9
7,93	5,73	170	159	0,091	0,100	13,54	13,9	8,29	0,90	32,99	20,1
11,80	5,41	414	188	0,066	0,063	19,85	16,8	4,83	1,14	60,82	23,5
9,25	20,60	444	432	0,093	0,091	30,77	23,5	9,18	1,75	60,18	24,0
27,57	7,86	504	463	0,062	0,052	23,17	26,2	4,05	1,51	69,66	27,0
19,35	6,96	1588	295	0,125	0,074	63,65	18,9	10,42	1,47	73,18	23,2
12,63	7,32	456	321	0,076	0,100	24,45	19,0	4,84	1,35	64,62	24,8
5,57	4,07	359	113	0,023	0,041	13,06	5,3	2,74	0,30	21,56	8,6
44	56	79	35	30	41	53	28	56	22	33	35
11,80	6,35	414	318	0,067	0,102	19,85	17,8	4,05	1,44	60,41	23,2
7,36	4,70	151	159	0,040	0,017	13,54	12,8	1,83	0,90	32,99	18,4
27,57	20,60	1588	538	0,125	0,158	63,65	30,5	10,42	1,82	105,61	51,2
20,21	15,90	1437	379	0,085	0,141	50,11	17,7	8,59	0,92	72,62	32,8

4) indice sintetico di alterazione;

5) indice sintetico di tossicità potenziale.

L'indice sintetico di naturalità (I.N) e l'indice sintetico di alterazione (I.A.) sono stati calcolati come proposto da Nimis (1999). La matrice delle concentrazioni dei metalli di ciascuna area è stata trasformata in una matrice in cui i dati di concentrazione sono sostituiti dai corrispondenti valori ordinali delle sette classi di naturalità/alterazione ambientale (Tab. 2); viene costruita da

questa una nuova matrice che riporta, per ogni stazione, il numero di metalli che rientrano in ogni classe. L'indice sintetico di naturalità e l'indice sintetico di alterazione (che assumono valori tra 0 e 10) vengono quindi calcolati con le formule di Nimis *et al.* (1999: 10).

Il carico totale (C.T.) di ogni stazione è stato calcolato sommando i valori ordinali di appartenenza alle classi di naturalità/alterazione di tutti i metalli, e normalizzando i

Tab. 5. Dati di Tab. 4 (valori relativi al 2007) espressi secondo le sette classi di naturalità/alterazione di Tab. 2, e relativi indici delle stazioni (I.N.: indice sintetico di naturalità; I.A.: indice sintetico di alterazione; C.T.: indice di carico totale dei metalli; T.P.: indice di tossicità potenziale). Per i simboli, v. pag 15.

Num. progr.	Stazione	Al	Cd	Cr	Cu	Fe	Hg	Mn	Ni	Zn	I.N.	I.A.	C.T	T.P.	
●	1	A1	1	1	2	2	1	1	2	3	6	6,1	0,6	1,9	3,0
●	2	A2	1	3	3	4	2	2	2	4	6	2,8	0,6	3,3	4,8
●	3	A3	1	1	4	3	2	1	2	5	7	4,4	1,1	3,1	4,3
●	4	A4	1	1	1	3	1	2	3	3	3	5,0	0,0	1,7	2,7
●	5	A5	1	1	1	4	2	2	4	4	6	4,4	0,6	3,0	3,5
●	6	A6	2	1	6	4	2	1	1	3	7	4,4	1,7	3,3	4,8
●	7	A7	1	4	4	4	3	2	3	5	7	1,7	1,1	4,4	5,7
●	8	A8	1	2	4	3	2	2	2	2	4	3,9	0,0	2,4	4,0
●	9	A9	1	2	1	3	1	2	1	7	3	5,6	1,1	2,2	3,7
●	10	A10	1	1	1	4	2	2	2	5	6	5,0	0,6	2,8	3,7
●	11	A11	2	1	1	3	2	2	4	7	6	3,9	1,7	3,5	3,8
●	12	A12	1	2	1	6	3	2	3	4	6	3,3	1,1	3,5	4,1
●	13	A13	1	3	1	5	6	3	7	7	6	2,2	3,3	5,6	5,1

totali su una scala da 0 (carico della stazione se tutti gli elementi rientrassero nella classe 1) a 10 (carico della stazione se tutti gli elementi rientrassero nella classe 7).

L'indice sintetico di tossicità potenziale (T.P.) di ogni stazione è stato calcolato attribuendo ad ogni metallo un indice di tossicità compreso tra 0 e 2, come segue: tossicità 0: Al, Ca, Fe, Mn; questi metalli sono scarsamente tossici anche ad elevate concentrazioni; tossicità 1: Cu, Ni, Zn; questi metalli sono tossici solo a concentrazioni elevate; tossicità 2: Cd, Cr, Hg; questi metalli sono tossici anche a concentrazioni relativamente basse.

La tossicità potenziale, che assume valori tra 0 e 10, è stata calcolata in base alla formula di Nimis *et al.* (1999: 10).

La valutazione della tossicità potenziale così formulata va intesa solo come uno strumento pratico di stima del pericolo di esposizione in ciascuna stazione. La tossicità per l'uomo non dipende ovviamente dalle concentrazioni rilevate nei licheni.

Per la visualizzazione dei pattern distribuzionali dei singoli metalli e dei quattro indici è stato utilizzato il programma di cartografia computerizzata. Surfer (Win32) 6.04 (Golden Software Inc.), che comprende software per la cartografia bi- e tridimensionale. Entrambe sono basate su una griglia, le cui maglie hanno dimensioni calcolate in base ai valori estremi dei dati di input. Il metodo di interpolazione, utilizzato per creare una maglia regolare a partire da punti (=stazioni) disposti irregolarmente

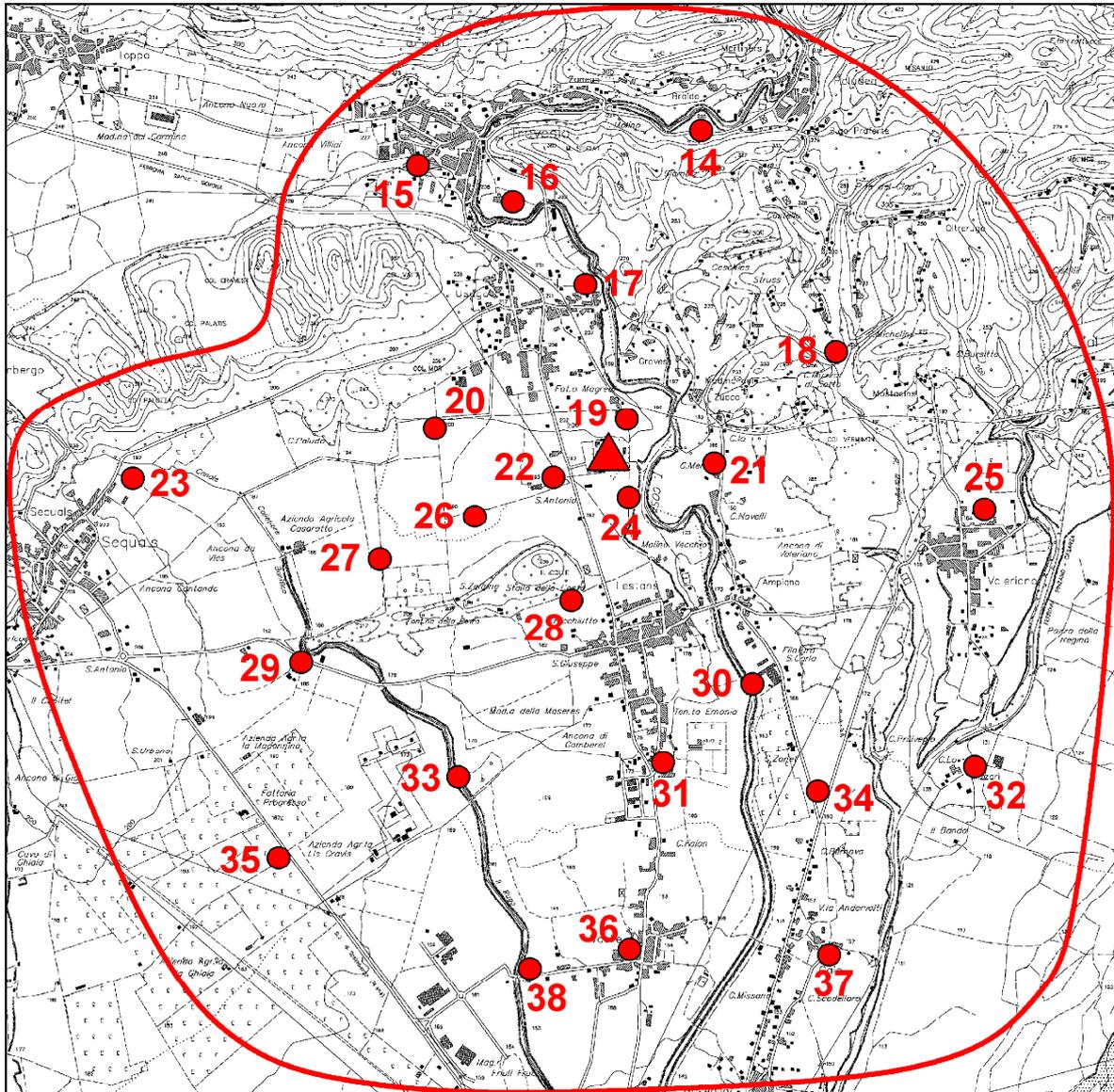


Fig. 8. Area di studio B e localizzazione delle 25 stazioni di campionamento. La posizione del cementificio Unicem (Travesio) è indicata con un triangolo.

nell'area di studio, si basa sui valori di concentrazione del metallo o dell'indice negli n punti più vicini alla stazione considerata (nel nostro caso n è pari a tutte le stazioni di ciascuna area di studio). Il risultato è un reticolo regolare sovrapposto all'area considerata, in base al quale vengono successivamente elaborate le carte bi- e

tridimensionali. Come limiti per l'interpolazione dei valori di ciascuna area sono state utilizzate le coordinate geografiche (rappresentazione di Gauss-Boaga) minime e massime delle relative stazioni (considerando sia quelle del 2007 sia quelle campionate nel 1999) rispettivamente diminuite e aumentate di 1000 m, con una

Tab. 6. Concentrazione dei metalli ($\mu\text{g/g}$ di peso secco) nei talli di *Xanthoria parietina* dell'area B, e relative statistiche. Per i simboli, v. pag 15.

	Num. progr.		Stazione		Al		Ca		Cd		Cr	
	2007	1999	2007	1999	2007	1999	2007	1999	2007	1999	2007	1999
○	14	17	B1	B5	58	160	1244	1002	0,03	0,11	<0,40	2,08
◐	15	21	B2	B10	121	114	1057	906	0,16	0,34	1,76	1,25
○	16	20	B3	B9	521	204	1827	802	0,12	0,22	<0,40	1,78
○	17	18	B4	B6	259	161	671	920	0,14	0,16	<0,40	3,20
◐	18	16	B5	B4	103	195	537	830	0,12	0,39	2,26	1,93
○	19	22	B6	B11	138	121	983	1157	0,13	0,20	2,29	1,82
○	20	19	B7	B7	120	190	1415	1108	0,08	0,17	2,47	3,43
○	21	30	B8	B20	65	111	1111	807	0,07	0,12	<0,40	1,60
○	22	15	B9	B3	126	299	1466	1179	0,14	0,20	<0,40	2,55
○	23	23	B10	B12	268	124	690	1015	0,10	0,19	1,71	1,00
○	24	26	B11	B15	505	213	1850	1302	0,52	0,76	<0,40	2,11
◐	25	32	B12	B22	144	200	1073	1051	0,11	0,28	<0,40	1,84
●	26		B13		321		1205		0,06		1,91	
●	27		B14		71		688		0,10		<0,40	
●	28		B15		61		830		0,14		<0,40	
○	29	24	B16	B13	269	180	1140	1354	0,09	0,19	<0,40	2,03
◐	30	29	B17	B19	53	192	1177	1030	0,75	0,91	<0,40	3,57
◐	31	27	B18	B16	88	192	1119	1487	0,20	0,24	<0,40	2,15
◐	32	14	B19	B2	72	218	743	1172	0,09	0,20	0,90	2,13
○	33	25	B20	B14	109	136	626	1020	0,07	0,10	1,57	1,37
●	34		B21		132		698		0,19		2,52	
◐	35	31	B22	B21	113	319	1946	2265	0,10	0,36	2,66	3,21
○	36	28	B23	B17	397	174	777	1079	0,07	0,22	2,20	1,79
●	37		B24		399		1651		0,21		3,82	
●	38		B25		93		1124		0,26		<0,40	
Media					184	184	1106	1131	0,16	0,28	1,25	2,15
Deviazione standard					143	56	405	330	0,16	0,21	1,03	0,73
Coefficiente di variazione%					77	30	37	29	96	75	82	34
Mediana					121	190	1111	1051	0,12	0,20	0,40	2,03
Minimo					53	111	537	802	0,03	0,10	0,40	1,00
Massimo					521	319	1946	2265	0,75	0,91	3,82	3,57
Intervallo					468	208	1409	1463	0,72	0,80	3,42	2,57

Biomonitoraggio di metalli in licheni nella Pedemontana Pordenonese

Tab. 6 (segue da pag. 30).

Cu		Fe		Hg		Mn		Ni		Zn	
2007	1999	2007	1999	2007	1999	2007	1999	2007	1999	2007	1999
5,53	2,78	208	148	0,039	0,196	23,50	12,1	7,20	0,93	34,60	10,4
8,18	4,23	206	192	0,060	0,047	25,29	13,5	2,45	1,37	45,06	19,5
12,08	4,00	467	266	0,092	0,198	54,80	20,2	1,92	0,81	61,37	22,1
7,04	4,11	232	169	0,082	0,189	14,82	12,4	1,40	3,21	31,26	18,6
7,88	4,53	298	197	0,067	0,188	24,16	11,7	1,96	0,94	80,01	18,3
9,29	4,95	220	186	0,062	0,133	24,30	19,5	2,12	1,25	49,40	20,9
7,53	3,77	371	297	0,049	0,165	20,86	19,4	1,90	1,00	53,89	23,9
5,71	3,89	150	139	0,084	0,069	9,67	9,1	2,35	0,64	39,80	13,1
11,72	5,83	438	288	0,091	0,244	35,25	33,3	2,46	1,13	51,40	25,8
6,61	6,09	239	187	0,091	0,081	21,01	18,4	1,53	1,21	31,82	18,5
7,97	7,18	494	325	0,129	0,236	20,35	17,7	4,08	0,99	49,93	29,2
7,95	6,91	273	311	0,094	0,132	21,82	19,1	2,05	2,12	47,20	24,8
7,24		265		0,084		21,15		1,61		37,76	
8,65		227		0,074		15,32		4,64		45,23	
9,18		232		0,067		15,02		1,68		41,42	
9,32	6,46	290	279	0,088	0,181	29,03	26,4	3,48	1,23	39,14	26,1
8,30	4,82	194	275	0,100	0,123	12,81	16,6	6,08	0,84	54,38	34,9
10,12	6,02	325	294	0,071	0,110	18,22	23,0	6,57	2,09	88,21	52,2
8,13	5,45	195	207	0,091	0,158	13,80	18,4	1,76	0,96	41,60	25,1
7,62	5,40	166	221	0,062	0,098	12,22	15,3	3,33	1,00	65,54	19,5
11,94		374		0,089		24,25		3,33		84,75	
18,71	3,92	451	494	0,121	0,221	27,21	35,3	3,23	2,38	65,74	44,2
8,10	6,64	371	228	0,108	0,081	22,03	24,2	1,60	0,83	36,19	23,5
12,96		594		0,099		29,39		4,08		83,04	
7,24		150		0,079		11,06		1,40		53,36	
9,00	5,10	297	248	0,083	0,150	21,89	19,2	2,97	1,31	52,48	24,8
2,78	1,24	119	83	0,021	0,059	9,34	6,9	1,66	0,66	16,90	10,0
31	24	40	33	25	39	43	36	56	51	32	40
8,13	4,95	265	228	0,084	0,158	21,15	18,4	2,35	1,00	49,40	23,5
5,53	2,78	150	139	0,039	0,047	9,67	9,1	1,40	0,64	31,26	10,4
18,71	7,18	594	494	0,129	0,244	54,80	35,3	7,20	3,21	88,21	52,2
13,18	4,40	444	355	0,090	0,197	45,13	26,2	5,80	2,57	56,95	41,8

Tab. 7. Dati di Tab. 6 (valori relativi al 2007) espressi secondo le sette classi di naturalità/alterazione di Tab. 2, e relativi indici delle stazioni (I.N.: indice sintetico di naturalità; I.A.: indice sintetico di alterazione; C.T.: indice di carico totale dei metalli; T.P.: indice di tossicità potenziale). Per i simboli, v. pag. 15.

	Num. progr.	Stazione	Al	Cd	Cr	Cu	Fe	Hg	Mn	Ni	Zn	I.N.	I.A.	C.T	T.P.
○	14	B1	1	1	1	1	1	1	3	7	3	6,7	1,1	1,9	2,7
◐	15	B2	1	1	2	3	1	2	3	3	4	4,4	0,0	2,0	3,2
◑	16	B3	2	1	1	4	3	2	6	3	6	3,3	1,1	3,5	3,3
○	17	B4	1	1	1	2	1	2	1	2	2	7,8	0,0	0,7	2,2
◐	18	B5	1	1	2	2	2	2	3	3	6	4,4	0,6	2,4	3,3
◑	19	B6	1	1	2	3	1	2	3	3	5	4,4	0,0	2,2	3,3
○	20	B7	1	1	2	2	2	1	2	3	5	5,6	0,0	1,9	2,9
○	21	B8	1	1	1	1	1	2	1	3	4	7,2	0,0	1,1	2,5
◑	22	B9	1	1	1	4	2	2	4	3	5	4,4	0,0	2,6	3,2
○	23	B10	1	1	2	2	1	2	2	2	3	6,1	0,0	1,3	2,7
○	24	B11	2	4	1	3	3	3	2	4	5	2,2	0,0	3,3	4,4
◐	25	B12	1	1	1	3	1	2	2	3	5	5,6	0,0	1,9	3,0
●	26	B13	2	1	2	2	1	2	2	2	3	5,6	0,0	1,5	2,7
●	27	B14	1	1	1	3	1	2	1	5	4	6,1	0,0	1,9	3,2
●	28	B15	1	1	1	3	1	2	1	2	4	6,7	0,0	1,3	2,7
○	29	B16	1	1	1	3	2	2	4	4	4	4,4	0,0	2,4	3,0
◐	30	B17	1	5	1	3	1	3	1	6	6	4,4	1,1	3,3	5,2
◐	31	B18	1	2	1	3	2	2	2	6	7	4,4	1,7	3,1	4,1
◐	32	B19	1	1	1	3	1	2	1	2	4	6,7	0,0	1,3	2,7
○	33	B20	1	1	2	2	1	2	1	4	6	6,1	0,6	2,0	3,5
●	34	B21	1	2	3	4	2	2	3	4	7	2,8	1,1	3,5	4,6
◐	35	B22	1	1	3	5	3	3	3	4	6	2,2	0,6	3,7	4,6
○	36	B23	2	1	2	3	2	3	3	2	3	3,3	0,0	2,2	3,2
●	37	B24	2	2	4	4	3	2	4	4	6	1,7	0,6	4,1	4,8
●	38	B25	1	2	1	2	1	2	1	2	5	6,7	0,0	1,5	3,0

spaziatura della griglia di 50 m. Come metodo di gridding è stato usato, come per lo studio del 1999 (Tretlach & Baruffo 2001), l'Inverse Distance to a Power. Per la creazione delle carte è stato usato uno Smooth Contours medio.

Per effettuare un confronto fra le diverse aree di studio e fra i due campionamenti

(2007 vs. 1999), sono stati elaborati dei tracciati schematici (boxplot) che permettono di riassumere i valori di tendenza centrale delle concentrazioni elementari ed i limiti entro i quali esse oscillano. In particolare, sono stati visualizzati minimi e massimi, 25° e 75° percentile e mediana dei diversi set di dati (valori di concentrazione relativi al 2007

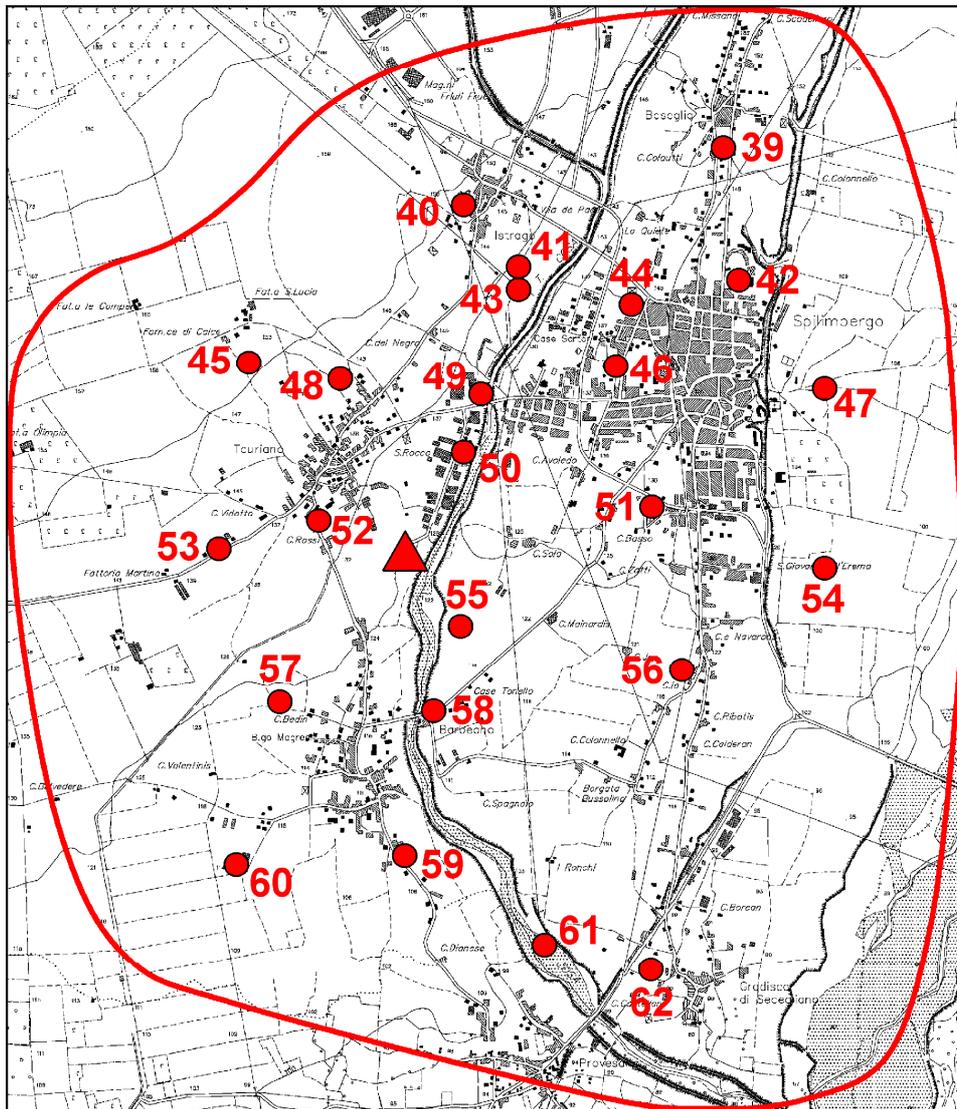


Fig. 9. Area di studio C e localizzazione delle 23 stazioni di campionamento e della stazione del 1999 esclusa. La posizione dell'inceneritore Mistral (Spilimbergo) è indicata con un triangolo.

ed al 1999 per i singoli metalli nelle aree di studio considerate singolarmente e unite). Un test statistico non parametrico (test U di Mann-Whitney, considerato significativo per $p < 0,01$) è stato applicato per valutare la significatività delle differenze fra i valori di concentrazione misurati nel 2007 e quelli del 1999.

Per fornire un'interpretazione rias-

suntiva dei risultati relativi ai dati di bioaccumulo, i valori di concentrazione delle cinque aree sono stati riuniti in un'unica matrice "stazioni×metalli" di dimensioni 95×10 , che è stata sottoposta ad analisi multivariata mediante processi di ordinamento (Analisi delle Componenti Principali, PCA, basata sulle correlazioni fra le variabili, in questo caso i metalli). Le

Tab. 8. Concentrazione dei metalli ($\mu\text{g/g}$ di peso secco) nei talli di *Xanthoria parietina* dell'area C, e relative statistiche. Per i simboli, v. pag. 15.

	Num. progr.		Stazione		Al		Ca		Cd		Cr	
	2007	1999	2007	1999	2007	1999	2007	1999	2007	1999	2007	1999
●	39		C1		235		734		0,12		2,48	
●○	40	44	C2	C12	87	122	460	1160	0,10	0,18	1,83	1,75
●	41		C3		95		1327		0,11		1,48	
○	42	45	C4	C13	164	156	1079	905	0,18	0,85	1,69	3,53
●○	43	43	C5	C11	79	341	890	1002	0,09	0,31	0,91	2,36
●	44		C6		104		683		0,12		2,86	
●○	45	51	C7	C19	87	195	1151	1127	0,72	2,55	1,76	2,48
○	46	42	C8	C10	114	467	1496	1322	0,11	0,30	1,35	3,01
○	47	40	C9	C8	240	216	516	890	0,14	0,23	2,08	1,69
○	48	52		C20		321		1198		0,69		3,00
●○	49	33	C10	C1	100	147	1710	2238	0,45	0,59	3,79	2,32
●○	50	35	C11	C2'	191	387	2838	4928	1,07	1,26	2,03	5,08
●○	51	36	C12	C3	122	229	1257	942	0,25	0,34	1,71	1,74
○	52	46	C13	C14	124	106	722	913	0,24	0,93	1,00	2,00
●○	53	50	C14	C18	147	197	1068	1477	0,17	0,89	1,32	3,17
●○	54	41	C15	C9	135	201	1149	1045	0,12	0,43	1,28	1,55
●○	55	34	C16	C2	83	504	808	2461	0,22	1,46	1,69	6,75
●○	56	38	C17	C5	151	543	1242	1375	0,10	0,38	1,74	3,29
●○	57	49	C18	C17	71	104	910	1042	0,22	0,98	0,99	3,24
●○	58	37	C19	C4	489	218	1508	1562	0,29	0,39	2,89	1,80
○	59	53	C20	C21	495	541	2146	1894	0,37	0,90	4,41	4,52
○	60	48	C21	C16	121	183	1601	1467	0,23	1,61	1,30	3,10
●○	61	47	C22	C15	62	114	1334	1137	0,22	1,24	0,84	1,91
●○	62	39	C23	C6	139	295	1175	1178	0,62	0,21	1,64	2,89
Media					158	266	1209	1489	0,27	0,80	1,87	2,91
Deviazione standard					115	145	536	896	0,24	0,59	0,90	1,28
Coefficiente di variazione%					73	55	44	60	88	74	48	44
Mediana					122	216	1151	1178	0,22	0,69	1,69	2,89
Minimo					62	104	460	890	0,09	0,18	0,84	1,55
Massimo					495	543	2838	4928	1,07	2,55	4,41	6,75
Intervallo					433	439	2378	4038	0,98	2,37	3,57	5,20

Biomonitoraggio di metalli in licheni nella Pedemontana Pordenonese

Tab 8 (segue da pag. 34).

Cu		Fe		Hg		Mn		Ni		Zn	
2007	1999	2007	1999	2007	1999	2007	1999	2007	1999	2007	1999
7,96		348		0,076		19,45		2,15		31,93	
8,06	3,97	190	192	0,096	0,040	17,82	15,0	1,67	1,40	26,83	21,3
8,52		227		0,105		18,19		3,31		58,02	
8,62	6,86	466	271	0,153	0,062	24,30	13,9	6,79	2,91	41,20	26,9
6,01	3,91	229	337	0,110	0,270	12,20	15,9	3,51	3,69	27,90	25,1
9,70		466		0,115		43,04		2,49		31,08	
7,96	4,91	262	323	0,209	0,109	22,33	15,9	2,16	2,13	51,79	37,7
7,32	4,68	362	457	0,172	0,075	30,30	25,8	4,34	5,91	28,20	28,3
6,40	2,79	240	210	0,138	0,079	13,00	13,9	1,88	3,83	28,62	21,4
	6,11		532		0,045		26,2		2,00		42,4
9,52	2,54	497	262	0,185	0,077	25,40	14,2	2,94	5,17	40,71	23,0
9,19	6,38	502	612	0,282	0,054	19,70	29,0	3,25	9,46	48,00	34,0
8,93	9,55	401	221	0,143	0,100	28,70	18,4	1,76	3,46	27,80	25,6
8,12	4,21	216	160	0,384	0,074	17,00	12,3	2,76	1,20	27,50	23,6
7,66	6,26	356	429	0,239	0,126	17,10	14,5	5,17	2,91	34,90	27,1
8,61	4,78	325	198	0,182	0,038	17,10	17,7	7,18	3,10	35,80	35,7
9,03	7,24	201	652	0,134	0,049	18,76	31,3	2,27	8,47	29,10	36,7
8,45	5,80	414	568	0,089	0,078	17,70	26,3	2,72	6,81	31,90	31,0
17,70	6,50	219	215	0,252	0,097	14,30	11,6	74,63*	2,42	37,90	23,3
10,74	4,27	507	226	0,141	0,068	20,87	17,7	2,69	3,47	34,48	21,6
14,09	5,63	758	685	0,222	0,058	22,56	20,5	5,46	2,98	119,76	39,9
9,50	6,45	342	292	0,249	0,036	19,20	17,1	2,74	1,94	25,70	29,7
4,72	4,10	207	181	0,072	0,049	12,30	12,7	3,85	1,43	43,20	27,8
8,46	3,82	415	299	0,095	0,071	19,70	15,7	8,16	4,83	43,40	22,9
8,92	5,27	354	349	0,167	0,079	20,48	18,4	3,60 *	3,79	39,38	28,8
2,60	1,65	139	169	0,077	0,050	6,78	5,9	1,84 *	2,27	19,55	6,5
29	31	39	49	46	63	33	32	51 *	60	50	23
8,52	4,91	348	292	0,143	0,071	19,20	15,9	2,85 *	3,10	34,48	27,1
4,72	2,54	190	160	0,072	0,036	12,20	11,6	1,67 *	1,20	25,70	21,3
17,70	9,55	758	685	0,384	0,270	43,04	31,3	8,16 *	9,46	119,76	42,4
12,98	7,01	569	525	0,312	0,234	30,84	19,7	6,49 *	8,26	94,06	21,1

*: il valore di concentrazione non è stato utilizzato per le statistiche riportate nella tabella.

Tab. 9. Dati di Tab. 8 (valori relativi al 2007) espressi secondo le sette classi di naturalità/alterazione di Tab. 2, e relativi indici delle stazioni (I.N.: indice sintetico di naturalità; I.A.: indice sintetico di alterazione; C.T.: indice di carico totale dei metalli; T.P.: indice di tossicità potenziale). Per i simboli, v. pag. 15.

	Num. progr.	Stazione	Al	Cd	Cr	Cu	Fe	Hg	Mn	Ni	Zn	I.N.	I.A.	C.T	T.P.
●	39	C1	1	1	3	3	2	2	2	3	3	3,9	0,0	2,0	3,3
●○	40	C2	1	1	2	3	1	2	2	2	2	6,1	0,0	1,3	2,7
●	41	C3	1	1	1	3	1	3	2	4	6	5,0	0,6	2,4	3,7
●	42	C4	1	2	2	3	3	4	3	6	4	2,2	0,6	3,5	4,6
●	43	C5	1	1	1	2	1	3	1	4	2	6,7	0,0	1,3	2,9
●	44	C6	1	1	3	3	3	3	5	3	2	2,8	0,0	2,8	3,5
●○	45	C7	1	4	2	3	1	5	3	3	5	2,8	0,0	3,3	5,2
●	46	C8	1	1	1	2	2	4	4	5	2	5,0	0,0	2,4	3,3
●	47	C9	1	1	2	2	1	3	1	3	2	6,1	0,0	1,3	3,0
●	49	C10	1	4	4	3	3	4	3	4	4	1,1	0,0	3,9	5,6
●	50	C11	1	6	2	3	3	7	2	4	5	2,2	1,7	4,4	6,7
●○	51	C12	1	2	2	3	2	3	4	2	2	3,9	0,0	2,2	3,3
●	52	C13	1	2	1	3	1	7	2	3	2	5,0	1,1	2,4	4,4
●	53	C14	1	2	1	2	2	6	2	5	3	4,4	0,6	2,8	4,4
●○	54	C15	1	1	1	3	2	4	2	7	3	4,4	1,1	2,8	4,0
●○	55	C16	1	2	2	3	1	3	2	3	2	4,4	0,0	1,9	3,5
●	56	C17	1	1	2	3	2	2	2	3	3	4,4	0,0	1,9	3,0
●	57	C18	1	2	1	5	1	6	1	7	3	5,0	1,7	3,3	5,2
●	58	C19	2	2	3	3	3	3	2	3	3	1,7	0,0	2,8	4,0
●	59	C20	2	3	4	4	4	5	3	6	7	0,6	1,7	5,4	6,5
●	60	C21	1	2	1	3	2	6	2	3	2	4,4	0,6	2,4	4,1
●	61	C22	1	2	1	1	1	2	1	4	4	6,7	0,0	1,5	3,0
●○	62	C23	1	4	2	3	2	2	2	7	4	3,3	1,1	3,3	4,8

coordinate derivanti dalla PCA sono state utilizzate per rappresentare graficamente i metalli (variabili) e le stazioni (casi) nello spazio ridotto rappresentato dalle prime quattro Componenti Principali; l'ordinamento dei metalli permette di visualizzare le correlazioni fra metalli (variabili) e Componenti, che possono essere interpretate come gradienti delle variabili che riassumono,

mentre quello delle stazioni approssima le loro distanze Euclidee, e permette di individuare le stazioni che si posizionano agli estremi dei gradienti, caratterizzate da valori di contaminazione particolarmente elevati (o particolarmente bassi).

Per evidenziare gruppi di metalli con simili distribuzioni di frequenza nelle classi di naturalità/alterazione, è stata costruita

Tab. 10. Concentrazione dei metalli ($\mu\text{g/g}$ di peso secco) nei talli di *Xanthoria parietina* dell'area E, e relative statistiche. Per i simboli, v. pag. 15.

	Num. progr.		Stazione		Al		Ca		Cd		Cr	
	2007	1999	2007	1999	2007	1999	2007	1999	2007	1999	2007	1999
●	63		E1		92		798		0,75		3,02	
◐	64	67	E2	E5	106	667	2137	2151	0,23	0,49	1,39	2,92
◐	65	65	E3	E3	81	547	1169	1640	0,20	0,66	2,13	2,42
○	66	77		E16		368		1343		0,68		2,35
◐	67	71	E4	E9	248	1319	786	1786	0,17	0,98	2,17	6,34
◐	68	68	E5	E6	129	470	1542	984	0,46	0,63	1,24	2,26
◐	69	64	E6	E2	351	434	1149	1488	0,18	0,33	2,51	2,68
◐	70	66	E7	E4	332	441	1621	3582	0,26	0,37	2,12	2,11
◐	71	78	E8	E17	74	643	939	2227	0,62	1,41	1,37	7,16
◐	72	69	E9	E7	77	300	1434	1497	0,39	0,52	1,19	2,63
◐	73	70	E10	E8	77	195	1067	1384	0,23	0,23	0,83	1,60
◐	74	72	E11	E11	464	817	2424	1466	0,28	0,67	4,28	7,18
◐○	75	63	E12	E1	281	335	367	1890	0,16	0,40	2,02	2,14
◐◐	76	76	E13	E15	136	574	1492	2156	0,26	0,45	3,64	3,52
◐	77	73	E14	E12	109	481	1793	1720	0,35	0,79	1,20	2,81
◐	78	74	E15	E13	99	593	707	1196	0,13	0,30	0,98	3,28
◐◐	79	75	E16	E14	152	687	5220	1465	0,06	0,36	2,31	3,00
◐◐	80	90	F1	F12	72	207	1027	2656	0,10	0,35	1,10	2,44
◐	81	95	F2	F17	71	126	1338	2233	0,57	1,50	<0,40	1,62
◐	82	89	F3	F11	124	552	1073	1302	0,11	0,62	1,27	3,34
◐	83	96	F4	F18	81	238	1437	1656	0,17	1,17	1,02	2,05
Media					158	500	1476	1791	0,28	0,65	1,81	3,19
Deviazione standard					114	267	1007	592	0,19	0,36	0,99	1,68
Coefficiente di variazione%					72	53	68	33	66	56	55	53
Mediana					107	476	1253	1648	0,23	0,57	1,38	2,66
Minimo					71	126	367	984	0,06	0,23	0,40	1,60
Massimo					464	1319	5220	3582	0,75	1,50	4,28	7,18
Intervallo					393	1193	4853	2598	0,68	1,27	3,88	5,58

Biomonitoraggio di metalli in licheni nella Pedemontana Pordenonese

Tab. 10 (segue da pag. 38).

Cu		Fe		Hg		Mn		Ni		Zn	
2007	1999	2007	1999	2007	1999	2007	1999	2007	1999	2007	1999
11,50		411		0,334		20,85		2,70		44,12	
14,50	9,32	345	640	0,276	0,056	19,70	30,7	69,78	5,08	30,50	33,8
10,44	11,20	314	536	0,263	0,143	32,04	39,5	2,66	5,23	37,93	41,3
	5,90		321		0,025		19,8		2,35		25,4
23,49	124,50	303	1112	0,303	0,103	28,94	40,9	3,31	10,85	51,85	49,9
13,30	11,70	318	413	0,166	0,068	16,60	21,5	2,44	4,62	67,30	31,8
11,31	6,17	377	457	0,180	0,059	24,71	23,0	2,28	5,08	38,60	26,0
12,30	46,70	270	444	0,161	0,060	18,73	46,2	3,79	3,75	57,06	33,2
7,97	7,89	278	523	0,150	0,016	16,20	19,4	2,47	4,35	38,20	20,9
17,90	25,60	278	289	0,133	0,103	15,80	22,3	1,76	4,18	37,20	34,0
8,47	17,50	179	178	0,110	0,054	12,60	16,2	17,46	2,91	25,00	20,3
15,85	8,17	639	648	0,269	0,014	25,76	21,8	5,13	6,67	120,57	23,4
8,86	5,42	300	347	0,110	0,064	19,50	19,6	2,48	4,61	27,59	29,7
12,49	8,62	559	532	0,282	0,011	25,99	24,4	2,86	4,10	37,13	28,4
7,98	15,90	331	390	0,149	0,014	19,00	21,3	2,66	3,74	35,80	30,1
8,39	13,60	251	557	0,089	0,042	18,10	23,0	2,70	3,64	27,00	42,0
8,36	7,82	374	526	0,102	0,028	25,35	37,8	2,12	3,70	26,89	26,6
7,81	5,73	184	118	0,087	0,098	14,20	8,5	11,12	3,60	23,40	21,7
6,00	5,64	197	128	0,102	0,032	14,60	11,1	1,86	2,45	43,20	32,6
61,90	9,40	285	503	0,175	0,075	20,70	19,7	33,57	5,06	64,50	24,7
7,06	5,13	198	267	0,149	0,044	15,10	19,6	3,09	2,95	33,50	35,0
13,79	17,60	320	446	0,180	0,055	20,22	24,3	8,81	4,45	43,37	30,5
12,09	26,93	116	222	0,079	0,036	5,32	9,8	16,23	1,83	22,05	7,6
88	153	36	50	44	64	26	40	184	41	51	25
10,87	8,97	302	451	0,156	0,055	19,25	21,7	2,70	4,14	37,56	29,9
6,00	5,13	179	118	0,087	0,011	12,60	8,5	1,76	2,35	23,40	20,3
61,90	124,50	639	1112	0,334	0,143	32,04	46,2	69,78	10,85	120,57	49,9
55,90	119,37	460	994	0,247	0,132	19,44	37,7	68,02	8,50	97,17	29,6

Tab. 11. Dati di Tab. 10 (valori relativi al 2007) espressi secondo le sette classi di naturalità/alterazione di Tab. 2, e relativi indici delle stazioni (I.N.: indice sintetico di naturalità; I.A.: indice sintetico di alterazione; C.T.: indice di carico totale dei metalli; T.P.: indice di tossicità potenziale). Per i simboli, v. pag. 15.

Num. progr.	Stazione	Al	Cd	Cr	Cu	Fe	Hg	Mn	Ni	Zn	I.N.	I.A.	C.T	T.P.	
●	63	E1	1	5	3	4	2	7	2	3	4	2,2	1,1	4,1	6,5
◐	64	E2	1	2	1	4	2	6	2	7	2	4,4	1,7	3,3	4,9
◐	65	E3	1	2	2	3	2	6	4	3	3	2,8	0,6	3,1	4,6
◐	67	E4	1	1	2	6	2	7	4	4	5	3,3	1,7	4,3	5,6
◐	68	E5	1	4	1	4	2	4	2	3	6	3,3	0,6	3,3	4,9
◐	69	E6	2	2	3	4	2	4	3	3	3	1,7	0,0	3,1	4,4
◐	70	E7	2	2	2	4	1	4	2	4	6	3,3	0,6	3,3	4,8
◐	71	E8	1	4	1	3	1	4	1	3	3	4,4	0,0	2,2	4,3
◐	72	E9	1	3	1	5	1	3	1	2	3	5,0	0,0	2,0	3,8
◐	73	E10	1	2	1	3	1	3	1	7	2	5,6	1,1	2,2	3,8
◐	74	E11	2	2	4	4	3	6	3	5	7	1,1	1,7	5,0	6,3
◐○	75	E12	1	1	2	3	2	3	2	3	2	4,4	0,0	1,9	3,2
◐●	76	E13	1	2	4	4	3	7	3	3	3	1,7	1,1	3,9	5,7
◐	77	E14	1	3	1	3	2	3	2	3	3	3,3	0,0	2,2	3,7
◐	78	E15	1	1	1	3	1	2	2	3	2	6,1	0,0	1,3	2,5
◐●	79	E16	1	1	2	3	2	3	3	3	2	3,9	0,0	2,0	3,2
◐●	80	F1	1	1	1	2	1	2	1	7	1	7,8	1,1	1,5	2,9
◐	81	F2	1	4	1	2	1	3	1	3	4	5,0	0,0	2,0	4,0
◐	82	F3	1	1	1	7	1	4	2	7	6	5,0	2,8	3,9	5,1
◐	83	F4	1	1	1	2	1	3	1	4	3	6,1	0,0	1,5	3,0

stazioni nelle sette classi percentili; i grafici relativi ai diversi elementi sono stati raggruppati in base al dendrogramma ottenuto con la precedente classificazione.

L'elaborazione dei dati di concentrazione dei diversi elementi nei talli lichenici è stata effettuata mediante i programmi

Microsoft Excel 97 (Microsoft Corporation) e Statistica 6.0 (StatSoft Italia srl). Dal momento che in alcune stazioni i valori di concentrazione del Cr erano inferiori al limite di rilevabilità strumentale, per le elaborazioni tali valori sono stati sostituiti con il valore limite di 0,40 µg/g.

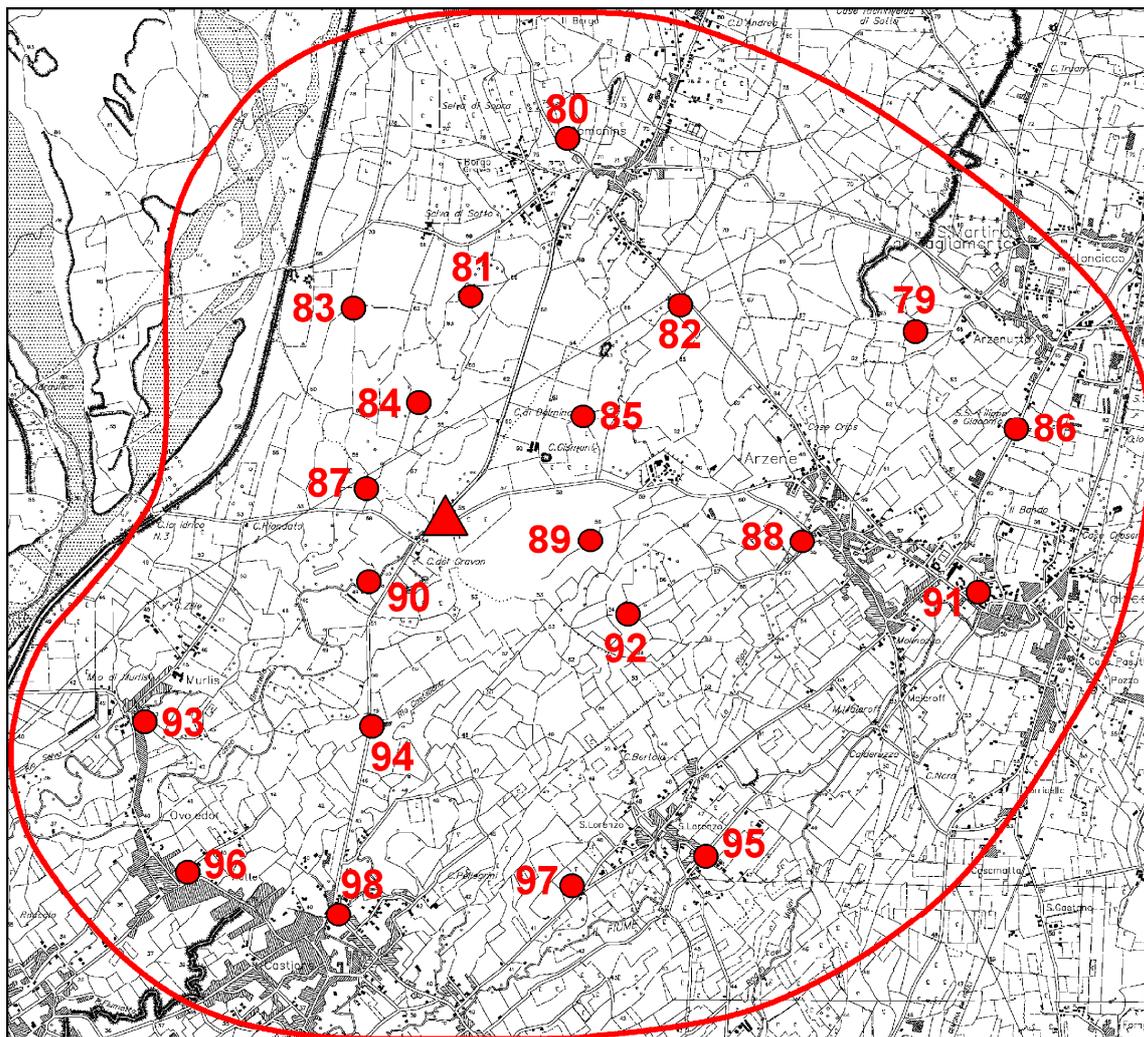


Fig. 11. Area di studio F e localizzazione delle 18+1 stazioni di campionamento e della stazione del 1999 esclusa. La posizione delle ex fornaci Ermacora (Arzene) è indicata con un triangolo.

Inserto n. 7. Schema delle fasi di lavoro

- 1) pianificazione dello studio
- 2) raccolta del materiale
- 3) pulizia e selezione delle parti marginali dei talli
- 4) polverizzazione dei campioni
- 5) mineralizzazione ed analisi elementare
- 6) interpretazione dei dati

Tab. 12. Concentrazione dei metalli ($\mu\text{g/g}$ di peso secco) nei talli di *Xanthoria parietina* dell'area F, e relative statistiche. Per i simboli, v. pag. 15.

	Num. progr.		Stazione		Al		Ca		Cd		Cr	
	2007	1999	2007	1999	2007	1999	2007	1999	2007	1999	2007	1999
●	80	90	F1	F12	72	207	1027	2656	0,10	0,35	1,10	2,44
○	81	95	F2	F17	71	126	1338	2233	0,57	1,50	<0,40	1,62
○	82	89	F3	F11	124	552	1073	1302	0,11	0,62	1,27	3,34
○	83	96	F4	F18	81	238	1437	1656	0,17	1,17	1,02	2,05
○	84	93	F5	F15	49	151	1045	1144	0,30	1,34	<0,40	1,71
○	85	94		F16		260		1516		0,33		3,69
●	86	97	F6	F19	103	407	1591	1438	0,14	0,54	1,12	3,03
○	87	91	F7	F13	100	199	1249	1815	0,35	0,68	1,05	2,43
○	88	85	F8	F7	104	510	844	2888	0,12	0,43	2,42	3,43
○	89	92	F9	F14	97	442	750	995	0,66	1,12	1,93	2,57
○	90	79	F10	F1	76	400	739	1465	0,09	0,54	0,71	2,48
○	91	88	F11	F10	319	227	1338	1152	0,23	0,60	2,64	2,85
●	92	86	F12	F8	86	543	980	1856	0,14	1,66	<0,40	4,16
○	93	80	F13	F2	255	500	2588	2349	0,21	0,44	3,17	3,13
○	94	83	F14	F5	322	607	1081	2649	0,23	0,36	3,60	3,16
●	95	84	F15	F6	110	251	892	1675	0,13	0,22	3,08	2,52
○	96	81	F16	F3	273	229	1878	1443	0,21	0,32	2,40	2,34
○	97	87	F17	F9	62	567	904	1235	0,14	0,39	0,86	3,59
○	98	82	F18	F4	76	609	701	1447	0,07	0,39	0,68	2,86
●	79	75	E16	E14	152	687	5220	1465	0,06	0,36	2,31	3,00
Media					133	386	1404	1719	0,21	0,67	1,61	2,82
Deviazione standard					88	178	1030	552	0,16	0,44	1,04	0,65
Coefficiente di variazione%					66	46	73	32	77	65	65	23
Mediana					100	404	1073	1491	0,14	0,49	1,12	2,86
Minimo					49	126	701	995	0,06	0,22	0,40	1,62
Massimo					322	687	5220	2888	0,66	1,66	3,60	4,16
Intervallo					273	561	4519	1893	0,60	1,45	3,20	2,54

Biomonitoraggio di metalli in licheni nella Pedemontana Pordenonese

Tab. 12 (segue da pag. 42).

Cu		Fe		Hg		Mn		Ni		Zn	
2007	1999	2007	1999	2007	1999	2007	1999	2007	1999	2007	1999
7,81	5,73	184	118	0,087	0,098	14,20	8,5	11,12	3,60	23,40	21,7
6,00	5,64	197	128	0,102	0,032	14,60	11,1	1,86	2,45	43,20	32,6
61,90	9,40	285	503	0,175	0,075	20,70	19,7	33,57	5,06	64,50	24,7
7,06	5,13	198	267	0,149	0,044	15,10	19,6	3,09	2,95	33,50	35,0
4,62	4,59	114	154	0,123	0,023	11,20	15,5	1,96	1,62	39,80	25,7
	26,20		311		0,044		20,4		3,24		30,4
8,22	6,99	271	532	0,104	0,028	14,70	20,3	14,50	5,20	51,00	28,5
7,07	10,00	208	213	0,131	0,046	15,40	17,9	1,72	3,27	43,60	28,2
16,51	7,50	313	622	0,148	0,078	19,87	32,0	7,21	6,85	30,87	36,5
12,50	4,86	253	395	0,114	0,046	18,80	16,8	33,81	2,63	52,10	26,4
5,55	8,80	141	333	0,124	0,043	10,60	24,0	1,75	2,56	17,90	28,2
55,34	5,59	333	232	0,113	0,056	18,17	20,3	6,29	2,58	75,10	25,5
7,72	6,82	216	515	0,151	0,071	15,60	23,3	3,08	5,15	24,80	33,0
23,82	13,20	448	426	0,146	0,021	22,10	23,5	5,66	4,16	103,41	28,7
40,54	6,54	470	511	0,132	0,024	21,04	28,5	3,63	3,99	72,42	31,3
11,13	61,00	506	304	0,077	0,081	26,07	41,9	6,44	3,27	36,01	31,0
19,28	7,61	308	219	0,121	0,046	19,34	17,8	3,68	2,39	85,43	27,5
7,23	10,70	204	460	0,101	0,091	16,70	26,0	5,38	4,30	25,60	24,8
6,33	7,25	187	503	0,087	0,015	15,30	23,0	1,86	3,58	19,50	28,8
8,36	7,82	374	526	0,102	0,028	25,35	37,8	2,12	3,70	26,86	26,6
16,68	11,07	274	364	0,120	0,050	17,62	22,4	7,83	3,63	45,74	28,8
17,13	12,66	111	155	0,026	0,025	4,24	8,1	9,72	1,24	24,23	3,7
103	114	41	43	21	50	24	36	124	34	53	13
8,22	7,38	253	364	0,121	0,045	16,70	20,4	3,68	3,43	39,80	28,4
4,62	4,59	114	118	0,077	0,015	10,60	8,5	1,72	1,62	17,90	21,7
61,90	61,00	506	622	0,175	0,098	26,07	41,9	33,81	6,85	103,41	36,5
57,28	56,41	392	504	0,098	0,083	15,47	33,4	32,09	5,23	85,51	14,8

Tab. 13. Dati di Tab. 12 (valori relativi al 2007) espressi secondo le sette classi di naturalità/alterazione di Tab. 2, e relativi indici delle stazioni (I.N.: indice sintetico di naturalità; I.A.: indice sintetico di alterazione; C.T.: indice di carico totale dei metalli; T.P.: indice di tossicità potenziale). Per i simboli, v. pag. 15.

	Num. progr.	Stazione	Al	Cd	Cr	Cu	Fe	Hg	Mn	Ni	Zn	I.N.	I.A.	C.T	T.P.
●	80	F1	1	1	1	2	1	2	1	7	1	7,8	1,1	1,5	2,9
●	81	F2	1	4	1	2	1	3	1	3	4	5,0	0,0	2,0	4,0
●	82	F3	1	1	1	7	1	4	2	7	6	5,0	2,8	3,9	5,1
●	83	F4	1	1	1	2	1	3	1	4	3	6,1	0,0	1,5	3,0
●	84	F5	1	3	1	1	1	3	1	3	4	5,6	0,0	1,7	3,5
●	86	F6	1	1	1	3	1	3	1	7	5	5,6	1,1	2,6	4,0
●	87	F7	1	3	1	2	1	3	1	2	4	5,6	0,0	1,7	3,5
●	88	F8	1	1	2	5	2	3	2	7	2	4,4	1,1	3,0	4,1
●	89	F9	1	4	2	4	1	3	2	7	5	3,3	1,1	3,7	5,4
●	90	F10	1	1	1	1	1	3	1	2	1	8,3	0,0	0,6	2,2
●	91	F11	2	2	3	7	2	3	2	6	6	2,2	2,2	4,4	5,6
●○	92	F12	1	1	1	2	1	4	1	4	1	7,2	0,0	1,3	3,0
●	93	F13	1	2	3	6	3	3	3	6	7	1,7	2,2	4,6	5,6
●	94	F14	2	2	4	7	3	3	2	4	6	1,7	1,7	4,4	5,6
●○	95	F15	1	1	3	4	3	2	3	6	3	2,8	0,6	3,1	4,0
●	96	F16	1	2	2	5	2	3	2	4	7	3,3	1,1	3,5	4,8
●	97	F17	1	1	1	2	1	3	2	6	2	6,1	0,6	1,9	3,2
●	98	F18	1	1	1	2	1	2	1	3	1	7,8	0,0	0,7	2,2
●	79	E16	1	1	2	3	2	3	3	3	2	3,9	0,0	2,0	3,2

Inserto n. 8. Biomonitoraggio mediante trapianti

Nel caso del biomonitoraggio di elementi in traccia mediante licheni o muschi autoctoni, il materiale viene raccolto direttamente nell'area di studio e ne viene analizzata la composizione elementare. Tale metodica ovviamente non è applicabile in zone in cui tali organismi sono scarsamente presenti o addirittura assenti, fatto che si verifica molto spesso nelle aree urbane ed industriali, cioè proprio in situazioni potenzialmente ad alto rischio di inquinamento atmosferico. In tali zone, si può ovviare alla mancanza di biomonitor autoctoni mediante trapianti di materiale raccolto in zone non o scarsamente inquinate, che, dopo un certo periodo di esposizione nell'area di studio, vengono ritirati ed analizzati; la composizione elementare viene generalmente confrontata con quella di campioni dello stesso materiale non esposti.

Una comune assunzione degli studi di bioaccumulo è che la composizione elementare di muschi e licheni autoctoni possa riflettere, in modo integrato, le concentrazioni atmosferiche degli elementi in traccia, ma i tentativi di trovare correlazioni significative fra le concentrazioni nei biomonitor e quelle misurate strumentalmente nelle deposizioni atmosferiche o nell'aria ambiente spesso portano risultati piuttosto contraddittori; ciò dipende probabilmente da diversi fattori, come ad esempio le ampie variazioni delle concentrazioni degli inquinanti nelle deposizioni secche ed umide, la scarsità di dati strumentali che riescano a riflettere in modo attendibile gli andamenti spazio-temporali dei fenomeni di inquinamento, l'influsso delle condizioni meteorologiche sull'accumulo/rilascio di inquinanti, la variabilità biologica intrinseca agli organismi.

Nel caso dei trapianti, le condizioni sperimentali sono più controllabili: ad esempio, il tempo di esposizione è definito, e quindi viene eliminato un importante fattore di variabilità rappresentato dall'età del biomonitor (o meglio, della parte di esso che viene usata per le determinazioni analitiche). Diversi studi di bioaccumulo mediante licheni e muschi autoctoni hanno infatti evidenziato differenze di contenuto elementare fra parti di tallo più vecchie e parti più recenti, riferibili probabilmente a un diverso tempo di esposizione alle sostanze inquinanti, oltre che a traslocazione di elementi fra le diverse parti del tallo; di conseguenza, per una corretta interpretazione dei dati ottenuti, bisogna utilizzare campioni di età confrontabile. La valutazione dell'età del campione però è spesso problematica, in quanto, oltre che dipendere dalla specie, il tasso di crescita può essere influenzato da diversi fattori (condizioni climatiche, effetto degli inquinanti, ecc.). Anche nel caso dei trapianti, bisogna comunque utilizzare campioni di età e composizione chimica il più possibile omogenea, ma, essendo il tempo di esposizione definito, è possibile operare confronti diretti con dati di inquinamento derivanti da misurazioni strumentali.

Una delle tecniche di trapianto più versatili è quella che prevede l'impiego di piccoli sacchetti, le "bags", confezionati con una reticella di materiale plastico, all'interno dei quali si inseriscono i licheni o i muschi da esporre (si parla in questo caso di "lichen-" e "moss-bags"), adeguatamente puliti e selezionati in modo da disporre di materiale il più possibile omogeneo, ed eventualmente sottoposti a trattamenti chimico-fisici per migliorarne le "performances". Si ottengono così tante piccole "bambiniere", aventi scarsissimo impatto visivo (un duplice vantaggio, questo: da un lato si evita l'eventuale compromissione dello studio in seguito ad atti vandalici, dall'altro il paesaggio non viene deturpato da ingombranti ed antiestetici allestimenti). Le "bags" vengono quindi appese nei siti da studiare su supporti presenti *in loco* (ad esempio alberi), oppure appositamente posizionati, in modo da garantire che le condizioni espositive dei campioni siano confrontabili.



"Bag" contenente muschio, pronta per l'esposizione; l'immagine è a grandezza naturale. Foto: A. Moro, Trieste.

RISULTATI

Al (Alluminio) – È il terzo elemento per abbondanza nella crosta terrestre ed è stato incluso soprattutto per valutare la contaminazione terrigena dei campioni. Viene impiegato per la produzione di leghe leggere usate per la costruzione di veicoli, aerei, navi ecc., nelle vernici e per la carta di alluminio, nonché come mordente nella colorazione di fibre tessili e come impermeabilizzante.

Il valore di background per l'Al riscontrato nei talli lichenici in Italia è pari a c. 250 µg/g. Nell'insieme delle cinque aree di studio (Tab. 3) la concentrazione media dell'Al è di 168±120 µg/g, il valore minimo è di 49 µg/g, decisamente più basso del valore di background, mentre il valore massimo, di 521 µg/g, non è particolarmente elevato se paragonato ai risultati di analoghe indagini effettuate in Italia. Rispetto al 1999, risultano diminuiti tanto i valori di media e mediana quanto i valori minimo e massimo, e le differenze in difetto fra le concentrazioni del 2007 e quelle del 1999 (Fig. 12) sono

risultate statisticamente significative. Ciò può essere riferito senza dubbio al diverso periodo di campionamento, in quanto nel 1999 questo venne effettuato al termine del periodo secco estivo. Sebbene le aree di studio siano soggette a frequenti precipitazioni di carattere temporalesco anche in estate, è intuitivo pensare che il sollevamento di polveri in atmosfera sia più accentuato che non in inverno, quando i fenomeni di nebbia e le protratte precipitazioni riducono considerevolmente il carico delle particelle più pesanti.

Nel complesso, i valori medi calcolati per tutte le aree ricadono tutti nella fascia di massima naturalità (Tab. 14), ad indicare una contaminazione, presumibilmente di origine terrigena, estremamente contenuta.

Si ricorda che i dati di Tab. 3. relativi al 1999 sono stati calcolati escludendo dal computo i valori relativi alle stazioni dell'area D, esclusa dall'indagine del 2007. Per questo motivo i dati di Tab. 3 differiscono da quanto pubblicato in Tretiach & Baruffo (2001: 25).

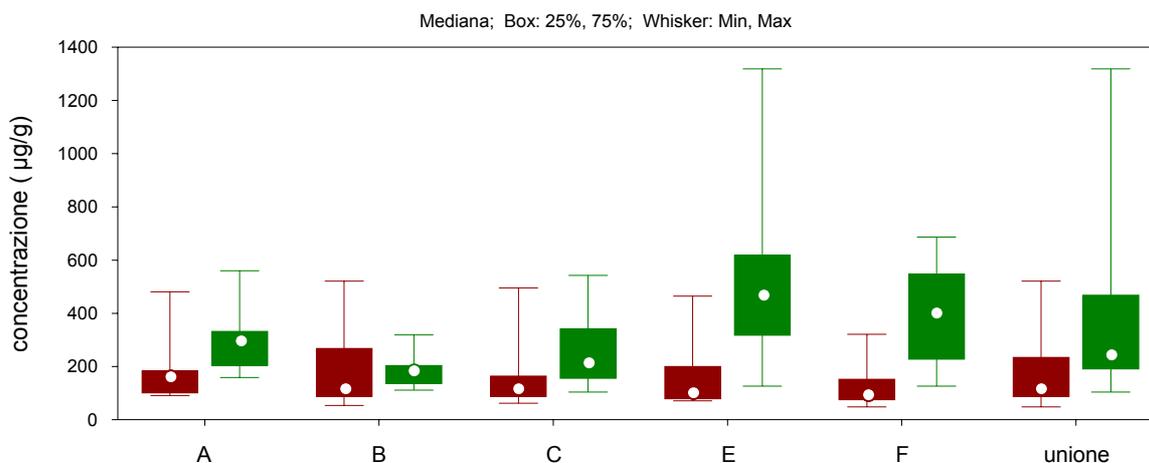


Fig. 12. Boxplot relativi alle concentrazioni di alluminio misurate nel 2007 (■) e nel 1999 (■) nelle cinque aree di studio considerate singolarmente (A, B, C, E, F) e complessivamente (unione).

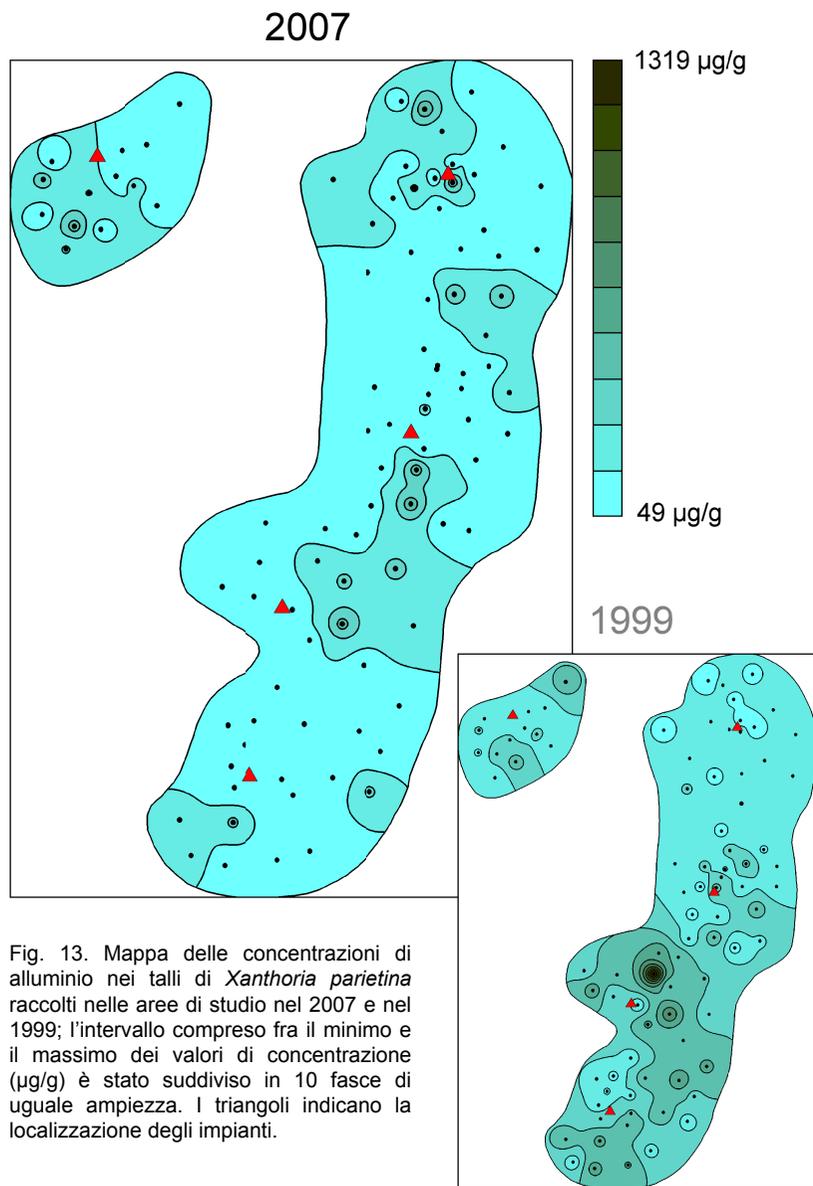


Fig. 13. Mappa delle concentrazioni di alluminio nei talli di *Xanthoria parietina* raccolti nelle aree di studio nel 2007 e nel 1999; l'intervallo compreso fra il minimo e il massimo dei valori di concentrazione (µg/g) è stato suddiviso in 10 fasce di uguale ampiezza. I triangoli indicano la localizzazione degli impianti.

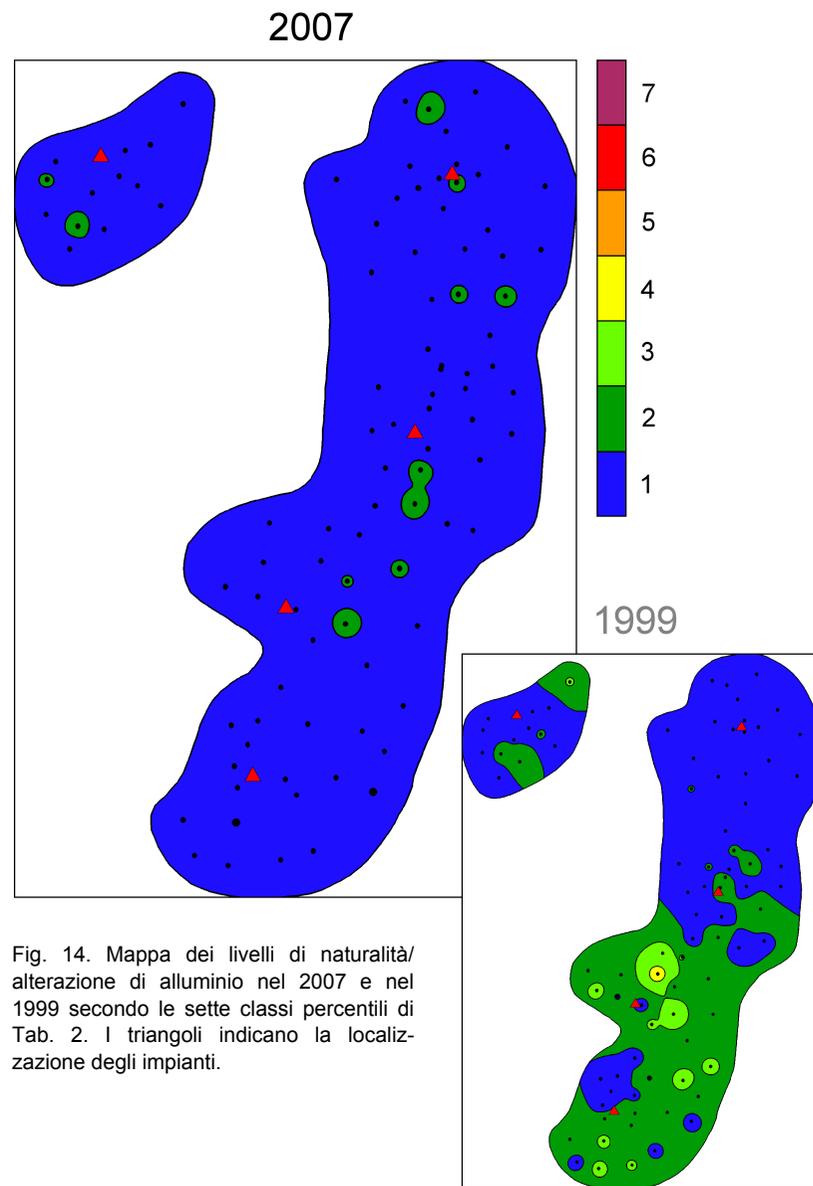


Fig. 14. Mappa dei livelli di naturalità/alterazione di alluminio nel 2007 e nel 1999 secondo le sette classi percentili di Tab. 2. I triangoli indicano la localizzazione degli impianti.

Ca (Calcio) – Elemento molto frequente nella crosta terrestre, è necessario per il metabolismo degli organismi in quanto svolge numerose importanti funzioni a livello cellulare. Nei licheni è presente prevalentemente nella porzione extracellulare, a livello di pareti cellulari (vedi ad esempio Tretiach *et al.* 1999), dove si può legare direttamente ai residui acidi o formare cristalli di ossalato di calcio, se questo acido viene secreto dal lichene (Modenesi 1993). Il rilascio del calcio da parte dei processi industriali non costituisce generalmente un problema ambientale. In questo studio è stato indagato in quanto esso è estremamente abbondante nelle rocce carbonatiche utilizzate come materia prima nei cementifici e nelle fornaci di calce.

Nell'insieme delle cinque aree di studio la concentrazione media del Ca è di 1237 ± 640 $\mu\text{g/g}$, il valore minimo di 367 $\mu\text{g/g}$ e il valore massimo di 5220 $\mu\text{g/g}$ (Tab. 3). Non sono disponibili per l'Italia altri dati sul contenuto di questo elemento in *X. parietina*, tuttavia è da rilevare che in tutte le cinque aree non sono mai stati messi in evidenza

dei pattern distributivi che potessero essere associati all'emissione di polveri contenenti questo elemento. Ciò è tanto più significativo se si pensa che alcuni degli impianti al centro di questa indagine trasformano materiale calcareo. Come osservato nel 1999, ciò è forse dovuto alle elevate precipitazioni della zona, ma senza dubbio anche alla scarsa emissione di polveri in atmosfera. Rispetto al 1999, la situazione è risultata stazionaria, con una leggera ma statisticamente significativa flessione tanto dei valori di media e mediana, che del minimo (Fig. 15). A causa del leggero incremento del valore massimo, e della diminuzione del minimo, è anche aumentato l'intervallo. Al contrario di altri licheni, *X. parietina* non mostra una tendenza ad accumulare il Ca negli spazi extracellulari sotto forma di ossalato di Ca: il contenuto di Ca in questo lichene è in primo luogo legato all'accumulo sulla sua superficie esterna e negli spazi interfali di particelle minerali. Anche in questo caso, si può ritenere che la flessione dei valori osservati nel 2007 sia legata al periodo di campionamento e quindi al minore apporto di polveri.

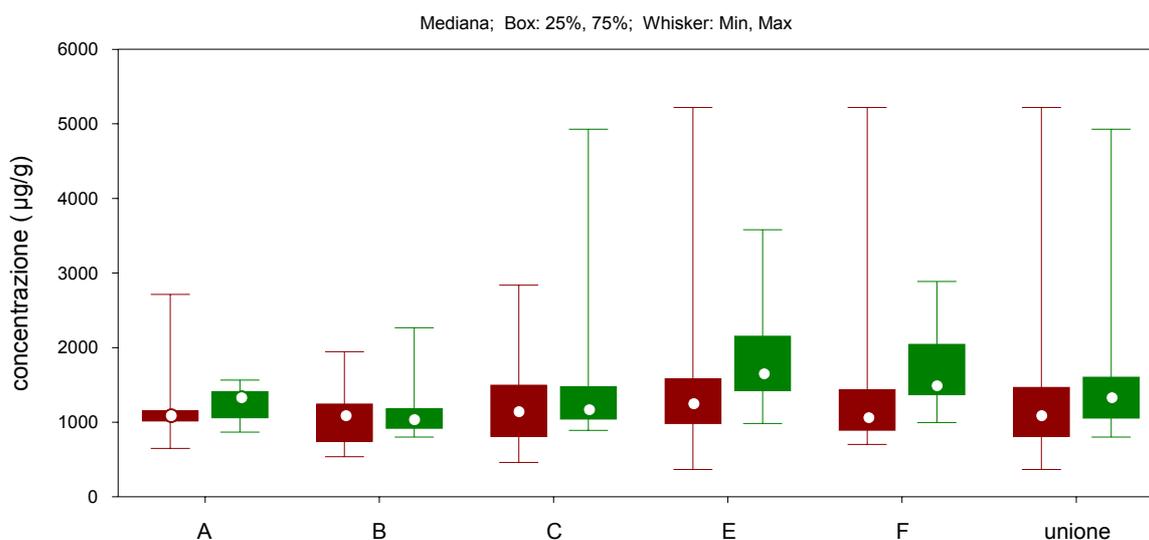


Fig. 15. Boxplot relativi alle concentrazioni di calcio misurate nel 2007 (■) e nel 1999 (■) nelle cinque aree di studio considerate singolarmente (A, B, C, E, F) e complessivamente (unione).

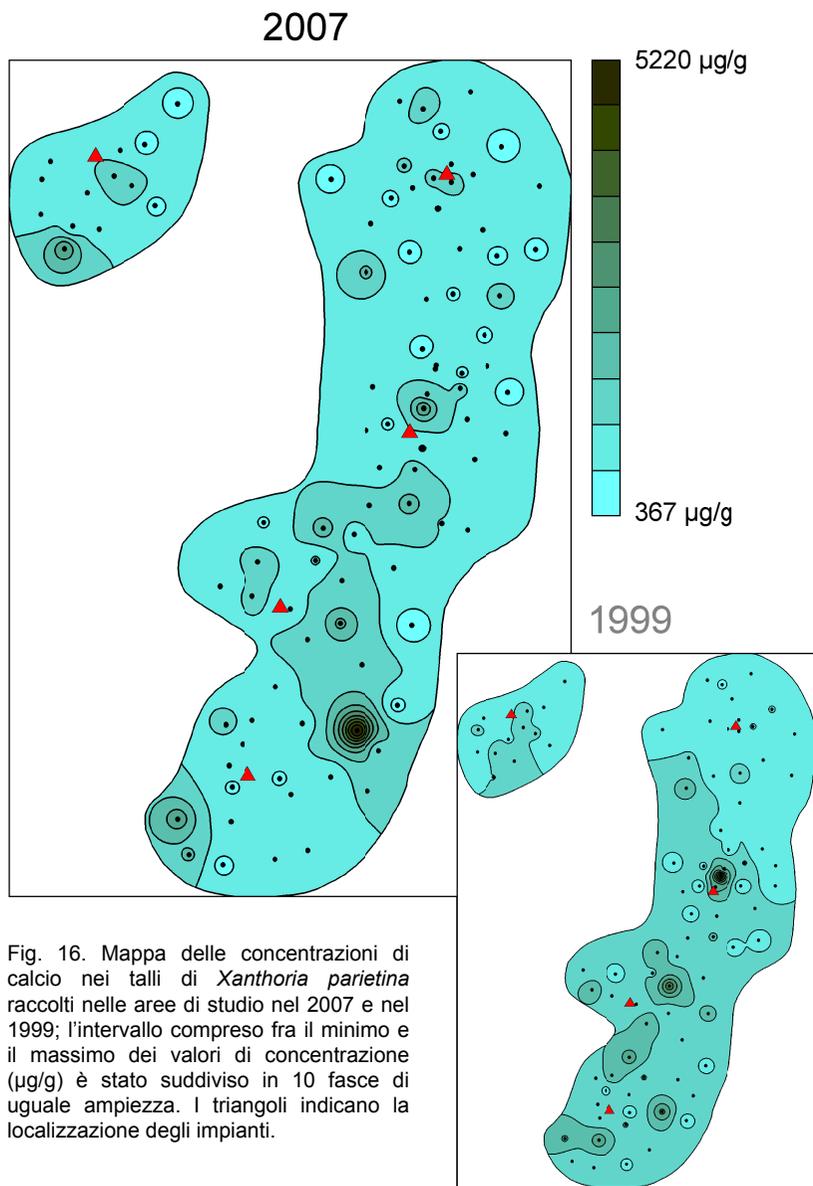


Fig. 16. Mappa delle concentrazioni di calcio nei talli di *Xanthoria parietina* raccolti nelle aree di studio nel 2007 e nel 1999; l'intervallo compreso fra il minimo e il massimo dei valori di concentrazione (µg/g) è stato suddiviso in 10 fasce di uguale ampiezza. I triangoli indicano la localizzazione degli impianti.

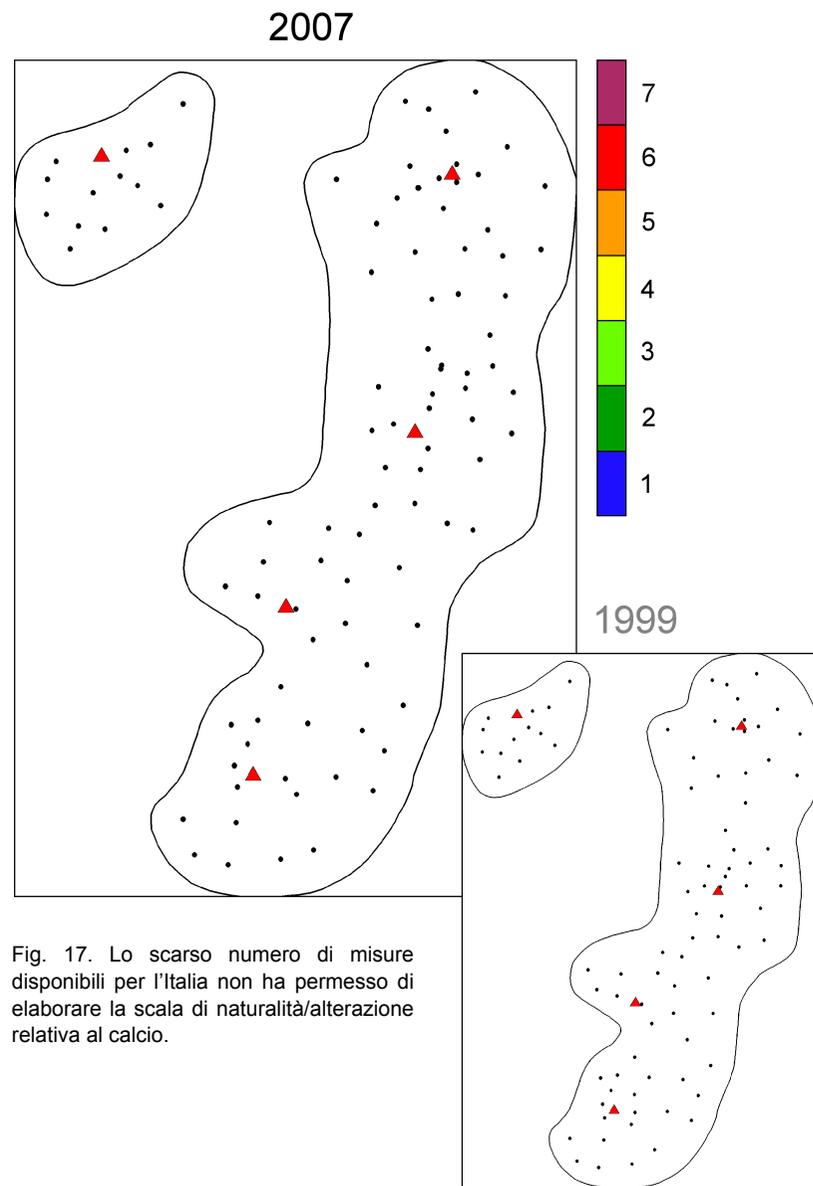


Fig. 17. Lo scarso numero di misure disponibili per l'Italia non ha permesso di elaborare la scala di naturalità/alterazione relativa al calcio.

Cd (Cadmio) – Elemento relativamente raro (0,5 µg/g nella crosta terrestre), che non si ritrova mai allo stato nativo. È un sottoprodotto delle industrie dello zinco e del piombo, che viene diffusamente usato nell'industria meccanica, in quella galvanoplastica (come dietilcadmio), nella produzione di pigmenti, batterie, leghe; deriva inoltre dall'utilizzo di fertilizzanti fosfatici, pesticidi, e combustibili fossili, e dall'incenerimento di rifiuti urbani.

Piante di aree contaminate hanno concentrazioni da 4 a 17 µg/g, quelle di aree non inquinate da 0,1 a 2,4 µg/g (Adriano 1986). Questo elemento è tossico sia per gli animali che per le piante ed ha potere cancerogeno. Nell'uomo viene immagazzinato nel rene e nel fegato, con conseguente perdita di rigidità delle ossa (Lee, 1972). Viene facilmente assorbito dai terreni contaminati dai vegetali, con inibizione della fotosintesi, riduzione della biomassa, e scompensi a livello metabolico.

Il valore di background del Cd riscontrato nei licheni in Italia è di 0,08 µg/g. Nell'insieme delle cinque aree di studio nel

2007 la concentrazione media del Cd è di $0,23 \pm 0,19$ µg/g (più di tre volte il valore di background), il minimo di 0,03 µg/g e il massimo (registrato in una stazione collocata all'interno della zona industriale del Cosa) è più di un ordine di grandezza superiore al background (Tab. 3). Altri valori relativamente elevati sono stati riscontrati in alcune stazioni delle aree B, E ed F. Benché i valori più elevati delle cinque aree di indagine siano inferiori ai valori massimi assoluti registrati a livello nazionale (9,04 µg/g), la contaminazione da Cd risulta localmente problematica, ma in regresso rispetto al 1999. Si osserva infatti una consistente diminuzione tanto dei valori di media e di mediana (rispettivamente, -59% e -57%), che del valore massimo (Fig. 18). Va sottolineato che i pattern distributivi delle due campagne sono largamente congruenti, in quanto le stazioni 2007 in cui sono stati riscontrati valori anomali di Cd sono le stesse del 1999. L'abbassamento statisticamente significativo dei valori fa sì che le aree di studio ricadano nelle classi di naturalità alta (A, C, E-F) o molto alta (B) (Tab. 14).

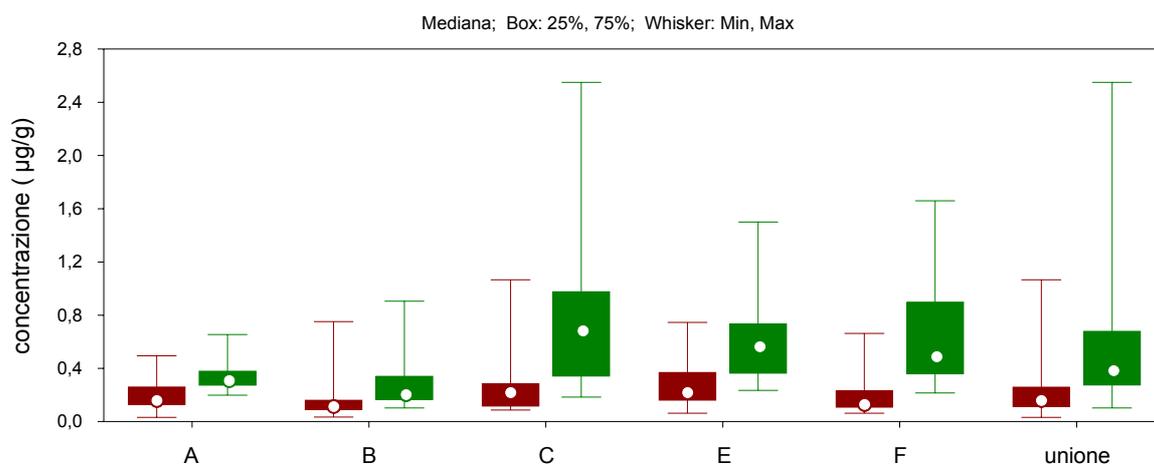


Fig. 18. Boxplot relativi alle concentrazioni di cadmio misurate nel 2007 (■) e nel 1999 (■) nelle cinque aree di studio considerate singolarmente (A, B, C, E, F) e complessivamente (unione).

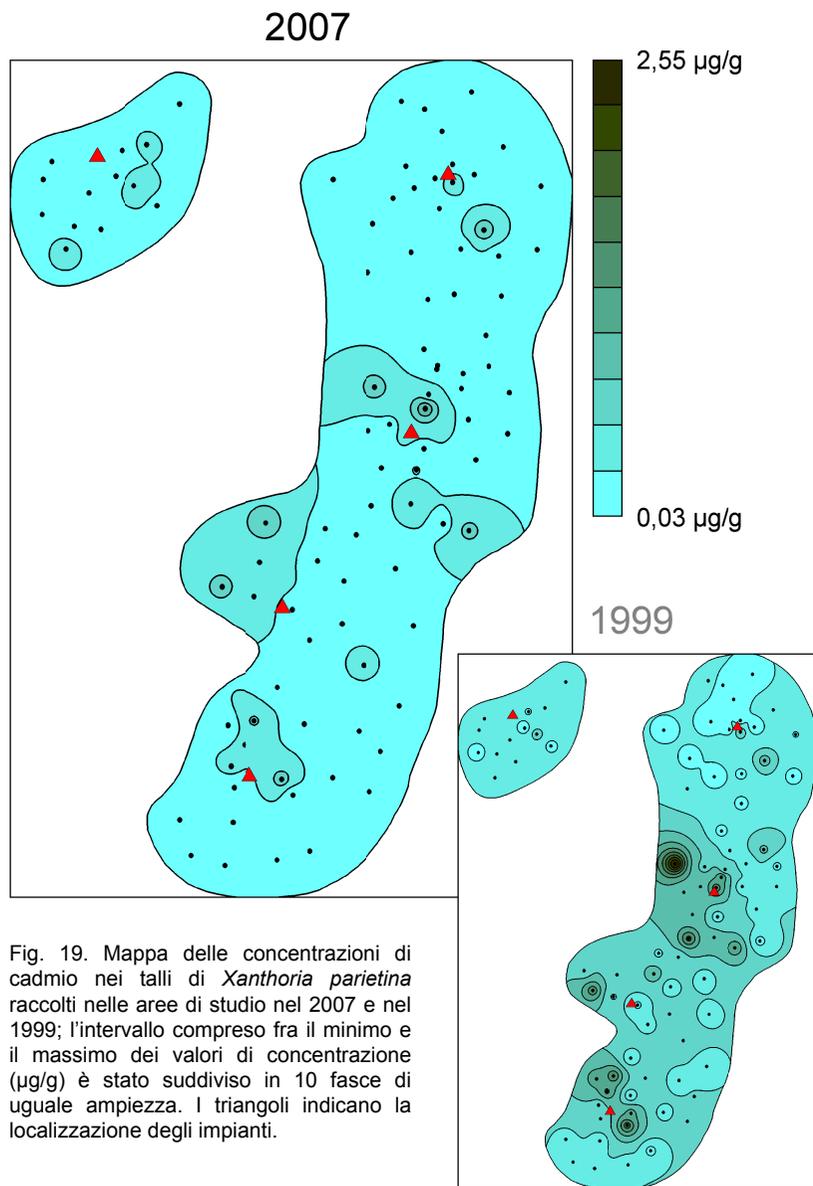


Fig. 19. Mappa delle concentrazioni di cadmio nei talli di *Xanthoria parietina* raccolti nelle aree di studio nel 2007 e nel 1999; l'intervallo compreso fra il minimo e il massimo dei valori di concentrazione ($\mu\text{g/g}$) è stato suddiviso in 10 fasce di uguale ampiezza. I triangoli indicano la localizzazione degli impianti.

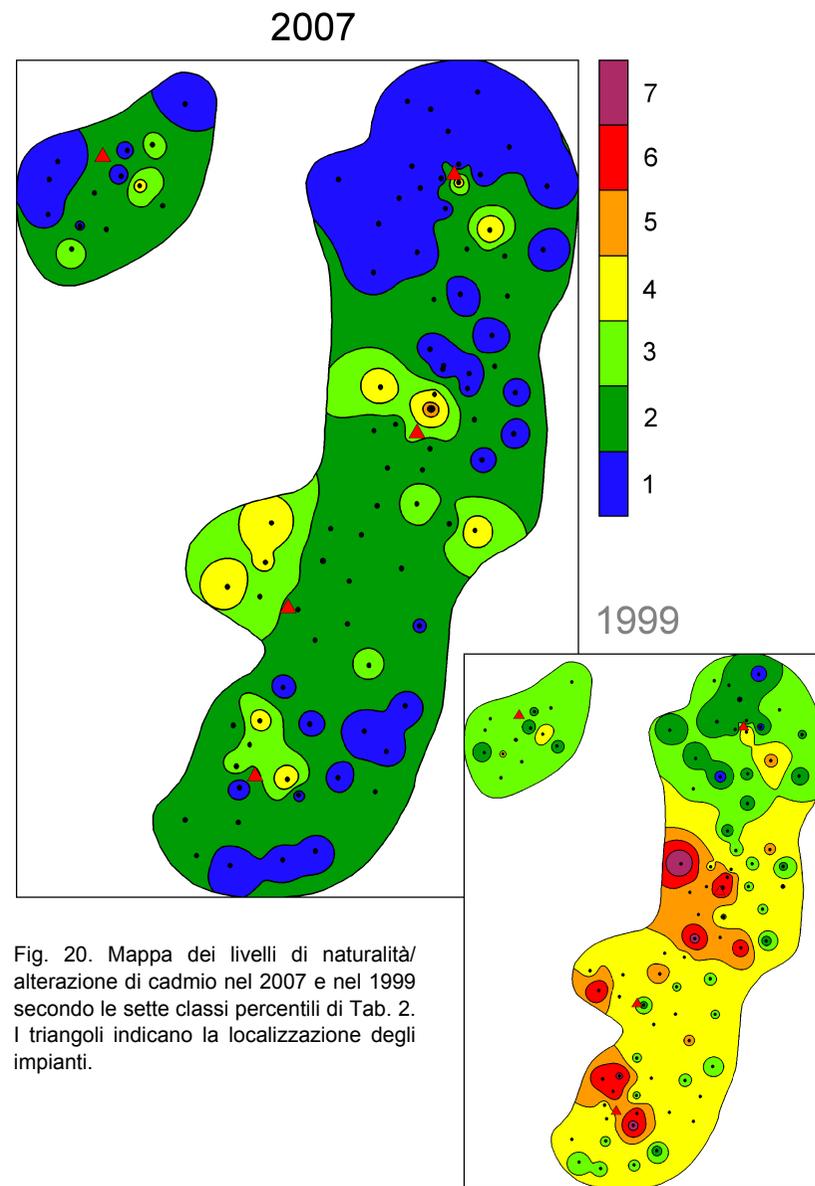


Fig. 20. Mappa dei livelli di naturalità/alterazione di cadmio nel 2007 e nel 1999 secondo le sette classi percentili di Tab. 2. I triangoli indicano la localizzazione degli impianti.

Cr (Cromo) – Presente nella crosta terrestre in misura di 80-200 µg/g, si trova comunemente nello stato di ossidazione III. È molto usato in metallurgia, per incrementare la resistenza alla corrosione e conferire una superficie lucida agli oggetti (cromatura), come colorante nella produzione di vernici, nelle concerie, cartiere, tintorie industriali.

Il cromo è un elemento essenziale in tracce. Esso si trova in diversi stati di ossidazione: la forma metallica e il cromo trivalente (cromo III) non sono considerati normalmente pericolosi, mentre il cromo esavalente (cromo VI) è tossico per inalazione o ingestione, e molti suoi composti risultano irritanti per i tessuti epidermici. Il cromo VI è un riconosciuto agente carcinogeno per l'apparato respiratorio umano.

Per l'ampio uso fatto anche nel recente passato, composti a base di cromo sono molto frequenti nel suolo e nelle acque di falda presso siti industriali abbandonati.

Poiché i vegetali non sono particolarmente suscettibili a questo elemento, alcune specie vegetali sono utilizzate in interventi di fitorimedio dei siti.

Il valore di background stimato in Italia nei talli lichenici è di c. 0,98 µg/g. Nell'insieme delle cinque aree di studio nel 2007 la concentrazione media del Cr ha un valore (sovrastimato, in quanto in diverse stazioni la concentrazione di questo metallo era inferiore al limite di rilevabilità strumentale) di $1,73 \pm 1,32$ µg/g, un valore minimo (anch'esso ovviamente sovrastimato) di 0,40 µg/g, più basso quindi del valore di background, e un valore massimo di 8,45 µg/g, riscontrato nella stazione n. 6, nell'area A (Tab. 3). I valori di concentrazione si sono significativamente abbassati rispetto al 1999, e si osserva una diminuzione tanto nel valore di media che di mediana, di poco superiore al 50%, e una diminuzione dei valori minimo e massimo (Fig. 21). I valori medi delle aree ricadono nelle fasce di naturalità alta (aree A, C, E ed F), o molto alta (area B) (Tab. 14).

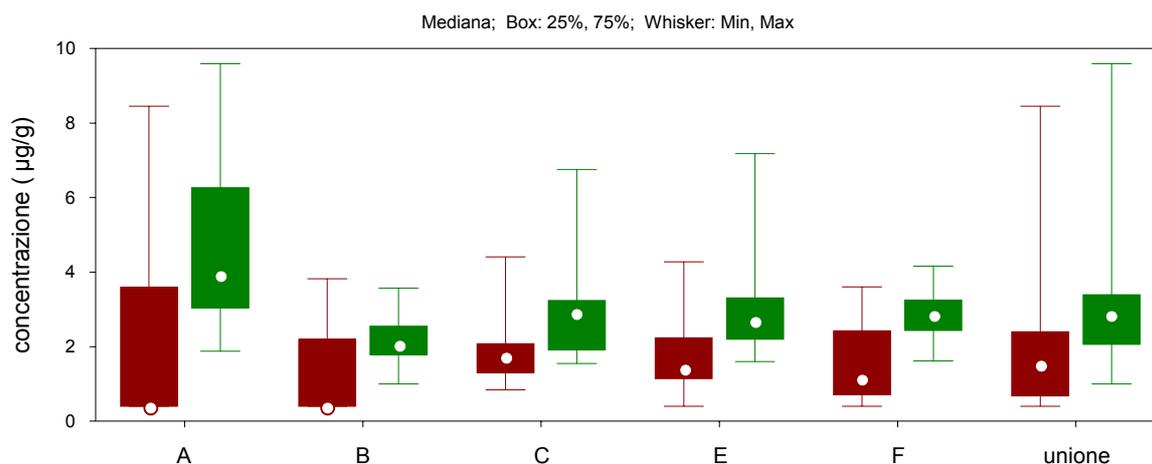


Fig. 21. Boxplot relativi alle concentrazioni di cromo misurate nel 2007 (■) e nel 1999 (■) nelle cinque aree di studio considerate singolarmente (A, B, C, E, F) e complessivamente (unione).

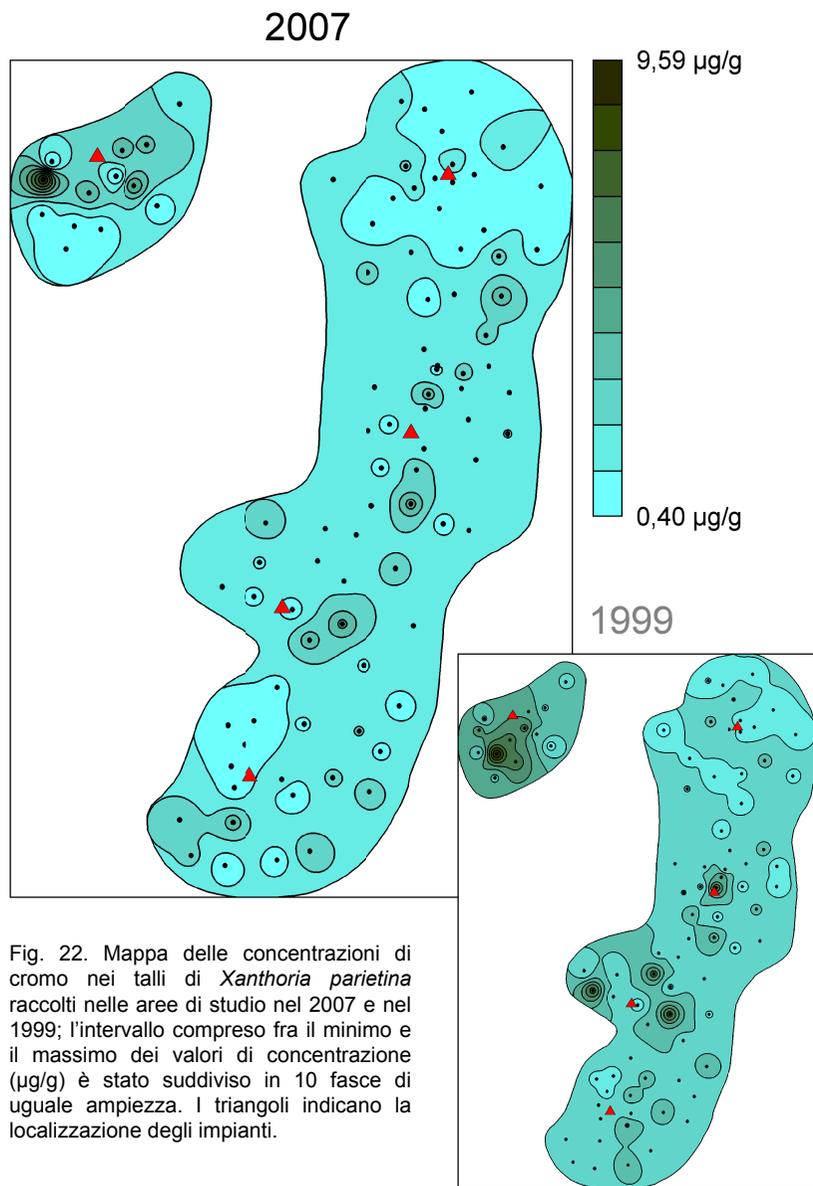


Fig. 22. Mappa delle concentrazioni di cromo nei talli di *Xanthoria parietina* raccolti nelle aree di studio nel 2007 e nel 1999; l'intervallo compreso fra il minimo e il massimo dei valori di concentrazione ($\mu\text{g/g}$) è stato suddiviso in 10 fasce di uguale ampiezza. I triangoli indicano la localizzazione degli impianti.

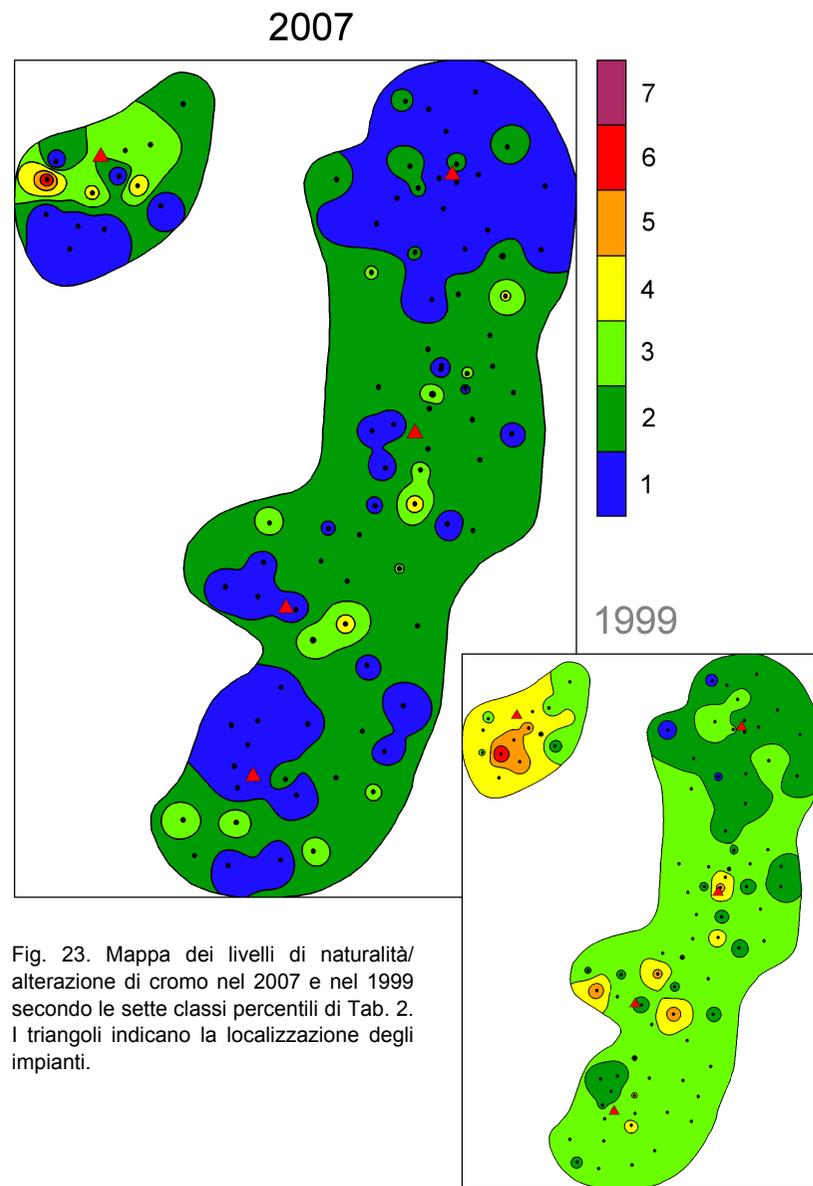


Fig. 23. Mappa dei livelli di naturalità/alterazione di cromo nel 2007 e nel 1999 secondo le sette classi percentili di Tab. 2. I triangoli indicano la localizzazione degli impianti.

Cu (Rame) – Elemento relativamente scarso nella litosfera (0,01%), si rinviene in giacimenti relativamente ricchi. Si impiega per produrre leghe (ottone, bronzo), pitture, lastre fotografiche, additivi alimentari usati nell'allevamento dei maiali e soprattutto nei pesticidi e anticrittogamici; gli impieghi più importanti a livello industriale sono in elettrotecnica e termotecnica (scambiatori di calore). Fonti secondarie sono l'uso di combustibili fossili e l'incenerimento di rifiuti.

Nei vegetali le normali concentrazioni variano da 4 a 20 $\mu\text{g/g}$ (Floccia *et al.*, 1985), e questa quantità risulta indispensabile per la sintesi della clorofilla; al di sopra di questi valori il rame diventa però tossico. In rame tende ad accumularsi nei suoli agricoli a causa dei continui trattamenti anticrittogamici; viene così compromesso il metabolismo dell'azoto dei microrganismi azotofissatori del suolo, e l'assorbimento radicale del K nelle piante. È un micronutriente essenziale per animali e uomo, per i quali è scarsamente tossico (Floccia *et al.*, 1985).

Il valore di background del rame riscontrato nei talli lichenici nel 2007 è di

4,40 $\mu\text{g/g}$. Nell'insieme delle cinque aree di studio il valore medio del Cu è di $11,54 \pm 8,69$ $\mu\text{g/g}$, il valore minimo di 4,62 $\mu\text{g/g}$, corrispondente al valore di background, e il valore massimo di 61,90 $\mu\text{g/g}$, riscontrato nella stazione n. 82 (aree E-F) (Tab. 3). La contaminazione del territorio risulta generalmente ridotta nelle aree B e C, per aumentare di intensità nelle aree E ed F, dove la contaminazione è localmente intensa, mentre nell'area A è limitata al settore sud-occidentale, in prossimità dell'area industriale di Maniago. È possibile ipotizzare origini molto diverse per questa situazione: da un lato, l'impiego massiccio di anticrittogamici in agricoltura, particolarmente nelle aree a forte vocazione vivaistica (area E ed F), dall'altro, alcune attività produttive legate alla lavorazione del rame (area A). Rispetto al 1999, si osserva un aumento statisticamente significativo delle concentrazioni, con media e mediana incrementate del 20,5% e 42%, (Fig. 24). Il valore medio misurato nel 2007 nelle singole aree di indagine (Tab. 14), indica un peggioramento della situazione rispetto al 1999.

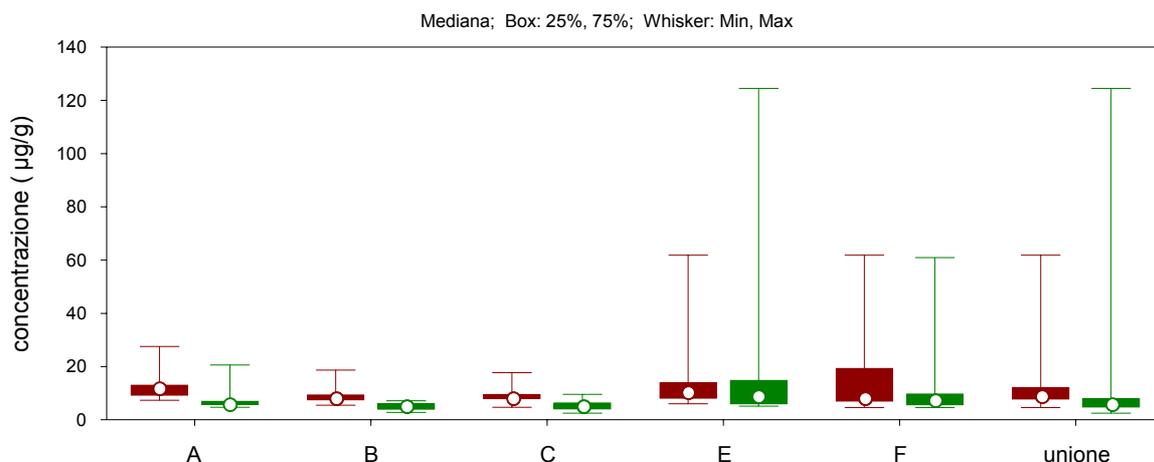


Fig. 24. Boxplot relativi alle concentrazioni di rame misurate nel 2007 (■) e nel 1999 (■) nelle cinque aree di studio considerate singolarmente (A, B, C, E, F) e complessivamente (unione).

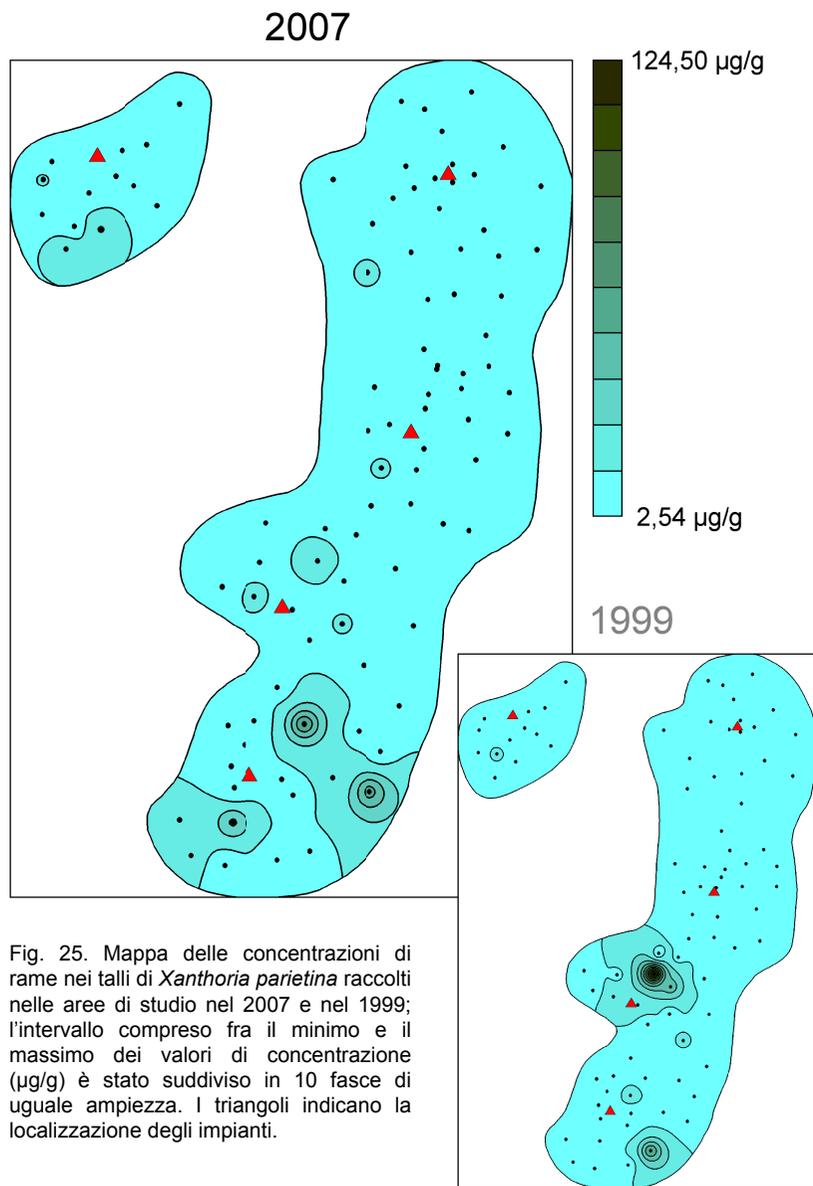


Fig. 25. Mappa delle concentrazioni di rame nei talli di *Xanthoria parietina* raccolti nelle aree di studio nel 2007 e nel 1999; l'intervallo compreso fra il minimo e il massimo dei valori di concentrazione ($\mu\text{g/g}$) è stato suddiviso in 10 fasce di uguale ampiezza. I triangoli indicano la localizzazione degli impianti.

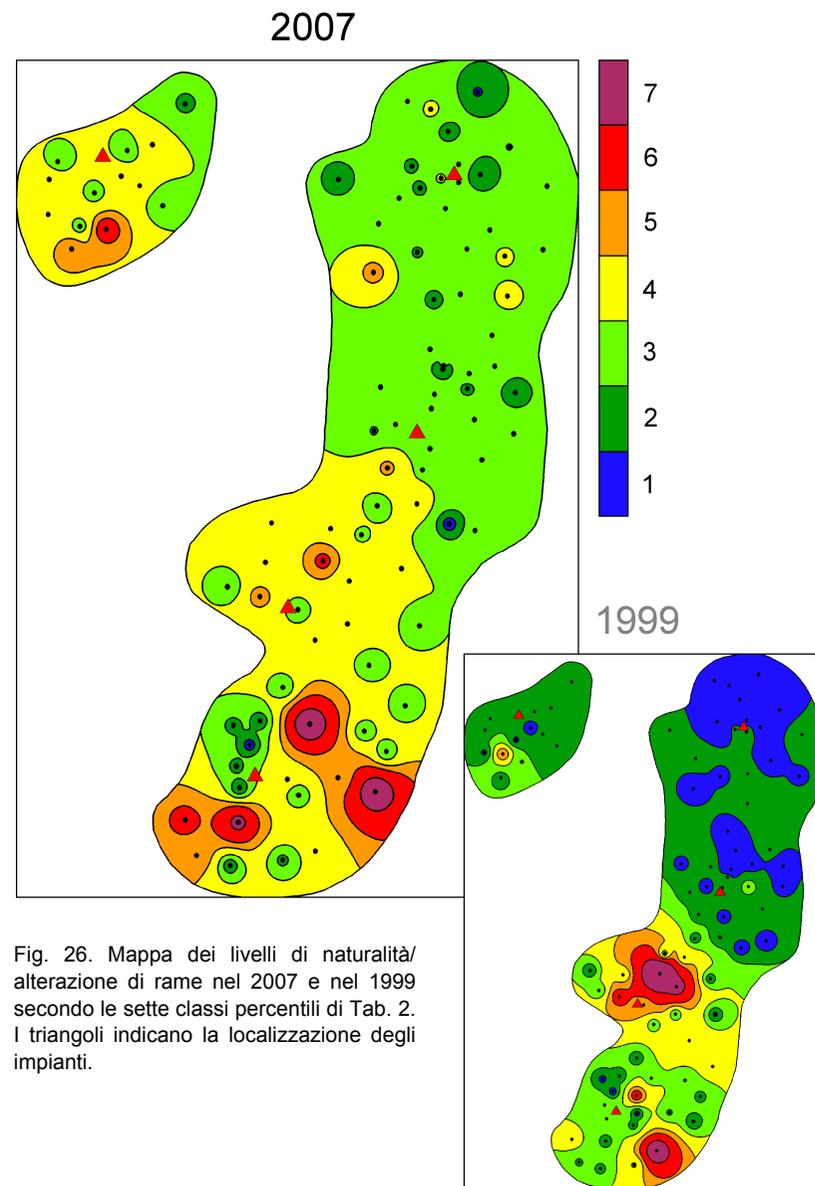


Fig. 26. Mappa dei livelli di naturalità/alterazione di rame nel 2007 e nel 1999 secondo le sette classi percentili di Tab. 2. I triangoli indicano la localizzazione degli impianti.

Fe (Ferro) – È il quarto elemento per abbondanza nella crosta terrestre ed infatti, come l'alluminio, ha prevalentemente origine litogena. È presente nei composti umici in forma colloidale, ed è il più abbondante e meglio conosciuto nei sistemi biologici. Fonti secondarie sono gli scarichi delle miniere che in presenza di ossigeno danno precipitati di idrossido ferrico visibili come depositi giallastri, e le industrie metallurgiche e petrolifere (Floccia *et al.*, 1985). Il ferro è un elemento essenziale per la vita e gli organismi, in quanto è coinvolto in numerose funzioni essenziali, dall'assicurare il trasporto dell'ossigeno quando è legato al gruppo eme dell'emoglobina, ai processi di trasferimento di elettroni, in quanto fa parte dei centri redox di molte proteine. Il ferro in eccesso è comunque tossico per gli animali, in quanto può reagire con perossidi producendo radicali liberi. Nei vegetali le quantità richieste sono in genere moderate, e la sua carenza determina in primo luogo una pronunciata clorosi, che dipende spesso da difficoltà di assorbimento a livello radicale per la scarsa solubilità dei composti del ferro.

Il valore di background per il Fe, stimato in Italia nei talli lichenici, è di c. 230 µg/g. Nell'insieme delle cinque aree di studio nel 2007 la media delle concentrazioni è di 336 ± 180 µg/g; il valore minimo è di 114 µg/g, ben inferiore al background; il massimo, pari a 1588 µg/g, è stato riscontrato nella stazione n. 13, in una zona soggetta a sollevamento di polveri (Tab. 3). I valori sono rimasti praticamente immutati rispetto al 1999: media e mediana sono praticamente coincidenti, così come il valore minimo; è aumentato soltanto l'intervallo osservato, a causa dell'incremento del valore massimo. Anche nel 2007 la contaminazione del territorio risulta estremamente ridotta, probabilmente a causa delle intense precipitazioni che abbassano considerevolmente le polveri di origine terrigena sospese. Non sono inoltre evidenziabili gli effetti di alcuna sorgente di origine antropica particolarmente significativa. Il valore medio delle singole aree ricade nella fascia di naturalità molto alta (area F), alta (aree B, C ed E) e media (A) (Tab. 14), e quindi questo metallo non desta alcuna preoccupazione.

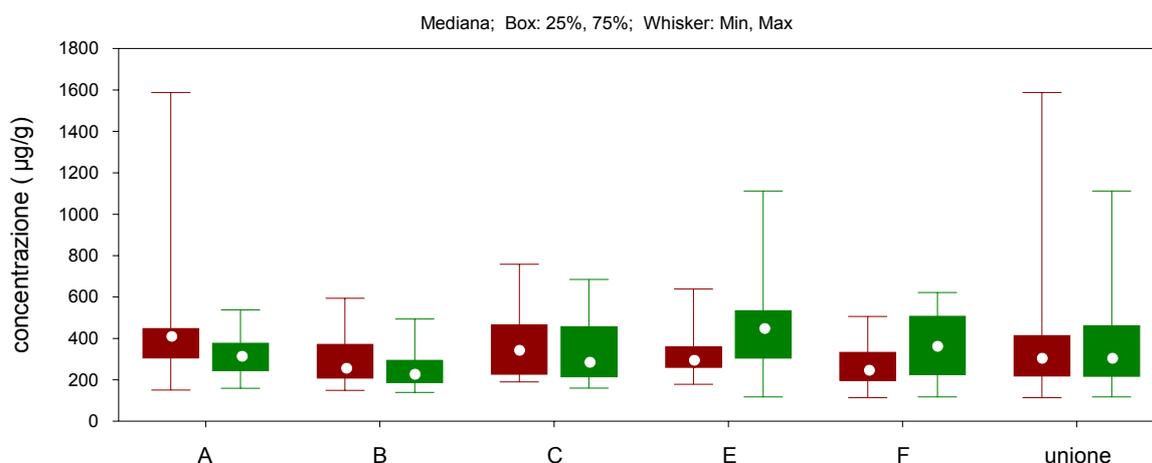


Fig. 27. Boxplot relativi alle concentrazioni di ferro misurate nel 2007 (■) e nel 1999 (■) nelle cinque aree di studio considerate singolarmente (A, B, C, E, F) e complessivamente (unione).

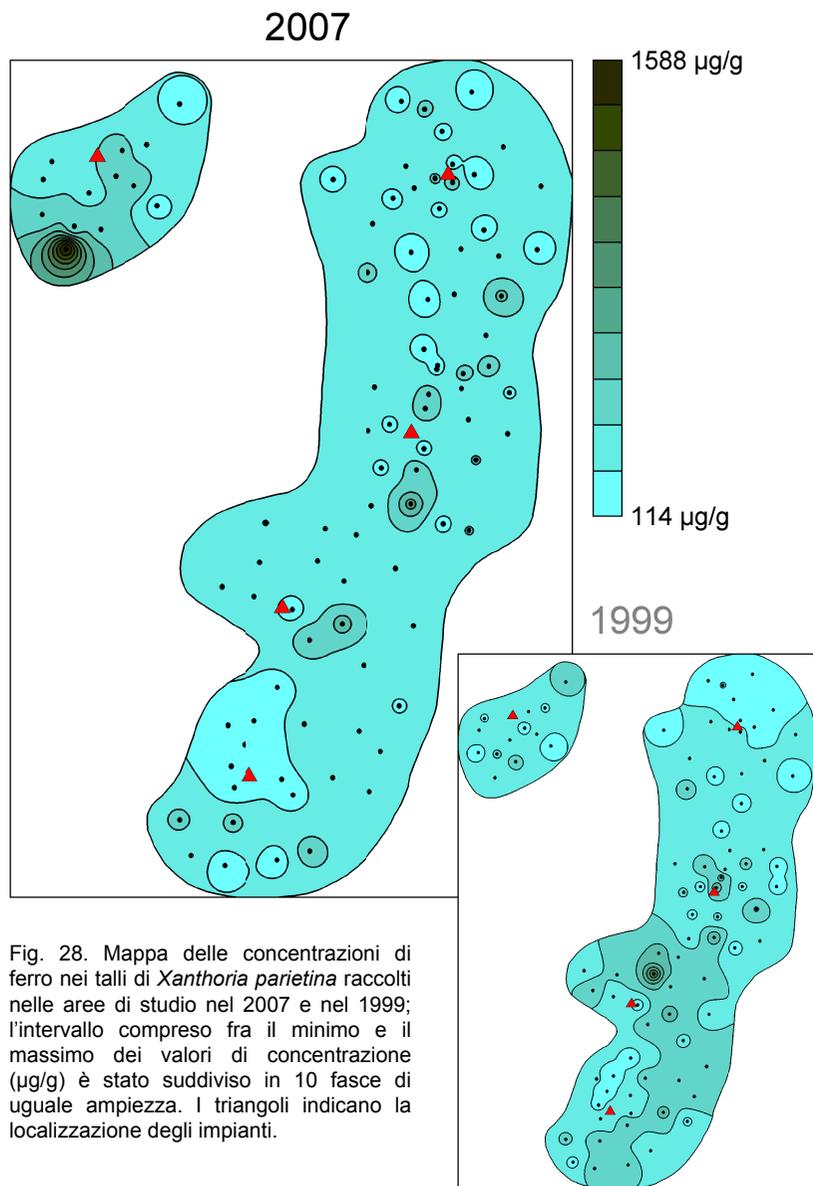


Fig. 28. Mappa delle concentrazioni di ferro nei talli di *Xanthoria parietina* raccolti nelle aree di studio nel 2007 e nel 1999; l'intervallo compreso fra il minimo e il massimo dei valori di concentrazione ($\mu\text{g/g}$) è stato suddiviso in 10 fasce di uguale ampiezza. I triangoli indicano la localizzazione degli impianti.

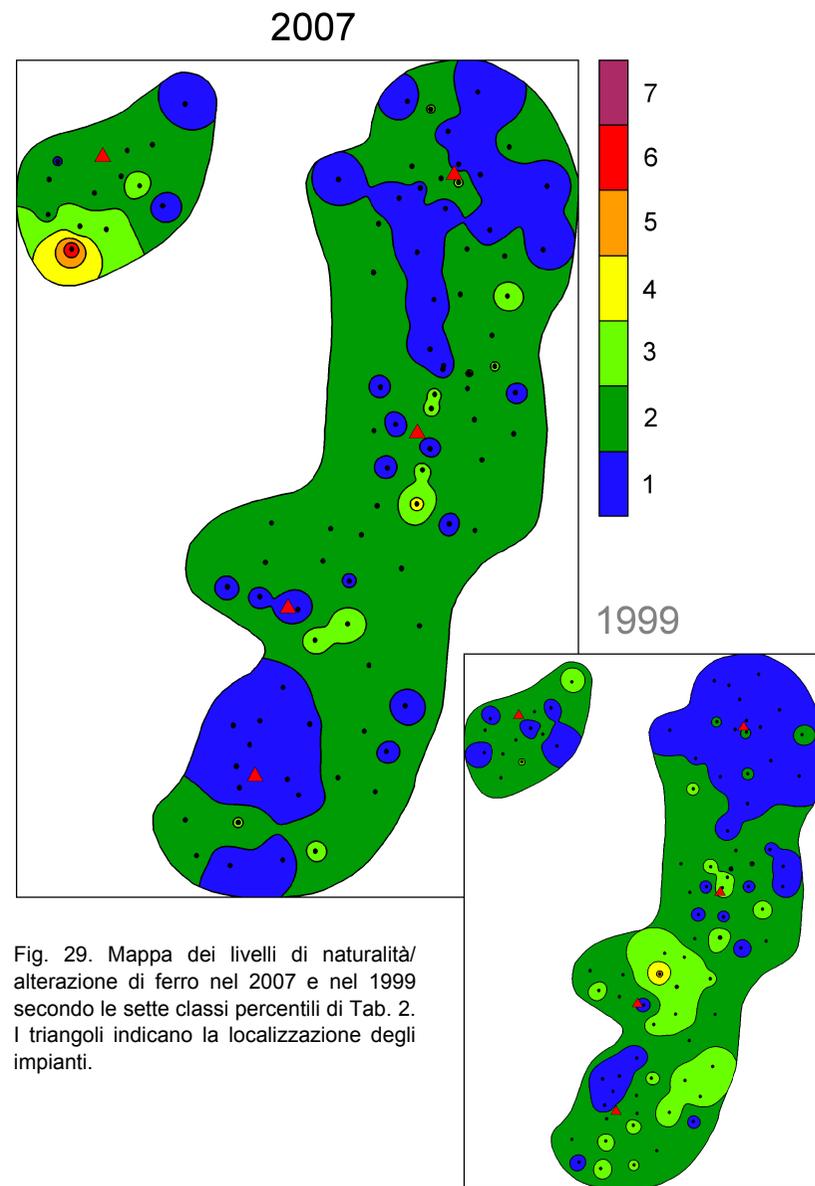


Fig. 29. Mappa dei livelli di naturalità/alterazione di ferro nel 2007 e nel 1999 secondo le sette classi percentili di Tab. 2. I triangoli indicano la localizzazione degli impianti.

Hg (Mercurio) – È uno degli elementi meno abbondanti della crosta terrestre (0,027 µg/g, Floccia *et al.*, 1985), appena il 74° per abbondanza, ma importante per l'alta tossicità e per le modalità di circolazione in natura. Il mercurio ha una spiccata tendenza a passare nell'atmosfera, ritornando in breve tempo sulla superficie terrestre con le piogge. Il mercurio viene utilizzato da industrie chimiche (produzione di cloro e di soda caustica) e petrolchimiche, fonderie, acciaierie, per la fabbricazione di carta e vernici, batterie, e insetticidi e fungicidi (Dall'Aglio, 1988). La sua tossicità è dovuta all'elevata affinità con i gruppi sulfidrilici delle proteine. Il mercurio può subire trasformazioni biologiche con formazione di composti organici particolarmente reattivi; in particolare il contenuto di metilmercurio aumenta progressivamente nelle reti trofiche degli ecosistemi, con effetti fortemente tossici per gli organismi che si trovano in cima alla rete. A elevate concentrazioni il mercurio determina la riduzione dell'attività fotosintetica.

Il valore di background rilevato nei talli lichenici in Italia è di 0,06 µg/g. Nell'insieme

delle cinque aree di studio nel 2007 la concentrazione media del Hg è di $0,128 \pm 0,069$ µg/g, due volte superiore al valore di background nazionale, con un valore minimo di 0,039 µg/g, e un valore massimo di 0,384 µg/g (stazione n. 52) (Tab. 3). Il mercurio, di cui i licheni sono eccellenti biomonitori, mostra una situazione profondamente modificata rispetto al 1999, con un aumento statisticamente significativo dei valori di concentrazione. Infatti sono aumentati i valori di media, mediana, minimo e massimo, e la distribuzione sul territorio, come se fosse intervenuto un nuovo fattore perturbatore. Si deve sottolineare che ad un netto peggioramento della situazione nelle aree C ed E, e a un contenuto peggioramento dell'area F, si contrappone il miglioramento della situazione nell'area B, che nel 1999 era interessata da una contaminazione diffusa in tutto il suo settore sud-occidentale. Il valore medio misurato nel 2007 nelle sin-gole aree di indagine ricade nelle fasce di naturalità alta (aree A, B), media (area F), e naturalità/alterazione basse (aree C, E) (Tab. 14).

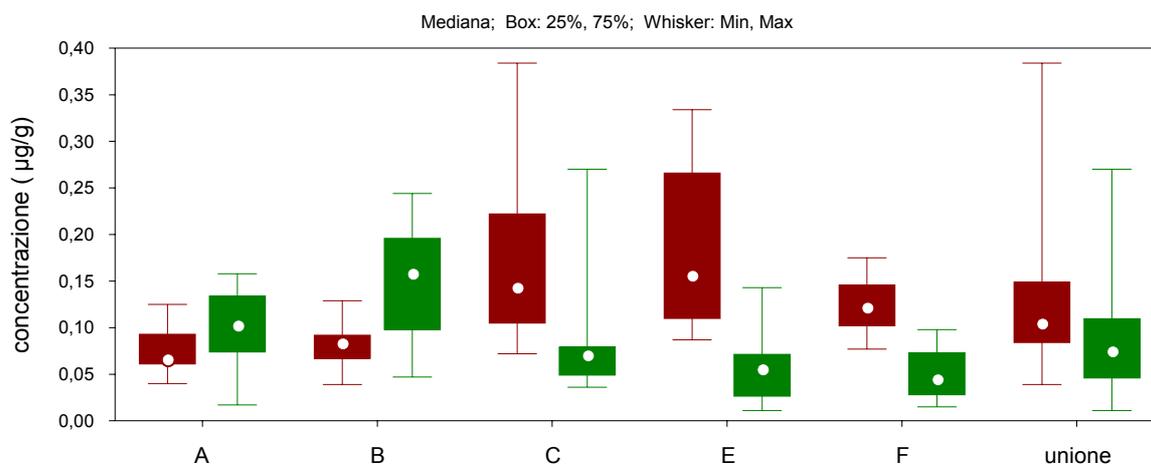


Fig. 30. Boxplot relativi alle concentrazioni di mercurio misurate nel 2007 (■) e nel 1999 (■) nelle cinque aree di studio considerate singolarmente (A, B, C, E, F) e complessivamente (unione).

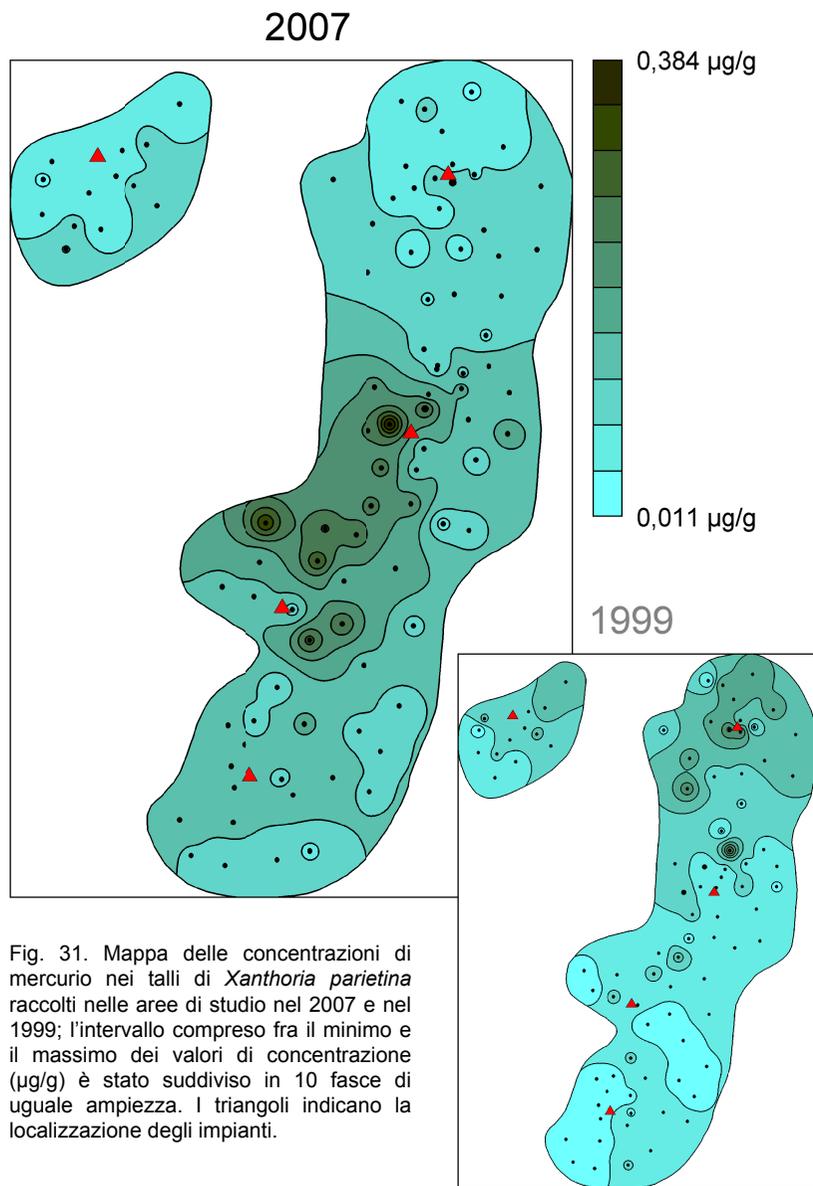


Fig. 31. Mappa delle concentrazioni di mercurio nei talli di *Xanthoria parietina* raccolti nelle aree di studio nel 2007 e nel 1999; l'intervallo compreso fra il minimo e il massimo dei valori di concentrazione ($\mu\text{g/g}$) è stato suddiviso in 10 fasce di uguale ampiezza. I triangoli indicano la localizzazione degli impianti.

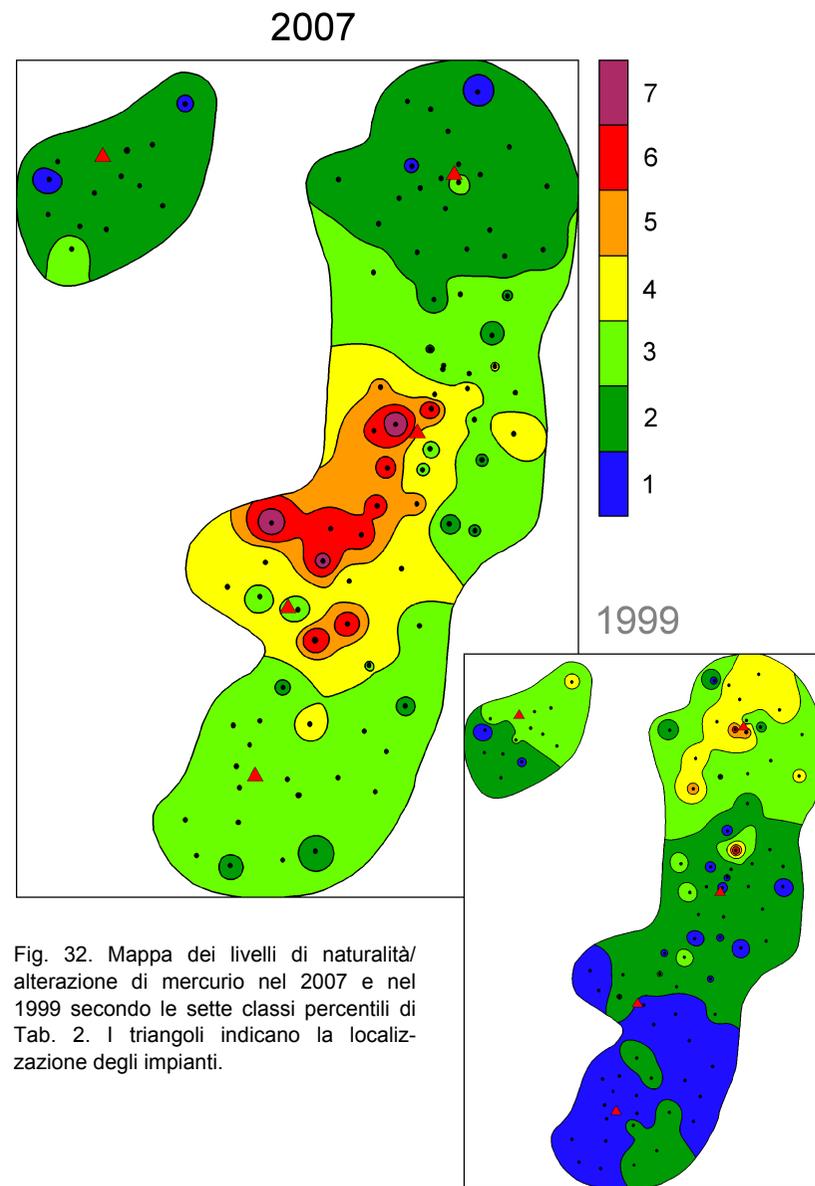


Fig. 32. Mappa dei livelli di naturalità/alterazione di mercurio nel 2007 e nel 1999 secondo le sette classi percentili di Tab. 2. I triangoli indicano la localizzazione degli impianti.

Mn (Manganese) – È uno dei metalli più abbondanti negli organismi viventi. Si impiega nell'industria del ferro e dell'acciaio (nei fumi c'è mediamente il 4% di ossido di manganese) ed è presente anche come additivo nei carburanti (Floccia *et al.*, 1985); altre fonti sono rappresentate dalla combustione di carbone, petrolio e dall'incenerimento di rifiuti. Risulta tossico solo per le piante, quando suoli con pH inferiore a 6 vengono irrigati con acque aventi concentrazioni di manganese di qualche milligrammo/litro. D'altra parte un suo deficit porta a clorosi e ad insufficiente accrescimento fogliare. Il manganese è l'unico elemento presente in minore misura nel lichene rispetto alle foglie di piante superiori (Tuominen & Jaakkola, 1973), tanto che Puckett (1988) ritiene che briofite e licheni non siano dei buoni indicatori per questo elemento. Alcuni autori affermano che il comportamento del manganese può essere descritto in termini della sua suscettibilità ad essere rimosso da altri elementi competitori quali il magnesio. È stato considerato, così come ferro ed

alluminio, soprattutto per valutare l'eventuale contaminazione terrigena nei campioni, e l'eventuale emissione da inceneritori.

Il valore di background rilevato nei talli lichenici in Italia è di c. 12,50 µg/g. Nell'insieme delle cinque aree di studio nel 2007 la concentrazione media del Mn è $20,90 \pm 8,17$ µg/g, il valore minimo (9,67 µg/g) è leggermente più basso quindi del valore di background; il valore massimo, pari a 63,65 µg/g, è stato rilevato nella stazione n. 13, in una zona soggetta a sollevamento di polveri (Tab. 3). La situazione nel complesso non è mutata significativamente rispetto al 1999: tutti i descrittori statistici sono praticamente coincidenti, con l'eccezione del valore massimo, passato da 46,2 a 63,65 µg/g. Anche nel 2007 la contaminazione del territorio risulta molto ridotta, e non sono evidenziabili gli effetti di alcuna sorgente di origine antropica particolarmente significativa.

Il valore medio misurato nel 2007 nelle singole aree di indagine ricade nelle fasce di naturalità alta (aree B, C, E ed F) e media (area A) (Tab. 14).

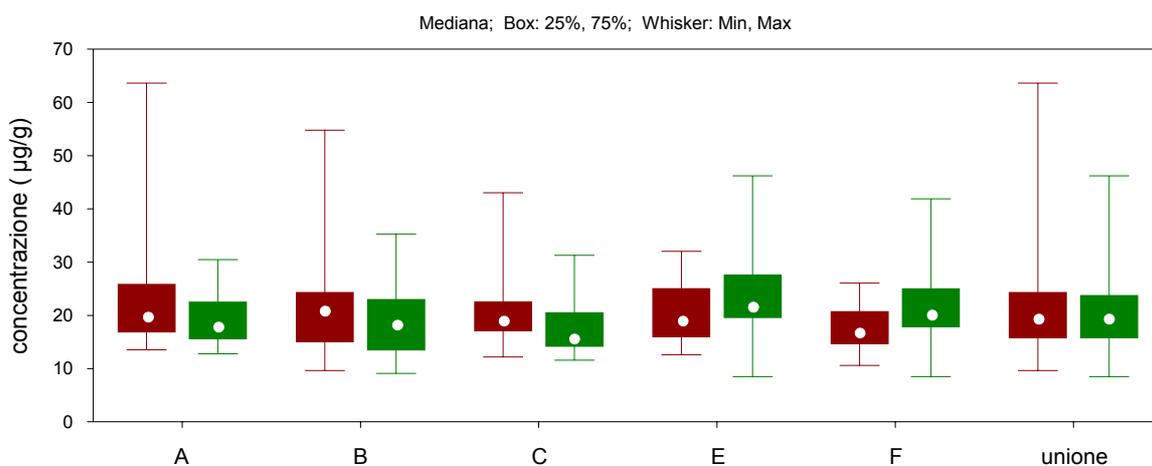


Fig. 33. Boxplot relativi alle concentrazioni di manganese misurate nel 2007 (■) e nel 1999 (■) nelle cinque aree di studio considerate singolarmente (A, B, C, E, F) e complessivamente (unione).

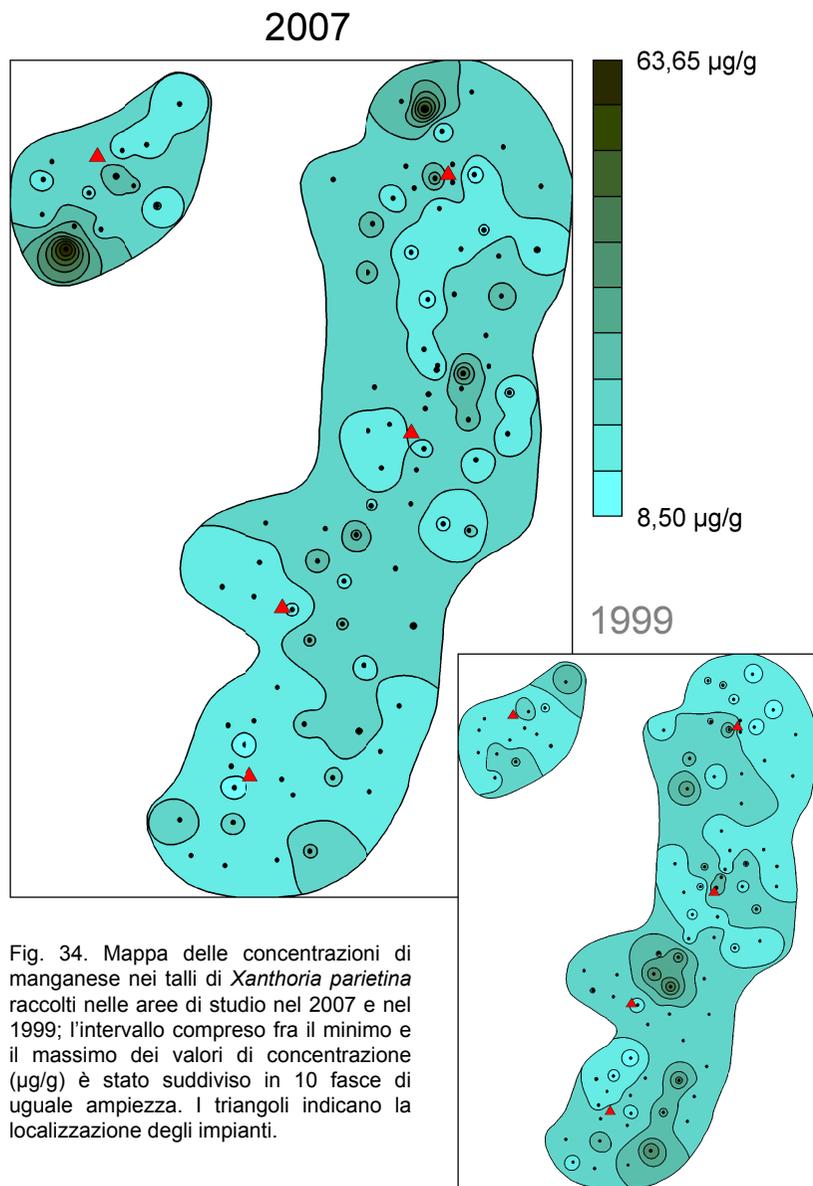


Fig. 34. Mappa delle concentrazioni di manganese nei talli di *Xanthoria parietina* raccolti nelle aree di studio nel 2007 e nel 1999; l'intervallo compreso fra il minimo e il massimo dei valori di concentrazione ($\mu\text{g/g}$) è stato suddiviso in 10 fasce di uguale ampiezza. I triangoli indicano la localizzazione degli impianti.

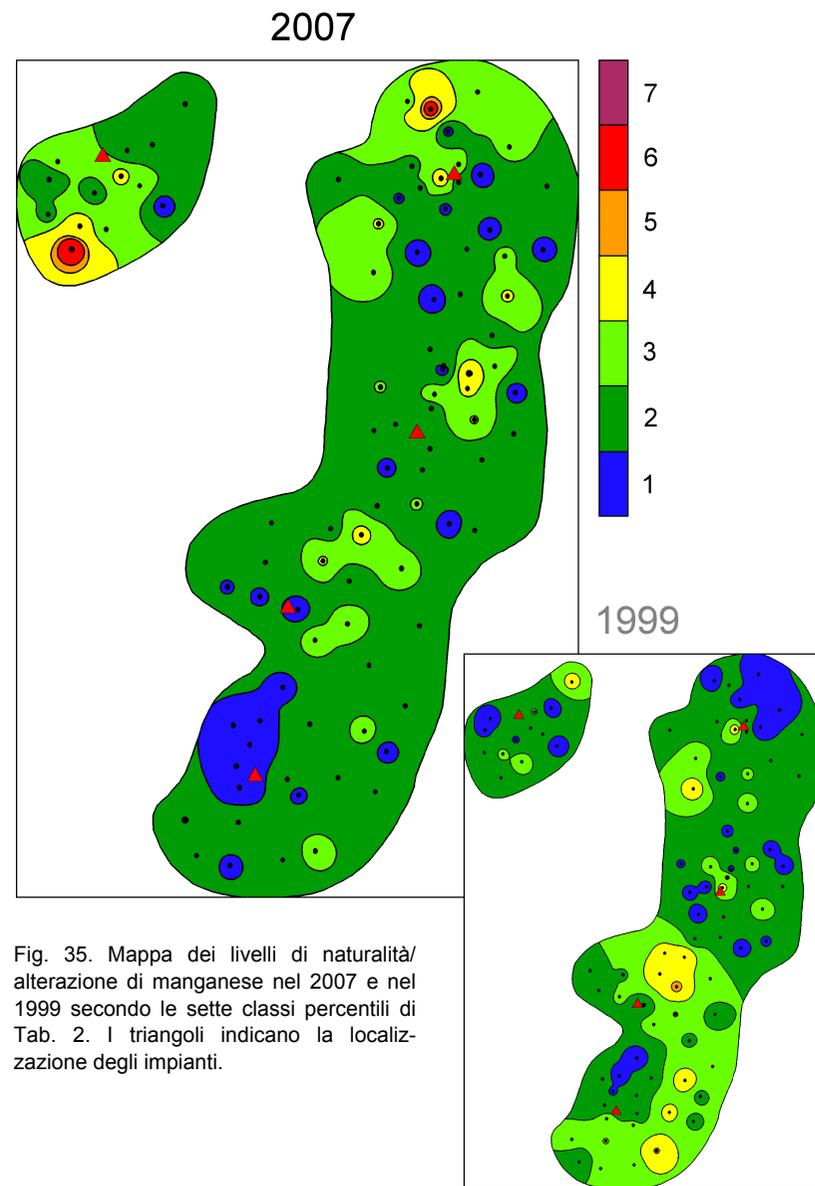


Fig. 35. Mappa dei livelli di naturalità/alterazione di manganese nel 2007 e nel 1999 secondo le sette classi percentili di Tab. 2. I triangoli indicano la localizzazione degli impianti.

Ni (Nichel) – È presente ubiquitariamente negli ecosistemi naturali, con un background di 200 µg/g nella crosta terrestre (Floccia *et al.*, 1985). Le principali fonti secondarie sono la combustione del carbone (contenuto medio: 10 µg/g) e del gasolio (2 µg/g) ed ancora gli inceneritori, le fonderie e le acciaierie (Floccia *et al.*, 1985): la sua presenza nell'atmosfera è aumentata negli ultimi anni proprio a causa dell'incremento dell'uso dei combustibili fossili (vengono emesse oltre 70.000 tonnellate/anno): Generalmente non è tossico per le piante, che possono accumularne quantità elevate, ed è dubbia la sua tossicità per gli animali (tanto che non ci sono limitazioni per la sua presenza nell'acqua), anche se si ritiene una concausa del cancro ai polmoni (fumo delle sigarette). Le concentrazioni nelle piante, in zone non contaminate, vanno da 0,2 a 3,0 µg/g, mentre in zone contaminate sono superiori a 11 µg/g (Adriano, 1986).

Il valore di background rilevato nei talli lichenici in Italia, è di c. 0,50 µg/g. Nell'insieme delle cinque aree di studio nel 2007 la concentrazione media è di 5,94

±11,02 µg/g, con un valore minimo di 1,40 µg/g, quasi tre volte il valore di background, e un valore massimo di un ordine di grandezza e mezzo (74,63 µg/g) che è stato riscontrato nella stazione n. 57 (Tab. 3). Si tratta di un valore così elevato, da potersi considerare aberrante, e quindi escluso dal calcolo del valore medio dell'area C. Rispetto al 1999, i valori sono significativamente aumentati su tutto il territorio, rispettando però l'articolazione nord (meno inquinato) / sud (più inquinato) già osservata nel 1999 (Fig. 36). In particolare, il valore medio risulta quasi raddoppiato (5,94 µg/g contro 3,02 µg/g), mentre la mediana è aumentata in maniera più contenuta (+18%), ad indicare che la compromissione è soprattutto legata ad un numero ridotto di stazioni, concentrate in alcune aree di studio.

Il valore medio misurato nel 2007 nelle singole aree ricade nella fascia di naturalità/alterazione basse (aree B e C), in quella di alterazione media (area A), e in quella di alterazione molto alta (E, F) (Tab. 14). La contaminazione del territorio risulta quindi molto pronunciata.

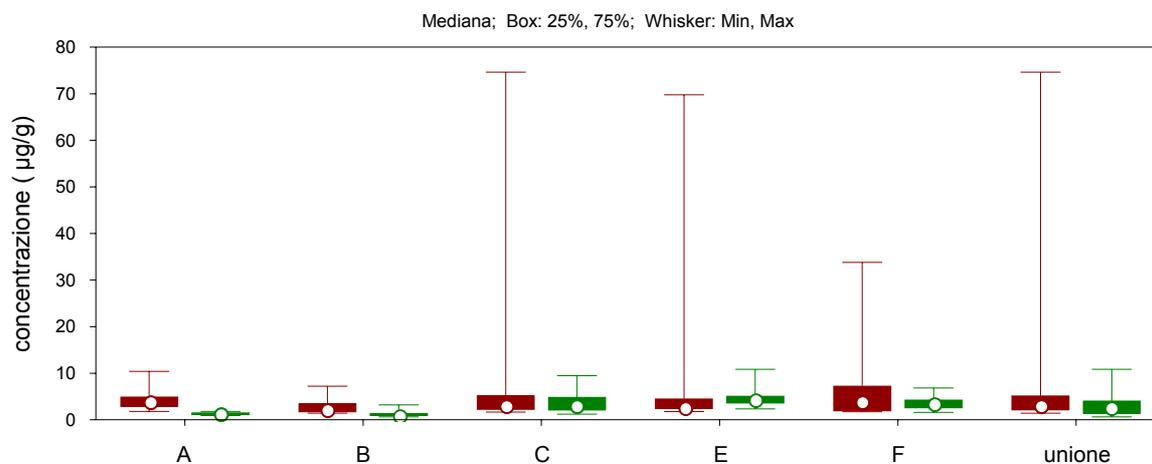


Fig. 36. Boxplot relativi alle concentrazioni di nichel misurate nel 2007 (■) e nel 1999 (■) nelle cinque aree di studio considerate singolarmente (A, B, C, E, F) e complessivamente (unione).

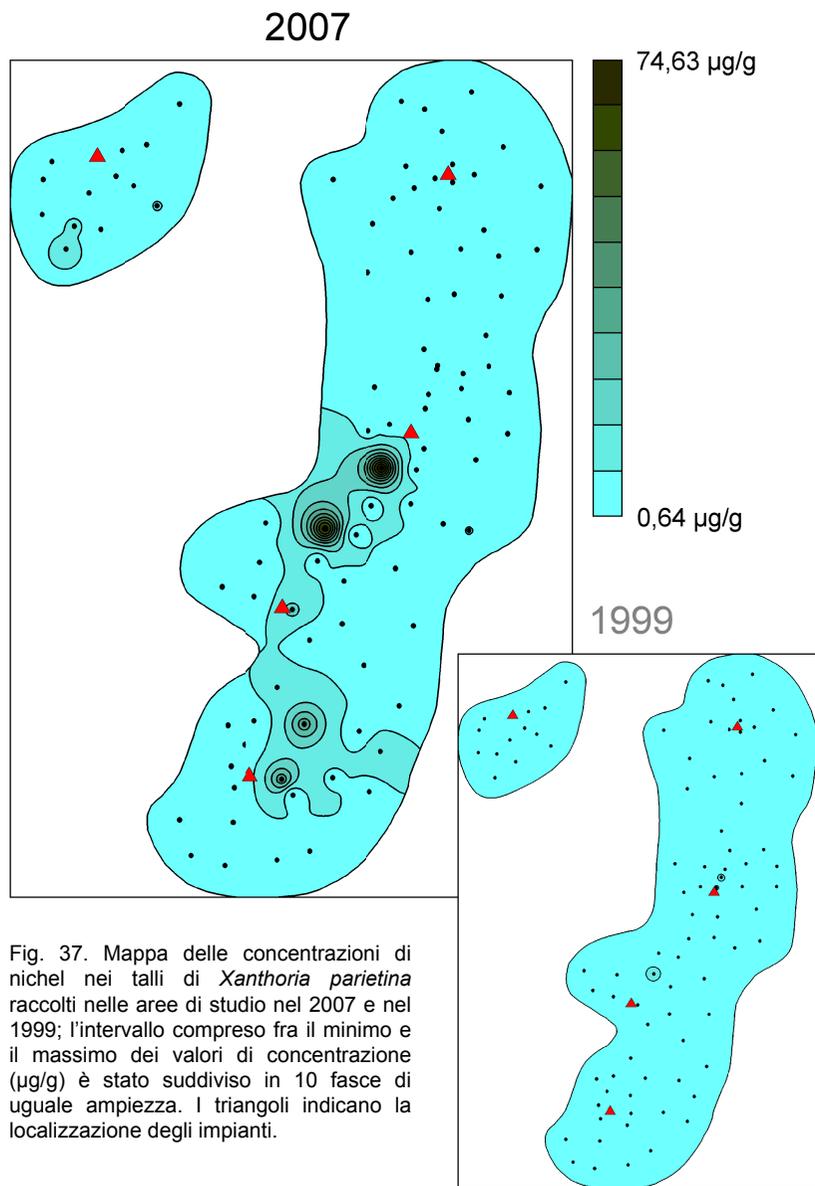


Fig. 37. Mappa delle concentrazioni di nichel nei talli di *Xanthoria parietina* raccolti nelle aree di studio nel 2007 e nel 1999; l'intervallo compreso fra il minimo e il massimo dei valori di concentrazione ($\mu\text{g/g}$) è stato suddiviso in 10 fasce di uguale ampiezza. I triangoli indicano la localizzazione degli impianti.

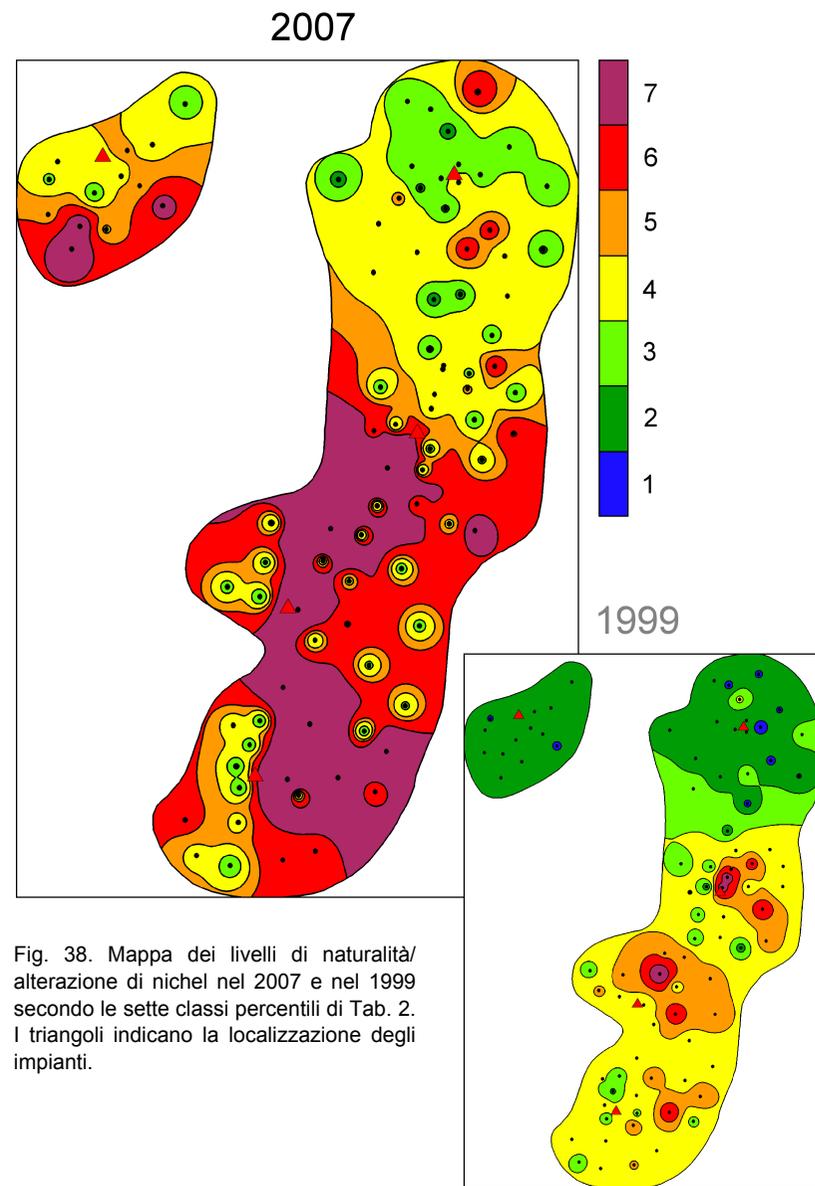


Fig. 38. Mappa dei livelli di naturalità/alterazione di nichel nel 2007 e nel 1999 secondo le sette classi percentili di Tab. 2. I triangoli indicano la localizzazione degli impianti.

Zn (Zinco) – Presente nella crosta terrestre in giacimenti relativamente ricchi, lo zinco ha una notevole reattività chimica, per cui si rinviene esclusivamente sotto forma di composto. Esso è relativamente poco tossico per piante ed animali (Floccia *et al.*, 1985). A testimonianza di ciò, alcuni vegetali lo accumulano senza danno anche fino al 15% del loro peso. Le principali fonti secondarie sono miniere (solfuro di zinco), fonderie, inceneritori, industrie della gomma e di vernici, la combustione del carbone, il traffico veicolare e l'uso di fertilizzanti e pesticidi (in genere come fosfati di zinco). Esistono pochi dati sui valori di background in ecosistemi naturali, e soprattutto sul tasso di dispersione nell'ambiente, che sembra piuttosto elevato, e strettamente correlato con le precipitazioni.

Le concentrazioni rilevate nelle piante superiori in ecosistemi naturali variano da 29 a 169 $\mu\text{g/g}$; valori fino a 354 $\mu\text{g/g}$ sono state rilevate in aree contaminate.

Il valore di background riscontrato nei talli lichenici in Italia è di 13,65 $\mu\text{g/g}$. Nell'insieme delle cinque aree di studio nel 2007 la concentrazione media dello zinco è di $48,45 \pm 21,98$ $\mu\text{g/g}$, il valore minimo di

17,90 $\mu\text{g/g}$, di poco superiore al valore di background, e il valore massimo di ben 120,57 $\mu\text{g/g}$ (quindi quasi un ordine di grandezza rispetto al valore di background), che è stato rilevato nella stazione n. 74 (Tab. 3); da rilevare che sono stati riscontrati valori molto prossimi a questo massimo anche in altre stazioni sparse sul territorio, da una a due per ogni area di studio, con l'eccezione dell'area B, dove però la contaminazione sembra essere piuttosto diffusa. Mentre nel 1999 i valori erano relativamente bassi se confrontati con quelli di altri studi effettuati in altre parti d'Italia, nel 2007 la situazione si presenta profondamente modificata, con un aumento statisticamente significativo dei valori di concentrazione. Tutti i valori degli stimatori statistici risultano quasi raddoppiati, dalla media (48,45 $\mu\text{g/g}$ contro 27,8 $\mu\text{g/g}$), alla mediana (41,60 $\mu\text{g/g}$ contro 26,50 $\mu\text{g/g}$), agli estremi (Fig. 39). Il valore medio misurato nel 2007 nelle singole aree di indagine ricade pertanto nelle fasce di naturalità/alterazione bassa (aree C, E ed F), media (area B), ed alta (area A) (Tab. 14). La contaminazione del territorio risulta quindi generalmente piuttosto consistente.

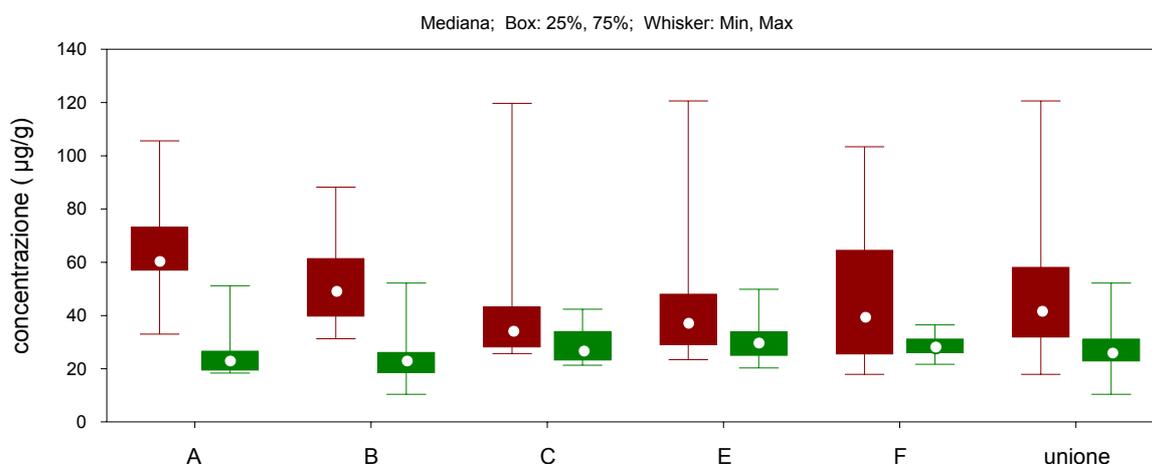


Fig. 39. Boxplot relativi alle concentrazioni di zinco misurate nel 2007 (■) e nel 1999 (■) nelle cinque aree di studio considerate singolarmente (A, B, C, E, F) e complessivamente (unione).

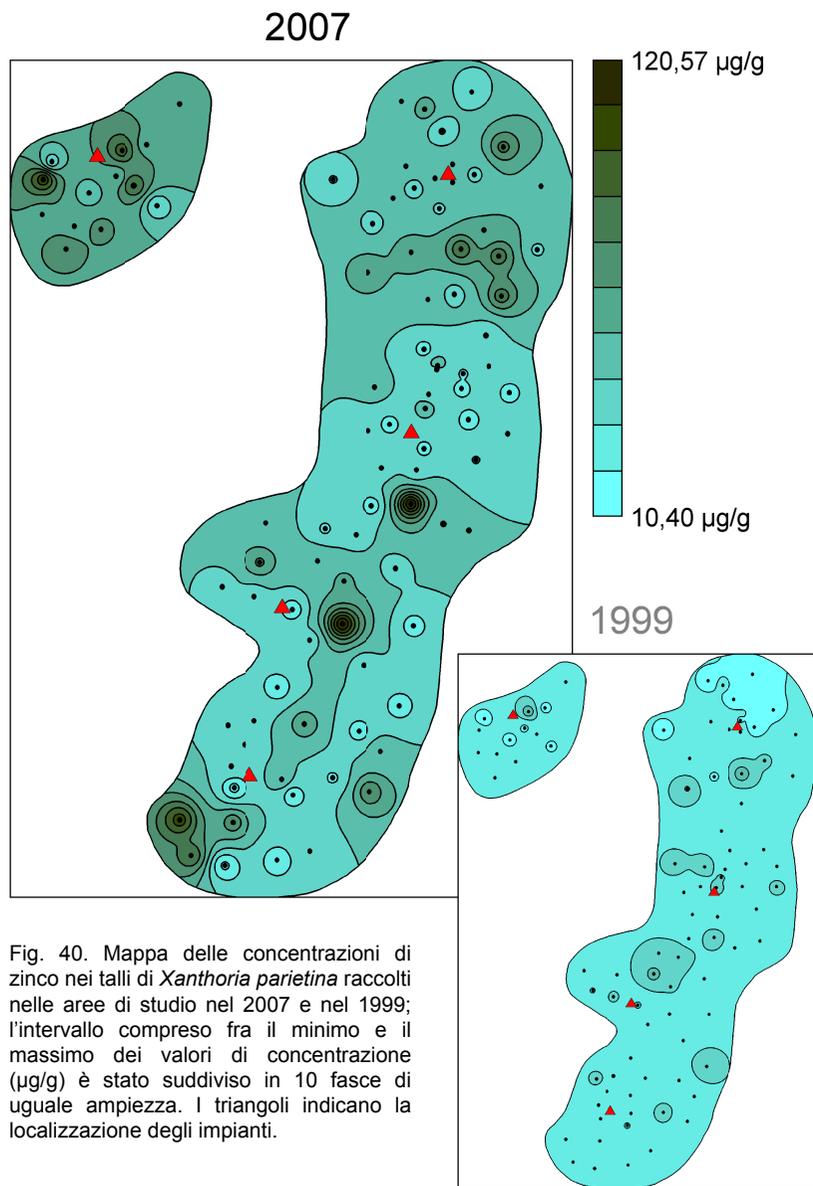


Fig. 40. Mappa delle concentrazioni di zinco nei talli di *Xanthoria parietina* raccolti nelle aree di studio nel 2007 e nel 1999; l'intervallo compreso fra il minimo e il massimo dei valori di concentrazione ($\mu\text{g/g}$) è stato suddiviso in 10 fasce di uguale ampiezza. I triangoli indicano la localizzazione degli impianti.

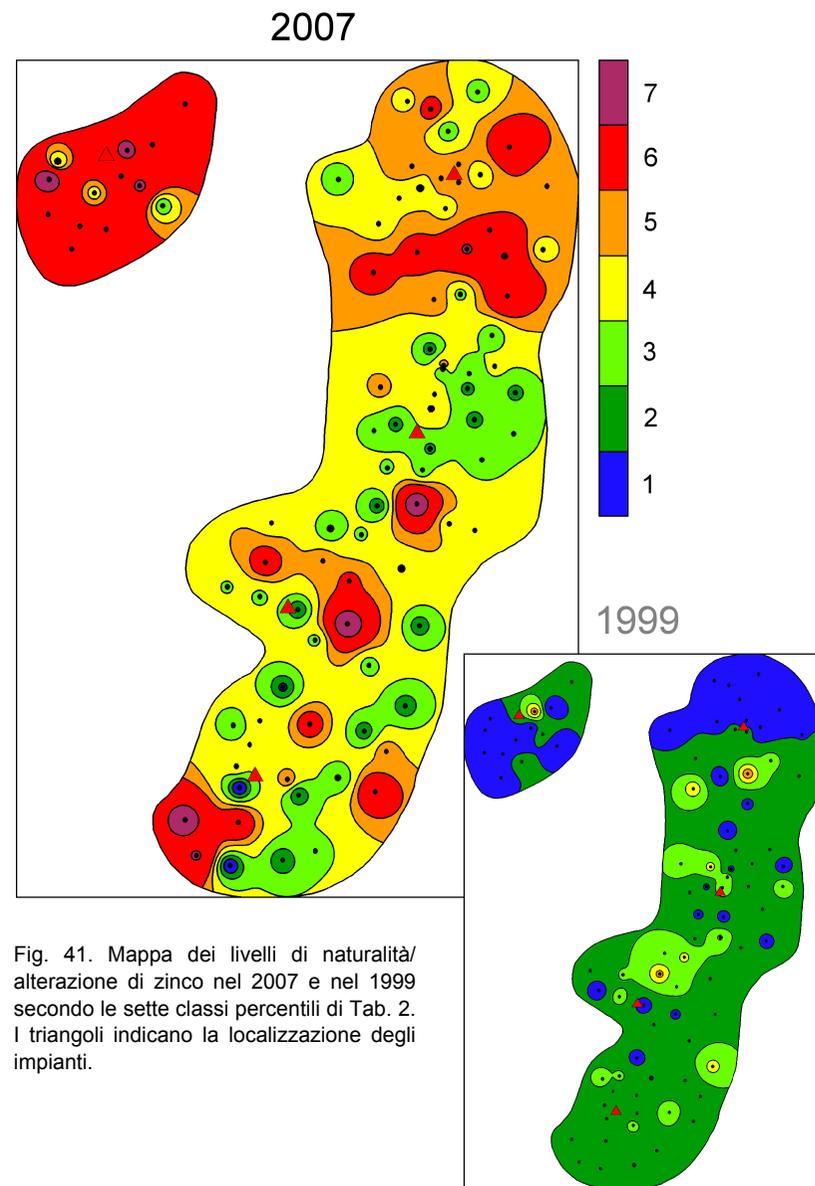


Fig. 41. Mappa dei livelli di naturalità/alterazione di zinco nel 2007 e nel 1999 secondo le sette classi percentili di Tab. 2. I triangoli indicano la localizzazione degli impianti.

Sguardo d'insieme delle aree di studio

Al fine di evidenziare le stazioni più problematiche per i loro elevati valori di contaminazione in determinati metalli, la matrice "stazioni×metalli" di dimensioni 95×10 ottenuta dall'unione dei dati di Tab. 4, 6, 8, 10 e 12, è stata sottoposta a processo di ordinamento automatico. La mutua disposizione delle stazioni e dei metalli rispetto alle prime due Componenti Principali, che ritengono rispettivamente il 29,7% e il 15,6% della varianza totale, è riportata in Fig. 42a,b. Questo ordinamento mostra chiaramente l'associazione di alcuni elementi, a formare tre gruppi, rispettivamente da un lato Ni, Cd e Hg, e dall'altro Cu, Ca, e Fe, Cr, Mn, Zn, Al. Le stazioni che hanno elevati valori di Hg si caratterizzano quindi per bassi valori di Al, Cr, Zn, etc. (e viceversa), in quanto occupano posizioni diverse nello spazio definito dalle prime due Componenti Principali.

Analizzando la disposizione dei metalli e delle stazioni rispetto alla terza e quarta componente principale (Fig. 42c,d), che ritengono rispettivamente il 12,8% e l'11,3% della varianza totale, si identificano facilmente le stazioni che si caratterizzano per i valori più elevati di specifici metalli, ad es. le stazioni n. 13, 16 e 79 si caratterizzano per elevati valori di Mn, Fe e Ca, la stazione n. 50 per un elevato valore di Cd, etc.

La localizzazione sul territorio delle stazioni più problematiche, con almeno tre metalli i cui valori di concentrazione ricadono nelle ultime tre classi di naturalità/alterazione di Tab. 2, viene mostrata in Fig. 43.

Sulla base dei valori misurati nelle stazioni del campionamento di *X. parietina*, è stata quindi costruita una matrice "metalli×classi percentili" di dimensione 9×7¹⁾, in cui si è riportata la frequenza percentuale delle stazioni in cui un determinato metallo aveva un valore di concentrazione che rientrava in ciascuna delle sette classi percentili di naturalità/alterazione di Tab. 2. Questa matrice è stata sottoposta a classificazione per definire gruppi di metalli con simili distribuzioni di frequenza nelle classi di naturalità/alterazione. Il dendrogramma risultante è riportato in Fig. 44. Esso permette di identificare due gruppi di elementi. Il primo consta di quattro metalli (Al, Cd, Cr, Fe) che hanno una distribuzione di frequenza asimmetrica, con la moda (la classe con il valore di frequenza più elevato) corrispondente alla classe 1 (Fig. 44). Il secondo gruppo è formato dagli altri cinque elementi, che hanno una moda corrispondente alla classe 2 (Hg, Mn), o addirittura alla classe 3 (Cu, Ni, Zn) (Fig. 44). Con l'eccezione del Mn, questi elementi hanno frequenze percentuali elevate anche in classi di alterazione da alta a molto alta.

Nel complesso le stazioni delle cinque aree di studio ricadono più frequentemente in classi di naturalità molto alta o alta se si considerano gli elementi del primo gruppo, mentre esse ricadono più frequentemente in classi di naturalità media o bassa se si

¹⁾ Come si ricorderà, al momento attuale non è possibile definire le classi di naturalità/alterazione del Ca, in quanto questo elemento non è normalmente preso in considerazione negli studi di bioaccumulo, per cui non è disponibile un valore sufficiente di dati analitici per costruire la scala percentile di riferimento, vedi inserto n. 6.

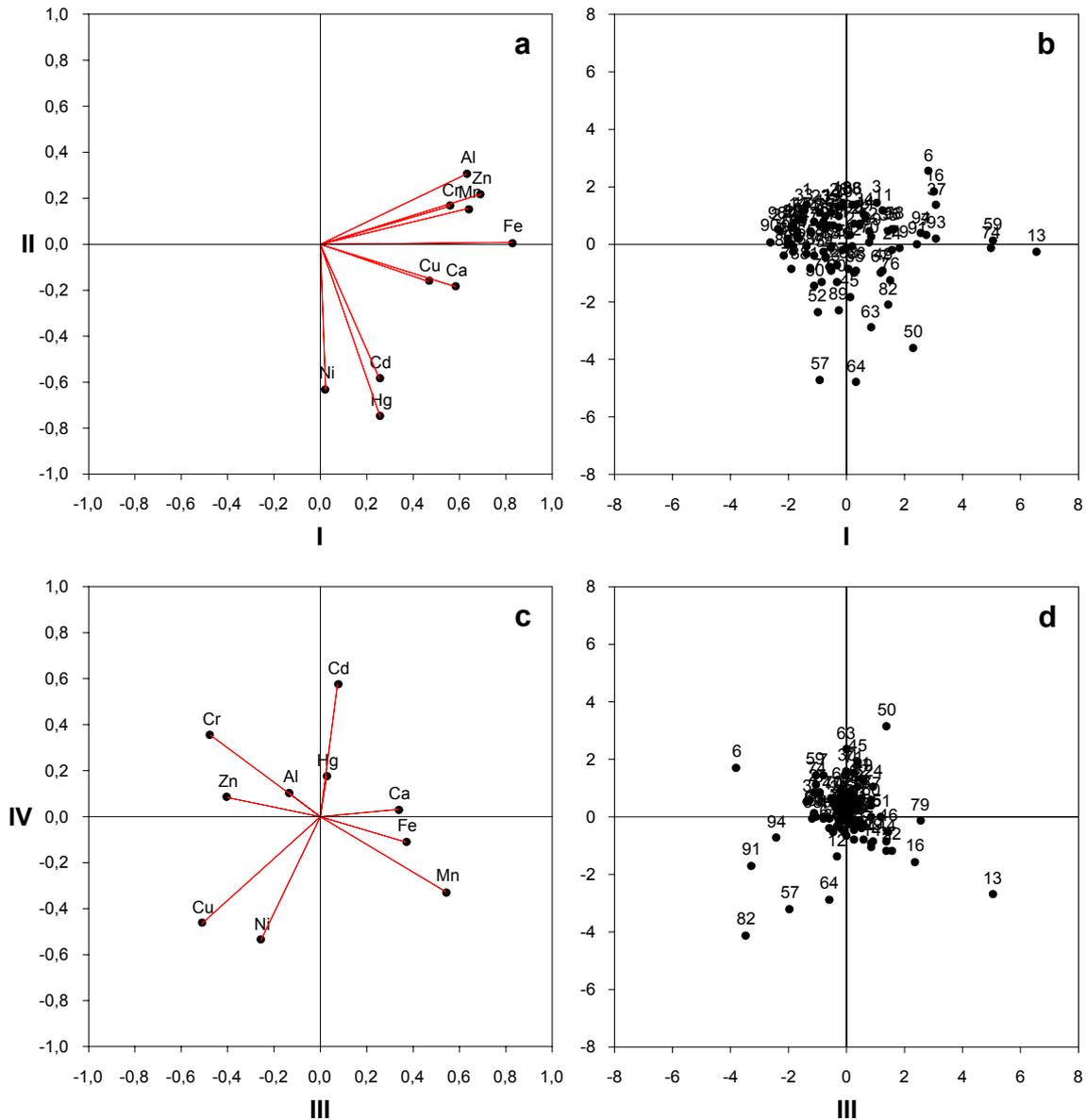


Fig. 42. Ordinamento dei metalli (a, c) e delle stazioni (b, d) basato sull'Analisi delle Componenti Principali della matrice di correlazione dei dati di concentrazione dei metalli misurati nel 2007. Le prime quattro componenti (I, II, III e IV) riassumono rispettivamente il 29,7%, il 15,6%, il 12,8% e l'11,3% della varianza totale.

considerano gli elementi del secondo gruppo. In questo caso, inoltre, un certo numero di stazioni hanno fatto addirittura registrare valori corrispondenti alla classe 7 (alterazione molto alta). L'entità spaziale della contaminazione dei talli cresce inoltre passando dal Hg, al Cu, allo Zn e quindi al Ni. Nel primo caso sono interessate due aree

(C, E), nel secondo tre (A, E, F), nel terzo e quarto quattro (rispettivamente le aree A, B, E, F ed A, C, E, F).

Per cercare di fornire infine un'immagine sintetica del grado di contaminazione delle cinque aree, si è costruita la Tab. 14 in cui per ciascuna area gli elementi sono stati ordinati in base al loro valore medio in

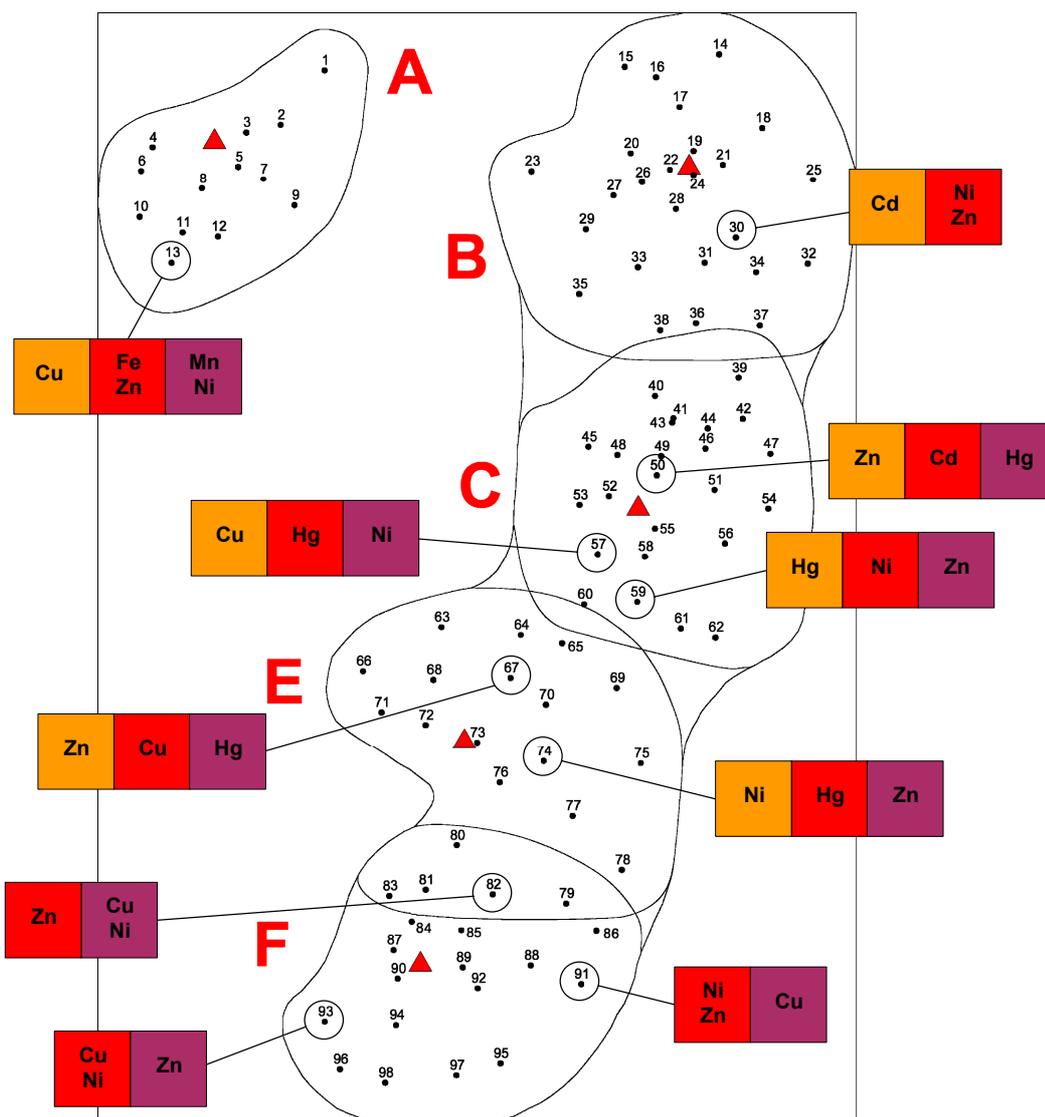


Fig. 43. Distribuzione delle stazioni di campionamento nelle cinque aree di studio (A, B, C, E, F), con in evidenza quelle con almeno tre metalli nelle ultime tre classi di naturalità/alterazione di Tab. 2. I triangoli rossi indicano la localizzazione degli impianti.

caselle, colorate secondo lo schema delle sette classi percentili di naturalità/alterazione (vedi Tab. 2). È quindi possibile ordinare le sei aree secondo un gradiente di alterazione crescente, come segue: B, C, A, F, E. Nel 1999 l'ordine delle aree era molto simile, essendo: B, A, (D), C, F ed E (Tretiach & Baruffo, 2001: 57).

Per fornire uno sguardo d'insieme del

grado complessivo della situazione così come si è delineata in base al campionamento e successive analisi, vengono infine riportate le mappe degli indici sintetici (che possono variare da 0 a 10) per l'insieme delle aree di studio (Fig. 45).

Nel caso dell'indice sintetico di naturalità (Fig. 45), una stazione ha valori tanto più elevati di indice sintetico di

Biomonitoraggio di metalli in licheni nella Pedemontana Pordenonese

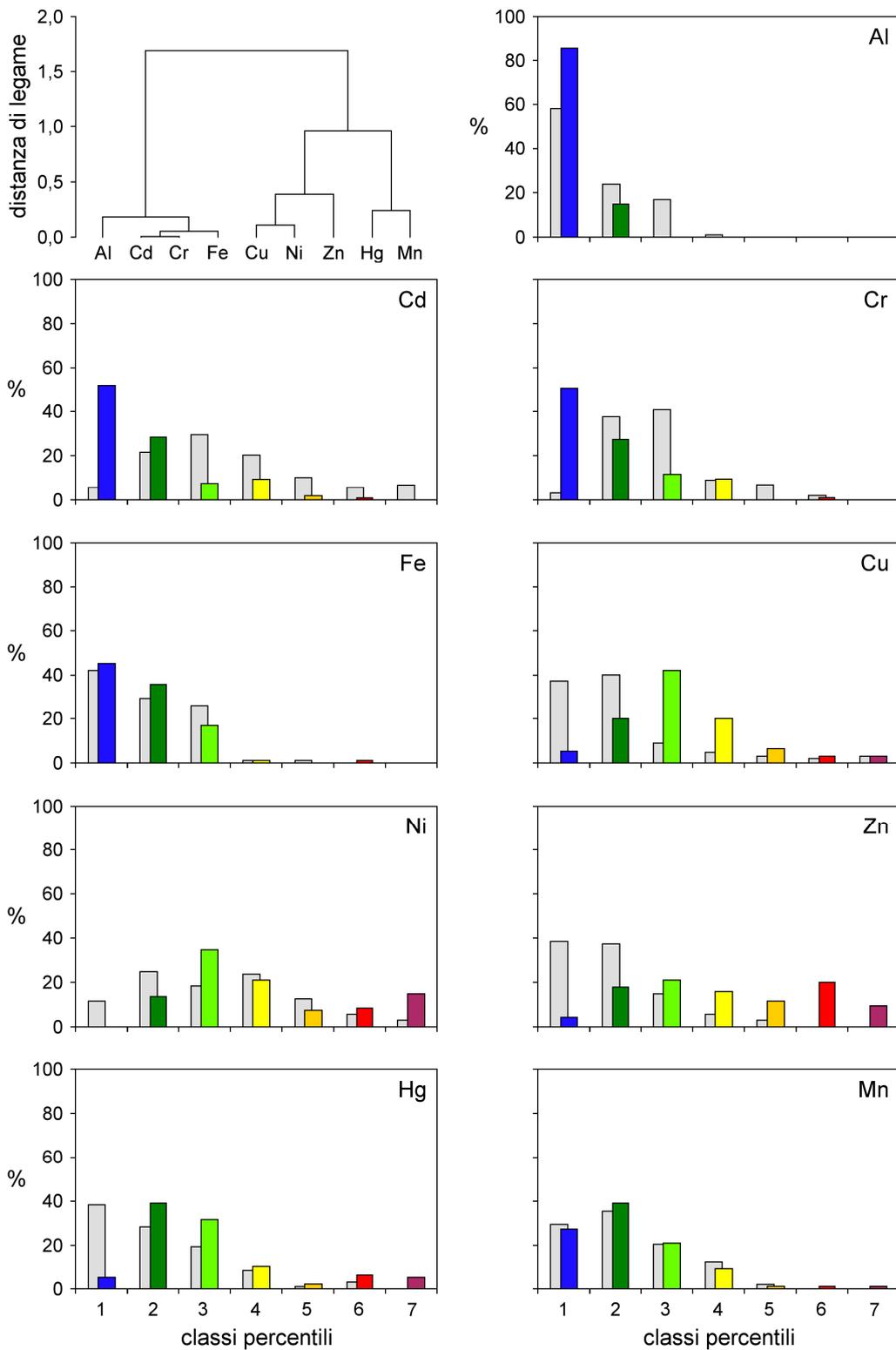


Fig. 44. Classificazione degli elementi in base al numero di stazioni per classe percentuale (dendrogramma in alto a sinistra) e distribuzioni di frequenza delle stazioni nelle sette classi percentili di Tab. 2 relative a ciascun elemento (i grafici sono stati inseriti seguendo la sequenza del dendrogramma). Barre colorate: dati del 2007; barre di colore grigio: dati del 1999.

Tab. 14. Quadro riassuntivo dei valori medi di concentrazione di ciascuna area (vedi Tabb. 4, 6, 8, 10, 12) espressi secondo le classi percentili di Tab. 2.

A	B	C	E	F
Al	Al	Al	Al	Al
Cd	Cd	Cd	Cd	Fe
Cr	Cr	Cr	Cr	Cd
Hg	Fe	Fe	Fe	Cr
Fe	Hg	Mn	Mn	Mn
Mn	Mn	Cu	Cu	Hg
Cu	Cu	Hg	Hg	Zn
Ni	Ni	Zn	Zn	Cu
Zn	Zn	Ni	Ni	Ni

naturalità quanto maggiore è il numero di metalli che hanno bassi valori di contaminazione, corrispondenti appunto alle prime due classi percentili. Perciò stazioni con alti valori di questo indice godono condizioni naturali, mentre località con bassi valori sono evidentemente soggette ad una ricaduta di metalli, a causa di una qualche attività (naturale o antropica) perturbatrice. In questo caso le aree di studio si differenziano alquanto tra loro, in quanto c'è un decremento dell'indice sintetico di naturalità procedendo da nord a sud. Come nel 1999, l'area B gode di condizioni migliori rispetto alle altre, con una estesa porzione del suo territorio che ha valori superiori a 7. Condizioni nel complesso soddisfacenti caratterizzano le aree urbane di Spilimbergo e Maniago, dove si concentra il grosso della popolazione dell'insieme delle aree di studio, mentre valori relativamente bassi caratterizzano la zona a cavallo tra aree C ed E, e quindi nel settore sud-occidentale dell'area A, in corrispondenza dell'area industriale di Maniago.

L'indice di alterazione ambientale (Fig. 45) viene costruito in analogia a quello di

naturalità in base al numero di metalli i cui valori ricadono nelle due classi più elevate di alterazione. I due indici, di naturalità e di alterazione, non coincidono necessariamente (per quanto ciò avvenga di rado, è possibile che in una stazione la concentrazione di un metallo sia estremamente alta, e quella di altri invece sia molto bassa). In questo caso è possibile osservare che i valori più elevati sono raggiunti proprio nel settore sud-occidentale dell'area A, in corrispondenza dell'area industriale di Maniago, e quindi in alcune zone, relativamente limitate delle aree E ed F, per valori di indice nel complesso piuttosto bassi.

Sommando i valori degli indici di naturalità/alterazione di tutti i metalli analizzati (nel nostro caso solo 9, mancando la scala interpretativa per il calcio), e normalizzando i totali su una scala da 0 a 10, si ottiene il cosiddetto indice di carico totale, la cui rappresentazione grafica è riportata sempre in Fig. 45. In questo caso risulta evidente l'aspetto un po' a pelle di leopardo, ad indicare che il territorio in questione è interessato da alcuni fenomeni di inquinamento localizzato, con due zone più estese con valori in classe 5 in corrispondenza rispettivamente dell'area industriale di Maniago e nella zona a cavallo delle aree C ed E, compresa tra l'area industriale del Cosa (area C) e l'insediamento delle fornaci Nuovo Crovato.

L'indice di tossicità potenziale (sempre in Fig. 45) viene ottenuto associando a ciascun metallo un peso diverso a seconda della sua pericolosità tossicologica, in quanto non tutti gli elementi sono parimenti pericolosi, tanto per l'uomo, quanto per gli

Biomonitoraggio di metalli in licheni nella Pedemontana Pordenonese

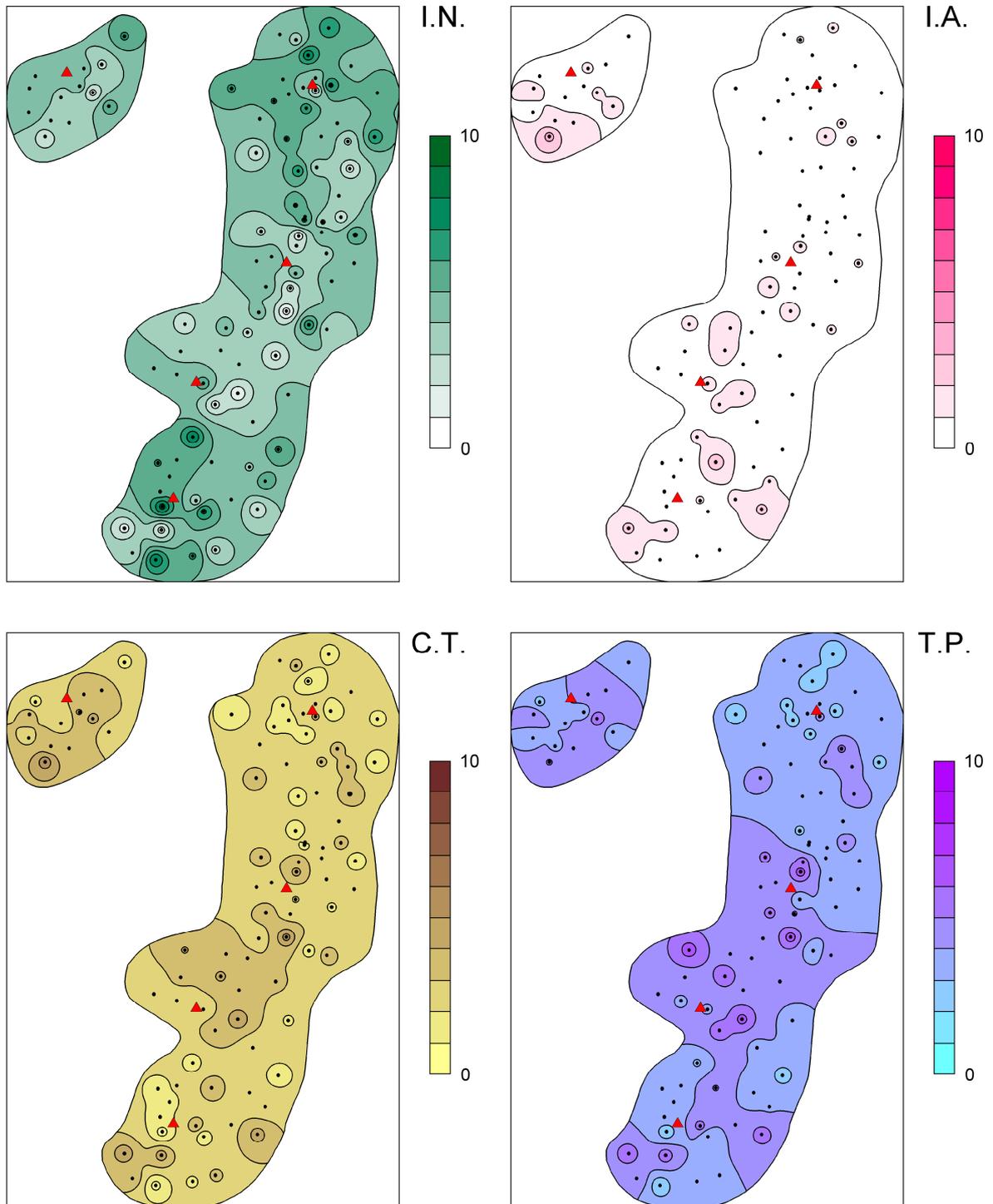


Fig. 45. Mappe dell'indice sintetico di naturalità (I.N.), dell'indice sintetico di alterazione (I.A.), dell'indice di carico totale dei metalli (C.T.) e dell'indice di tossicità potenziale (T.P.) nelle aree di studio. I triangoli rossi indicano la localizzazione degli impianti.

ecosistemi. L'uso di questo indice permette di evidenziare l'estensione dell'alterazione ambientale che risulta più pronunciata proprio a carico delle aree C ed E, in quanto una discreta porzione di queste due aree, ma soprattutto della E, risulta ricadere in fascia 5. Una situazione analoga si presenta nell'area A, e in porzioni ristrette delle aree C ed F. Va sottolineato una volta di più che la valutazione della tossicità potenziale usata in questo e in lavori analoghi va intesa esclusivamente come uno strumento pratico di stima del pericolo di esposizione. La tossicità per l'uomo non dipende infatti dalle concentrazioni rilevate in un tallo lichenico, ma dall'entità del materiale inalato, ingerito o comunque assorbito per unità di peso corporeo.

Nei paragrafi successivi si riportano brevi commenti riassuntivi della situazione generale di ciascuna area.

Area A - Rispetto al 1999, ben cinque elementi sono risultati avere una mediana più bassa, due sono rimasti praticamente invariati, mentre solo tre hanno fatto registrare un aumento significativo. Tra questi, il più problematico è certamente lo zinco, perché i rimanenti due, rame e nichel, non hanno comunque valori eccessivamente elevati. Al contrario, valori elevati di Zn sono stati registrati un po' dovunque in questa area di studio, con un massimo in corrispondenza del settore sud-occidentale, in corrispondenza dell'area industriale di Maniago. Va sottolineato comunque che non è stato rilevato alcun pattern specifico negli immediati dintorni dell'impianto target, né è stata rilevata alcuna correlazione stati-

sticamente significativa tra i valori di alcun metallo e la distanza delle stazioni dall'impianto stesso. Si può certamente escludere l'impianto quale fonte dalla contaminazione diffusa da zinco.

Area B - Delle cinque aree indagate, la B è senza dubbio la meno problematica, in quanto i valori medi di ben sei elementi su nove ricadono nelle classi di naturalità alta o molto alta, nonostante alcune criticità, che sono comunque molto più localizzate che in altre aree di studio. Una sola stazione, la n. 30, presenta valori piuttosto elevati di tre metalli, da rendere auspicabile un intervento di monitoraggio ad hoc nel futuro.

Area C - Tra le cinque aree qui considerate, l'area C è certamente quella che ha fatto registrare i maggiori cambiamenti nell'uso del territorio. L'aspetto più problematico osservato è l'incremento a carico del mercurio, il cui valore di mediana è addirittura raddoppiato, essendo passato da 0,071 µg/g (1999) a 0,143 µg/g (2007). Questo elemento è l'unico, insieme al Cu, a mostrare un incremento così netto e vistoso, mentre quasi tutti i rimanenti sono rimasti inalterati, o sono addirittura diminuiti significativamente (per e. il Cd, da 0,69 a 0,22 µg/g, e il Cr, da 2,89 a 1,69 µg/g). Mentre però il valore medio del rame è basso se confrontato con quanto noto per il territorio nazionale, la contaminazione da mercurio dei talli è importante per entità ed estensione del fenomeno. È utile ricordare che i dati sono stati verificati analizzando una seconda volta tutti i campioni. Inoltre, l'aspetto forse più importante è che questo elemento mostra

una correlazione negativa e statisticamente significativa ($r=-0,586$; $p<0,01$) con il crescere della distanza dall'inceneritore (maggiore la distanza, minori i valori di concentrazione nei talli). È questo l'unico caso osservato in base ai dati del 2007, mentre si rammenta che nel 1999, quando l'impianto non era ancora entrato in funzione, non fu rilevata alcuna correlazione significativa (Tretiach & Baruffo 2001: 48). Difficile quindi escludere che la contaminazione non sia recente e non sia dovuta proprio all'attività dell'inceneritore. Questo impianto tratta rifiuti liquidi e solidi provenienti da attività artigiane ed ospedaliere (www.mistral-fvg.it). È possibile che proprio i rifiuti ospedalieri siano la potenziale fonte del mercurio emesso, poiché è già stato dimostrato che gli inceneritori ospedalieri possono essere sorgenti emittenti puntiformi di mercurio (Gasparo *et al.* 1989). Bisogna sottolineare che al momento, in assenza di ulteriori elementi sperimentali, l'identificazione dell'inceneritore quale fonte emittente è una semplice ipotesi, che dovrà essere opportunamente testata, che non è comunque incompatibile con il fatto che l'impianto sta rispettando rigorosamente i limiti di concentrazione in emissione fissati per legge. Una volta emesso nell'ambiente il mercurio tende infatti ad accumularsi per la scarsa mobilità di alcune sue specie all'interno di organismi non a caso definiti bioaccumulatori, e i licheni sono certamente tra questi. Per verificare l'entità del fenomeno nella maniera più completa possibile, sarebbe in ogni caso necessario estendere

le analisi ad altre matrici, in particolare organiche, nonché ai suoli.

La moderata contaminazione da Mn, l'unica ad interessare la zona urbanizzata del centro di Spilimbergo, può spiegarsi se si considera che questo elemento è presente quale additivo nei carburanti, e viene emesso dai processi di combustione di carbone e petrolio; più difficile ipotizzare che la contaminazione possa derivare dal funzionamento dell'inceneritore, poiché il pattern distributivo non è compatibile con la direzione dei venti, mentre corrisponde a quello dell'intensità del traffico veicolare.

Area E - Questa area risente di un inquinamento non trascurabile per alcuni elementi, in particolare di Cd (di origine sconosciuta, ma in ogni caso in regresso rispetto al 1999), Cu, Hg (di possibile origine alloctona, vedi area C), Ni e Zn (in incremento rispetto al 1999). Gli elevati valori di Cu e Ni sono probabilmente dovuti a contaminazione da sostanze anticrittogamiche, in quanto tutte le stazioni con valori più elevati, situate nel settore settentrionale, sono collocate in prossimità di colture intensive, quando si può escludere una origine terrigena, da sollevamento di polveri, per i bassi contenuti di Al e Fe.

Area F - L'area F gode di una situazione che risente dell'incremento dei valori di contaminazione di Ni e Zn, e in misura minore, di Cu e Hg. A questi si contrappone però il decremento, talora pronunciato, di tutti gli altri elementi, compreso il Cd che nel 1999 aveva fatto registrare valori di tutto

rispetto. È possibile che anche in questo caso si sia in presenza di un inquinamento diffuso legato ad eccessivi trattamenti antiparassitari condotti nelle colture agricole, potendo escludere un apporto terrigeno per i bassissimi valori dei due elementi terrigeni, Al e Fe.

Conclusioni

I risultati individuano un gradiente nord-sud nell'intensità della deposizione dei dieci elementi considerati, almeno in parte riconducibile ad un apporto di origine esterna all'aria di studio. A ciò si aggiungono però situazioni locali di contaminazione che riflettono probabilmente una ricaduta relativamente localizzata degli inquinanti. Più in generale si è potuto individuare un numero limitato di stazioni che si possono definire "a rischio" (solo 10 su 95) che auspicabilmente potrebbero essere monitorate direttamente per verificare l'entità di ricaduta. Ciò potrebbe essere effettuato tramite l'uso di campioni alloctoni (trasferiti cioè da siti incontaminati, come i tanti individuati in questo stesso studio) che vengono lasciati esposti per un determinato periodo di tempo in condizioni espositive standard ("trapianto"), e quindi analizzati contemporaneamente ad altri campioni, raccolti contemporaneamente ai primi, ma non esposti (vedi inserto n. 8).

Nel complesso è stato evidenziato come piccole realtà produttive possono essere probabili fonti di una certa entità, così come lo sono le stesse pratiche agricole. Queste ultime sono infatti potenziali fonti di bassa intensità, importanti perché estese su tutto il

territorio per quegli elementi contenuti in pesticidi e anticrittogamici. I ripetuti trattamenti rischiano di causare un progressivo aumento nel suolo di alcuni metalli che, presentando bassa mobilità, tendono ad accumularsi, con conseguente, potenziale calo della fertilità.

È stato inoltre evidenziato che dei cinque impianti target, solo uno può essere indicato come una fonte potenziale di contaminazione, relativamente però ad un solo metallo, il mercurio, e per una superficie nel complesso relativamente limitata.

Rimangono da approfondire alcuni interessanti interrogativi, primo fra tutti l'origine della variazione osservata nel giro di otto anni (1999-2007) a carico di due metalli quali il nichel e lo zinco. Non è escluso che la risposta vada cercata da un lato a cambiamenti nei trattamenti delle colture agricole, da un lato, e dall'altro da un incremento di alcune attività produttive, anche in zone limitrofe. Non si può escludere infine che ci sia stata una certa influenza delle diverse condizioni climatiche tra le due campagne di campionamento, svolte rispettivamente alla fine dell'estate (1999) e in pieno inverno (2007). Bisogna sottolineare che si sente in ogni caso la necessità di estendere l'indagine all'intero territorio della Pedemontana Pordenonese, un auspicio già formulato in fase di discussione dei risultati della campagna 1999. Uno studio di quel genere avrebbe il pregio di descrivere la situazione di zone molto più densamente abitate e dove sono concentrate realtà produttive molto più grandi di quelle qui esaminate. Come già detto allora, una tale ricerca avrebbe anche il grande pregio di

collocare nella giusta prospettiva i risultati di questo lavoro, perché è comunque importante sottolineare che ben otto delle dieci stazioni precedentemente indicate come "a rischio" sono prive di insediamenti abitativi di sorta, mentre tutti i più importanti centri godono di una situazione nel complesso soddisfacente.

Rimane da ribadire la notevole ricchezza di informazioni, altrimenti non disponibili, che si possono ottenere dall'uso dei licheni quali bioaccumulatori di elementi in traccia. Sapere dell'esistenza di un problema, anche ambientale, è il primo passo – fondamentale – per pensare di poterlo risolvere.

Ringraziamenti

Si desidera ringraziare le numerose persone che dimostrando grande disponibilità e fiducia ci hanno permesso di accedere alle loro proprietà per effettuare il campionamento. Si ringrazia inoltre il Dott. Stefano Loppi (Siena) per aver seguito le pratiche necessarie allo svolgimento delle misure analitiche presso i laboratori del Dipartimento di Scienze Ambientali "G. Sarfatti" (Università degli Studi di Siena), la Sig.ra Patrizia Montico (Trieste) per l'assistenza nella fase di allestimento del materiale, il Sig. Marcello Moretti (Venezia) per l'aiuto prestato nel lavoro in campo, la Dott.ssa Paola Crisafulli, il Dott. Dario Gasparo e il Dott. Andrea Moro (Trieste) e il Prof. Paolo Modenesi (Genova) per averci concesso l'uso di loro fotografie inedite.

Si desidera infine ringraziare il personale del Settore Tutela Ambientale della Provincia di Pordenone, in particolare il responsabile, Dott. Sergio Cristante, e la Dott.ssa Sandra Pasquali, per la fiducia accordataci nelle varie fasi di esecuzione del lavoro.

BIBLIOGRAFIA

Adriano D.C., 1986 - Trace Elements in the Terrestrial Environment. Springer, New York, 533 pp.

Bargagli R. 1988 - Determination of metal deposition patterns by epiphytic lichens.

J. Toxicol. Environm. Chem., 18: 249-256.

Bargagli, R., 1995 - The elemental composition of vegetation and the possible incidence of soil contamination of samples. Sci. Total Environ., 176: 121-128.

Bargagli R., 1998 - Trace Elements in Terrestrial Plants. An Ecophysiological Approach to Biomonitoring and Biorecovery. Springer, Berlin, 324 pp.

Bargagli R., Iosco F.P. & Leonzio C., 1985 - Monitoraggio di elementi in tracce mediante licheni epifiti. Osservazioni nell'area industriale di Rosignano Solvay. Inquinamento 2: 33-37.

Bargagli R., Nimis P.L. & Monaci F., 1997 - Lichen biomonitoring of trace element deposition in urban, industrial and reference areas of Italy. J. Trace Elem. Med. Biol. 11: 173-173.

Brown D.H., 1987 - The location of mineral elements in lichens: implication for metabolism. Lichenologist, 25: 361-375.

Brown D.H. & Beckett R.P., 1985 - Mineral and lichens: acquisition, localisation & effects. In: Vicente C., Brown D.H. & Legaz M.E. (eds.), Surface Physiology of Lichens. Universidad Complutense de Madrid, Madrid.

Brown D.H. & Brown R.M., 1991 - Mineral cycling and lichens: the physiological basis. Lichenologist, 23: 293-307.

Brown D.H. & Wells J.M., 1988 - Sequential elution technique for determining the cellular location of cations. In: Glime J.M. (ed.), Methods in Bryology: 227-233.

Buck G.W. & Brown D.H., 1979 - The effects

- of desiccation on cation location in lichens. *Ann. Bot.*, 44: 265-277.
- Dall'Aglio M., 1988 - Mercurio e piombo: circolazione, destino ed effetti sulla salute. *Le Scienze, Quaderni* 40: 75-80.
- Farrar J.F., 1976 - The uptake & metabolism of phosphate by lichen *Hypogymnia physodes*. *New Phytol.*, 77: 127-134.
- Floccia M., Gisotti G. & Sanna M., 1985 - Dizionario dell'inquinamento: cause, effetti, rimedi e normativa. Edizioni NIS, 206-210.
- Galun M., Garty J. & Ronen R., 1984 - Lichens as bioindicators of air pollution. *Webbia* 38: 371-383.
- Garty J., Galun M. & Kessel M., 1979 - Localization of heavy metals and other elements accumulated in the lichen thallus. *New Phytol.*, 82: 159-168.
- Gasparo D., Castello M. & Bargagli R., 1989 - Biomonitoraggio dell'inquinamento atmosferico tramite licheni. Studio presso un inceneritore (Macerata). *Studia Geobot.* 9: 153-250.
- Gentili J., 1964 - Il Friuli. I Climi. Camera Comm., Ind. Agr., Udine, 595 pp.
- Lee D.H.K., 1972 - Metallic Contaminants and Human Health. Academic Press, 241 pp.
- McLean J., Purvis O.W., Williamson B.J. & Bailey E.H., 1998 - Role for lichen melanins in uranium remediation. *Nature*, 391(6668): 649-650.
- Modenesi P., 1993 - An SEM study of injury symptoms in *Parmotrema reticulatum* treated with Paraquat or growing in sulphur dioxide-polluted air. *Lichenologist* 25: 423-433.
- Morandi R., 1998 - Monitoraggio dell'inquinamento atmosferico mediante l'uso dei licheni. In: *Ambiente. Il Veneto verso il 2000*. Giunta Regionale del Veneto, pp. 187-206.
- Nash T.H. III, 1975 - Influence of effluents from a zinc factory on lichens. *Ecol. Monogr.* 45: 183-198.
- Nieboer E. & Richardson D.H.S., 1981 - Lichens as monitors of atmospheric deposition. In: Eisenreich S.J. (ed.), *Atmospheric Pollutants & Natural Waters*. Ann Arbor Science, Ann Arbor, Michigan.
- Nieboer E., Richardson D.H.S. & Tommasini F.D., 1978 - Mineral uptake & release by lichens: an overview. *Bryologist*, 81: 226-246.
- Nimis P.L., 1999 - Il biomonitoraggio della "qualità dell'aria" in Italia: problemi e prospettive. In: Piccini C. & Salvati S. (a cura di), *Atti del Workshop "Biomonitoraggio della qualità dell'aria sul territorio nazionale"*. Roma, 26-27 novembre 1998. ANPA, Serie Atti 2: 173-189.
- Nimis P.L. & Bargagli R., 1999 - Linee-guida per l'utilizzo di licheni epifiti come bioaccumulatori di metalli in traccia. In: Piccini C. & Salvati S. (a cura di), *Atti del Workshop "Biomonitoraggio della qualità dell'aria sul territorio nazionale"*. Roma, 26-27 novembre 1998. ANPA, Serie Atti 2: 279-287.
- Nimis P. L., Castello M. & Perotti M., 1993 - Lichens as bioindicators of heavy metal pollution: a case study at La Spezia (N Italy). In: B. Markert (ed.): *Plants as*

- Biomonitors, VCH Publishers, pp. 265-284.
- Nimis P.L., Lazzarin G. & D. & Gasparo D., 1996 - Biomonitoring of SO₂ and metal pollution with lichens in the Province of Treviso (NE Italy). In: Azzoni R., De Marco N. & Sansoni G.: Dalla tossicologia alla ecotossicologia, pp. 9-27, 1996.
- Nimis P.L., Skert N. & Castello M., 1999 - Biomonitoraggio di metalli in traccia tramite licheni in aree a rischio del Friuli - Venezia Giulia. *Studia Geobot.* 18: 4-49.
- Nimis P. L., Andreussi S. & Pittao E., 2001 - The performance of two lichen species as bioaccumulators of trace metals. *Sci. Total Environ.* 275: 43-51.
- Olmez I., Gulovali M.C. & Gordon G.E., 1985 - Trace element concentrations in lichens near a coal-fired power plant. *Atm. Environ.* 19: 1663-1669.
- Puckett K.J., 1988 - Bryophytes and lichens as monitors of metal deposition. *Bibl. Lichenol.* 30: 231-267.
- Purvis O.W. & Halls C., 1996 - A review of lichens in metal-enriched environments. *Lichenologist*, 28(6): 571-601.
- Richardson D.H.S., Nieboer E., Lavoie P. & Padovan D., 1984 - Anion accumulation by lichens I. The characteristics & kinetics of arsenate uptake by *Umbilicaria muhlenbergii*. *New Phytol.*, 96: 71-82.
- Rinino R, Bombardi V., Giordani P., Tretiach M., Crisafulli P., Monaci F. & Modenesi P., 2005 - New histochemical techniques for the localization of metal ions in the lichen thallus. *Lichenologist*, 37(5): 463-466.
- Stöppler M. & Backhaus F., 1978 - Pretreatment studies with biological and environmental materials. I - Systems for pressured multi-sample decomposition. *Frenesius Z. Anal. Chem.* 291: 116-120.
- Tretiach M. & Baruffo L., 2001 - Deposizione di metalli nella pedemontana pordenonese. Uno studio basato sui licheni come bioaccumulatori. Provincia di Pordenone, 64 pp.
- Tretiach M., Monaci F., Baruffo L. & Bargagli R., 1999. Effetti dell'H₂S sul contenuto di elementi in tracce nel lichene epifita *Parmelia sulcata*. *Boll. Soc. Adr. Sci.* 78: 365-387 (1997/1998).
- Tuominen Y. & Jaakkola T., 1973 - Adsorption and accumulation of elements. In: Ahmadjan V. & Hale M.H. (eds.), *The Lichens*. Academic Press, Cambridge, 545 pp.

Il presente lavoro illustra in maniera divulgativa i risultati di uno studio commissionato dalla Provincia di Pordenone al Dipartimento di Biologia dell'Università di Trieste per verificare l'entità della deviazione da valori naturali delle concentrazioni di metalli potenzialmente tossici in alcune aree campione della Pedemontana Pordenonese, in analogia a quanto già fatto nel 1999. Esso è un ottimo esempio dei risultati che si possono ottenere dalla sinergia tra strutture di ricerca ed enti amministrativi che hanno compiti di tutela e controllo del territorio.

