

PREMESSA

Il Decreto Autorizzativo del Ministero dell'Industria del 19/01/99, relativo al risanamento ambientale di due sezioni a carbone della centrale termoelettrica di Fusina (VE), emanato di concerto con il Ministero dell'Ambiente e della Sanità sentito il parere della Regione Veneto, all'articolo 2 punto 4, prescrive, entro un anno dalla data d'emanazione del Decreto stesso, l'attivazione di una rete sperimentale di monitoraggio biologico da realizzarsi nel territorio circostante la centrale di Fusina.

Il Decreto Autorizzativo del Ministero dell'Industria del 07/09/99 relativo all'impianto EDISON TERMOELETTRICA di Marghera Levante prescrive l'attivazione, entro un anno dalla data d'emanazione del Decreto stesso, di un'analogo rete sperimentale di monitoraggio biologico da realizzarsi nel territorio circostante l'impianto.

Vista la vicinanza dei suddetti impianti e la parziale somiglianza delle emissioni (Enel SO_2+NO_x e EDISON NO_x), Enel Produzione ed EDISON TERMOELETTRICA hanno concordato la realizzazione di una rete di biomonitoraggio comune allo scopo di standardizzare le attività ed ottimizzare l'impiego delle risorse.

I criteri generali per la realizzazione della rete suddetta sono stati concordati con le autorità competenti (Ministeri dell'Industria Commercio ed Artigianato, dell'Ambiente, della Sanità, nonché la Regione Veneto, l'Amm. provinciale di Venezia, l'ANPA e l'ARPAV). Nello specifico le indicazioni di dettaglio che sono state seguite si rifanno alla relazione tecnica n°212FS19014, rev.1, del 28/6/2000, predisposta da ENEL Produzione, Laboratorio di Piacenza.

Oggetto del presente documento è l'attività di implementazione della rete suddetta, svolta nel corso del 2000, sulla base dei criteri adottati in altre reti di biomonitoraggio Enel, approvate dai ministeri competenti ed attualmente in esercizio (es. Rossano Calabro e Monfalcone), nonché delle recenti proposte del mondo accademico italiano raccolte dall'ANPA (1999).

MATERIALI E METODI.

1. AREA DI INTERESSE *(paragrafo interamente ripreso dalla relazione di progetto della rete).*

L'area di interesse è stata delimitata prendendo in considerazione la distribuzione spaziale di un valore soglia di SO_2 , espresso come 98° percentile delle medie di 24 ore (fig.1), prodotta dalla modellazione diffusionale. Tale parametro rappresenta un criterio di individuazione spaziale estremamente cautelativo poiché si tratta del valore non superato nel 98% dei casi (le medie di 24 ore di 357 giorni all'anno sono inferiori al valore indicato). Il limite di riferimento (valore soglia) per la delimitazione dell'area da monitorare durante il primo anno di gestione è rappresentato dalla concentrazione di $25 \mu g/m^3$ come 98° percentile delle medie di 24 ore.

Il valore di soglia è stato elaborato facendo riferimento allo studio condotto da Nimis e al. nel Veneto (1991); gli autori hanno definito, per l'intera regione, le fasce di concentrazione del biossido di zolfo sulla base della biodiversità lichenica (Index of Atmospheric Purity). Questa operazione è basata su di una regressione IAP – 98° perc.

delle medie di 24 ore di SO₂, ottenuta nell'ambito di un altro studio effettuato da Nimis e al. (1990) a La Spezia.

Nello studio di Nimis (1991) l'area considerata dall'attuale progetto di biomonitoraggio risultava caratterizzata da bassi valori di IAP (biodiversità lichenica), con conseguente attribuzione di concentrazioni di 98° percentile che oscillavano da un valore minimo di circa 60 µg/m³ ad un valore massimo superiore ad 80 µg/m³ (Nimis e al., 1991).

Nella seguente tabella vengono riassunte le corrispondenze IAP – 98° perc. delle medie di 24 ore di SO₂ adottate nell'indagine effettuata sul territorio della regione Veneto:

Fasce di IAP	Fasce di concentrazione di 98° perc. delle medie di 24 ore di SO ₂ (µg/m ³)
0 – 5	> 84
6 – 10	76 – 84
11 – 20	61 – 75
21 – 30	46 – 60
31 – 50	17 – 45
51 – 70	5 – 16
> 70	< 5

Il valore di riferimento adottato rientra nell'intervallo di valori di 98° perc. SO₂ associato alla fascia definita a "inquinamento dell'aria molto basso", compresa tra 17 µg/m³ (IAP = 50) e 45 µg/m³ (IAP = 31) (Nimis e al., 1991), peraltro non presente nella porzione di territorio considerata.

Ne consegue che un contributo degli impianti Enel Produzione di 25 µg/m³, come 98° percentile delle medie di 24 ore di SO₂, è da ritenersi cautelativo per gli scopi della progettazione (delimitazione di un'area potenzialmente influenzata dalle emissioni Enel Produzione).

Il limite reale della rete è comunque collegato alla curva di isoconcentrazione dei 20 µg/m³, al fine di disporre di stazioni di riferimento ragionevolmente non influenzate dalle emissioni considerate.

Tale criterio può essere utilizzato anche per la valutazione della dispersione spaziale degli elementi in traccia emessi dagli impianti Enel Produzione poiché il particolato emesso ha dimensioni tali da essere paragonato, dal punto di vista diffusionale, ai gas.

Inoltre, a seguito di una specifica richiesta delle Autorità locali competenti in materia ambientale, si è concordato di estendere verso N, N-O e O l'area definita in precedenza (212FS19014 rev.0) con l'aggiunta di almeno un decina di nuovi quadranti, in cui individuare altre stazioni. L'estensione consente di considerare anche le direzioni dei venti che si verificano con minore ma comunque significativa frequenza.

Per quanto riguarda il biomonitoraggio degli ossidi di azoto, si dispone di una modellazione dei contributi alle concentrazioni al suolo che considera l'esercizio contemporaneo degli impianti Enel Produzione ed EDISON TERMOELETTRICA (Enel Produzione, 2000).

In questo caso, al fine di individuare l'area da sottoporre a monitoraggio biologico, è opportuno riferirsi alle Air Quality Guidelines dell'Organizzazione Mondiale della Sanità

(WHO, 1995), che considerano, tra gli altri, gli effetti degli ossidi di azoto sulla la vegetazione. Le indicazioni fornite sono costituite da un valore soglia di $30 \mu\text{g}/\text{m}^3$ come media annuale di NO_x , al disotto della quale non si rilevano effetti ambientali anche per esposizioni di lungo periodo.

Gli andamenti spaziali della media annuale di NO_x , stimata dalla modellazione dei contributi totali di tutti gli impianti considerati, mostra un valore massimo di $3,9 \mu\text{g}/\text{m}^3$ limitato ad un'area piuttosto esigua. Tale valore si colloca decisamente al disotto del valore guida suddetto ed in tale condizione è probabile che si verifichi l'assenza di sintomatologie specifiche su bioindicatori vegetali.

In considerazione, quindi, dell'ampiezza delle aree coinvolte dalle concentrazioni più elevate e dal valore massimo previsto, si può ritenere che l'area complessiva interessata dalla rete di biomonitoraggio sia più che sufficiente anche per il controllo delle emissioni di ossidi di azoto di Enel produzione ed EDISON TERMOELETTRICA.

1. CONFIGURAZIONE DELLA RETE

1.1. CRITERI DI DISTRIBUZIONE DELLE STAZIONI DI MONITORAGGIO

La distribuzione delle stazioni di biomonitoraggio è stata ottenuta utilizzando una griglia di riferimento a maglia regolare di 2×2 km, al fine di uniformarsi alle reti di biomonitoraggio Enel già esistenti in Italia (Rossano e Monfalcone). L'area coperta e la disposizione del reticolo vengono illustrate nella planimetria allegata (fig. 1, vd. Appendice 1).

L'applicazione dei criteri di ricerca delle stazioni, indicati nelle metodologie ANPA, comporta alcune difficoltà legate alle condizioni del territorio interessato: non è possibile muoversi sul territorio secondo lo schema proposto (cfr. Nimis P.L., 1999), sia a causa della viabilità non regolarmente distribuita sul territorio, sia a causa della difficoltà di attraversamento della proprietà privata, che in alcune aree raggiunge una notevole frammentazione (specialmente in ambito urbano).

La metodologia indicata è tipica delle indagini epidemiologiche forestali che vengono effettuate su vaste aree omogenee dal punto di vista paesaggistico, vegetazionale e compositivo.

In queste condizioni la probabilità di trovare soggetti idonei alle intersezioni dei reticoli o nelle aree limitrofe è molto elevata.

L'area interessata dal progetto è invece caratterizzata da una forte frammentazione, derivante dal diverso uso del suolo, che, oltre a determinare una distribuzione non omogenea dei biosensori, si traduce in una notevole limitazione di accesso alle differenti aree e quindi di movimento sul territorio.

Per i motivi sopra esposti la probabilità di trovare soggetti idonei per il monitoraggio alle intersezioni di griglia è estremamente bassa.

Tali difficoltà sono state riscontrate anche nella definizione della Reti di biomonitoraggio di Monfalcone e Rossano già approvate dal Ministero dell'Ambiente, dove al fine di ovviare a questi limiti applicativi si è optato per la ricerca delle stazioni all'interno dei quadranti (maglie della griglia) invece che alle intersezioni.

Questa soluzione ha consentito di reperire le stazioni facendo comunque riferimento ad uno schema spaziale.

Perciò per analogia è stato utilizzato lo stesso metodo che prevede l'esplorazione sistematica del quadrante secondo la viabilità presente e la possibilità di accesso ai fondi.

1.2. SCELTA DEGLI ELEMENTI IN TRACCIA DA DETERMINARE NEI BIOACCUMULATORI

La scelta degli elementi in traccia da considerare è stata fatta in funzione delle caratteristiche delle emissioni degli impianti Enel e di quelle ipotizzabili per gli impianti non Enel. Gli elementi in traccia da determinare nei bioaccumulatori sono quindi i seguenti: Al, As, Cd, Cr, Cu, Hg, Mn, Ni, Pb, Se, Ti, V, S tot, S org. e S inorg.

Gli elementi Al, As, Cr, Cu, Hg, Mn, Ni, Pb, Se, Ti e V sono presenti nelle emissioni degli impianti termoelettrici a carbone, anche se le quantità risultano estremamente variabili a seconda della provenienza del combustibile.

Tali elementi sono però contenuti in quantità significative anche nei suoli, che mostrano quindi una matrice simile a quella dei carboni; fa eccezione il Se che risulta contenuto in quantità relativamente superiori nei carboni rispetto ai suoli (10 volte). Quest'ultimo elemento, quindi, potrebbe fornire un'indicazione dell'influenza delle emissioni da carbone, compatibilmente, però, con la variabilità legata alla provenienza del combustibile.

Inoltre alcuni di questi elementi (es. As, Mn, Cr, Cu, Ni, Pb e V) possono derivare anche dai prodotti utilizzati in agricoltura.

Lo S tot, S org. e S inorg. potrebbero indicare una disponibilità superiore alla norma di S inorganico che in parte potrebbe provenire dalla combustione di combustibili fossili, oltre che dalle pratiche agricole (es. anticrittogamici).

Occorre comunque considerare che nelle aree immediatamente limitrofe alla zona industriale di Fusina alcuni metalli potrebbero derivare anche da processi produttivi piuttosto che da combustione di combustibili fossili.

I metodi analitici per la determinazione degli elementi in traccia in matrici vegetali sono indicati nell'appendice 1 del progetto, mentre per la determinazione di S tot, S org. e S inorg occorre fare riferimento al metodo proposto da Giesemann (1991); quest'ultimo metodo prevede l'utilizzo dell'analizzatore di zolfo LECO che può però essere sostituito anche da un analizzatore elementare CHNS. La determinazione dei tipi di zolfo non può essere applicata sul materiale lichenico a causa delle quantità estremamente contenute di cui normalmente si dispone.

Nell'applicazione dei metodi analitici proposti occorrerà garantire che i limiti di rilevabilità di ciascun elemento siano uguali o inferiori a valori della seguente tabella:

ELEMENTO	Limite di rilevabilità (µg/g)
Al	50
As	0,1
Cd	0,1
Cr	0,1
Cu	1
Hg	0,03
Mn	1
Ni	0,1
Pb	1
Se	0,05
Ti	0,5
V	0,1
S tot	100
S inorg	100
S org	*

* Parametro calcolato sulla base del contenuto di S tot e di S inorg

2. BIOSENSORI SELEZIONATI

Sulla base dei criteri indicati nella relazione di progetto, nonché degli studi disponibili per il territorio italiano ed in particolare per la pianura veneta sono stati identificati i seguenti **biosensori**:

BIOINDICAZIONE

Bioindicatori passivi

- **Licheni (forofita *Tilia sp.*)**: Il metodo si basa su una misura della Biodiversità Lichenica (BL) su tronchi d'albero, intesa come la somma delle frequenze delle specie presenti entro un reticolo di dieci unità.

BIOACCUMULO

Bioaccumulatori passivi

- **Licheni (*Xantoria parietina* e *Parmelia caperata*)**: determinazione delle concentrazioni di elementi in traccia nelle parti di tallo corrispondenti alla crescita dell'ultimo anno, individuabile allo stereomicroscopio come la parte di lobo di colore decisamente più chiaro rispetto al tallo degli anni precedenti decisamente più scuro.
- **Foglie di tiglio**: determinazione del contenuto di elementi in traccia nelle foglie di tiglio raccolte prima del viraggio di colore.

Bioaccumulatori attivi

- **Specie erbacea coltivata in vaso (*Lolium sp.*):** determinazione del contenuto di elementi in traccia nelle foglie di *Lolium sp.* coltivato in vasetti ed esposto in condizioni standard,
- **Moss Bags (sacchetti di muschio *Hypnum cupressiforme*):** determinazione del contenuto di metalli in traccia in una specie di muschio raccolto in aree naturali ed esposto in sacchetti di rete per un periodo inizialmente stabilito pari a 8 settimane. Tale periodo è stato successivamente ridotto a 6 settimane in quanto tale durata consentiva l'attuazione due cicli di esposizione, il primo dei quali con la centrale ferma per manutenzione e il secondo con la centrale praticamente a regime.

3. OPERAZIONI DI RILEVAMENTO.

Nei paragrafi che seguono vengono illustrate tutte le operazioni svolte nella rete di biomonitoraggio durante la campagna 2000 e riassunte, in estrema sintesi, nella seguente tabella:

Biosensore	N° stazioni	N° Cicli	N° settimane esposizione	Epoche di campionamento
Licheni per bioindicazione	67	1	-	Settembre-ottobre
Licheni per bioaccumulo	32	1	-	Ottobre
Tigli	65	1	-	Settembre
Lolium	13	3	4	Agosto, settembre, ottobre
Muschio	19 (*)	2	6	Agosto e ottobre

(*) A causa della perdita di un supporto, nel corso del primo ciclo di esposizione le stazioni che hanno prodotto dati sono state solo 18.

Per alcuni biosensori (licheni per bioindicazione, licheni per bioaccumulo e lolium) le metodologie di riferimento (ANPA e norme VDI) sono state applicate integralmente. Nei casi in cui, al contrario, siano stati messi in atto degli adattamenti (tigli e moss bags), si riporteranno per intero le metodologie ufficiali, evidenziando in particolare gli adattamenti che si sono resi necessari nel corso delle operazioni di campagna.

Al fine di consentire l'individuazione dei siti di rilevamento viene quindi presentato l'elenco delle schede relative a ciascuna stazione, contenenti le principali informazioni in merito alla posizione e alla natura del sito, nonché ai biosensori presenti. Come si noterà, ogni stazione è contraddistinta da un codice a quattro cifre, indice del quadrante di riferimento della rete. Per brevità, nella descrizione delle operazioni, le stazioni verranno richiamate esclusivamente mediante tale codice (es. "stazione 4181").

3.1 Licheni (bioindicazione)

L'applicazione del metodo elaborato da Nimis & al. (1989) si basa sui seguenti criteri:

- 1) le stazioni sono costituite da un numero di alberi variabile da 5 a 3 a seconda della maggiore o minore disponibilità di piante rispondenti agli standard stabiliti dal metodo su tutta l'area di studio. Le caratteristiche standard dei tronchi sono:
a) inclinazione del tronco non superiore ai 10 gradi, per evitare effetti dovuti all'eccessiva eutrofizzazione di superfici molto inclinate; b) circonferenza superiore ai 70 cm, per evitare di rilevare situazioni con flora lichenica pioniera; c) assenza di fenomeni evidenti di disturbo (verniciature, etc.);
- 2) le stazioni di campionamento vengono scelte in modo da coprire il territorio esaminato il più omogeneamente possibile.

Una volta individuata la stazione e quindi gli alberi adatti, su ciascuno viene posto il reticolo a 10 maglie delle dimensioni totali di 30 x 50 cm, ad un'altezza da terra superiore a 100 cm. Il centro del reticolo viene posto sulla parte del tronco dove la copertura lichenica è massima.

Su apposite schede, preventivamente preparate, vengono annotate le dimensioni del fusto (circonferenza rilevata ad 1,30 m di altezza da terra), l'esposizione in cui viene posto il reticolo, l'altezza da terra della base del reticolo ed il grado di copertura della flora lichenica.

Successivamente vengono annotate tutte le specie di licheni presenti all'interno del reticolo e la loro frequenza, intesa come numero di rettangoli in cui ogni specie è presente (i valori di frequenza possono quindi variare, per ciascuna specie, tra 1 e 10).

Dalla somma delle frequenze delle singole specie si ottiene il valore di Biodiversità Lichenica del singolo rilievo (BLr). L'indice di Biodiversità Lichenica della stazione (BLs) è dato dalla media aritmetica dei valori rilevati su ciascuno degli alberi che costituiscono la stazione.

Valori di BLs elevati indicano migliore qualità dell'aria, mentre valori bassi segnalano situazioni di degrado.

3.1.1. SCELTA DEL SUBSTRATO

La scelta degli alberi su cui effettuare il rilevamento della flora lichenica si basa su due presupposti fondamentali: a) ampia distribuzione nell'area di studio della/le specie usate; b) caratteristiche chimico fisiche della scorza favorevoli ad ospitare la flora lichenica, dal momento che influenzano in misura notevole la vegetazione (Barkman, 1958).

Nell'area di studio queste caratteristiche sono state riscontrate nel Tiglio (*Tilia spp.*), ampiamente distribuito soprattutto nei parchi, nei giardini e nelle alberature dei viali. Inoltre, essendo la scorza del Tiglio di tipo mesotrofico, rappresenta un substrato ideale per stimare le variazioni di pH indotte dall'inquinamento.

3.1.2. STRATEGIA DI CAMPIONAMENTO

Nonostante la ripartizione non omogenea degli alberi nell'ambito dell'area di studio si è cercato di realizzare un campionamento sistematico distribuendo le stazioni di

biomonitoraggio all'interno di una griglia di riferimento a maglie regolari di 2x2 km (fig. 3.1.), al fine di uniformarsi alle reti di biomonitoraggio Enel già esistenti in Italia (Rossano Calabro e Monfalcone).

La ricerca degli alberi adatti a costituire una stazione di rilevamento è cominciata a partire dal centro di ciascuna maglia della griglia. Da qui si è cercato di individuare gli alberi più vicini che avevano le caratteristiche adatte per essere sottoposti a rilevamento. In totale sono state realizzate 67 stazioni, nelle quali sono stati effettuati complessivamente 292 rilievi.

In poco più della metà delle 67 stazioni di rilevamento (34) la presenza di numerosi esemplari di Tiglio ha permesso l'effettuazione di 5 rilievi; in 23 stazioni, invece è stato possibile rilevare solamente 4 alberi, mentre nelle rimanenti 10 tre alberi.

In alcuni casi i rilievi sono stati effettuati anche su tigli dalle dimensioni di poco inferiori a 70 cm di circonferenza, derogando in certa misura rispetto a quanto stabilito dal metodo. Questa scelta è stata attentamente valutata e determinata dal fatto di non voler rinunciare a monitorare dei quadranti ritenuti importanti per la mappatura dell'area. In questi casi, comunque, prima di decidere l'effettuazione del rilievo è stata attentamente valutata la fessurazione della scorza, al fine di verificare l'esistenza di condizioni adatte all'insediamento di una vegetazione lichenica evoluta, e non semplicemente pioniera.

Per ciascuna stazione è stata compilata una scheda opportunamente predisposta che riporta:

- 1) il numero progressivo;
- 2) il nome della località e la quota corrispondente alla stazione;
- 3) la circonferenza degli alberi su cui sono stati effettuati i rilievi;
- 4) l'esposizione in cui è stato posto il reticolo di rilevamento;
- 5) l'altezza da terra della base del reticolo;
- 6) la copertura percentuale della flora lichenica, rilevata per classi di 10;
- 7) i dati relativi ai rilievi (lista delle specie, frequenza di ciascuna specie);
- 8) valore di Biodiversità Lichenica della stazione (BLs);
- 9) numero delle specie segnalate nella stazione.

3.1.2.1. VARIAZIONI RISPETTO ALLE STAZIONI DI PROGETTO.

Nel corso dei sopralluoghi preventivi al rilievo di campagna ci si è resi conto dell'inadeguatezza di alcune tra le stazioni che erano state individuate. Conseguentemente si è provveduto alla loro sostituzione, secondo quanto descritto qui di seguito.

Stazione inidonea	Motivazione	Azione
2773	Biosensori non ritenuti idonei	Sostituita con 2773IL
2975	Biosensori non ritenuti idonei	Sostituita con 2975IL
2169	Biosensori non ritenuti idonei per le ridotte dimensioni	Sostituita con 2169IL
1577	Stazione inadatta alla rilevazione lichenologica: due alberi erano stati tagliati. Nel quadrante non è stato possibile trovare un'altra stazione adatta.	Soppressa (recuperata con la 3171IL)
2175	Stazione inadatta alla rilevazione lichenologica: i biosensori erano pioppi. Nel quadrante non è stato possibile trovare un'altra stazione adatta.	Soppressa (recuperata con la 4189IL)
3979	Stazione inadatta alla rilevazione lichenologica	Sostituita con 3979IL

Le stazioni di nuova individuazione sono riportate in appendice. Tra queste si troverà anche la n° 4379IL, individuata allo scopo di coprire una zona di vuoto nella maglia dei biosensori.

3.2 Licheni (bioaccumulo)

La specie maggiormente diffusa nel territorio considerato è la *Xantoria parietina*, anche se in alcune stazioni è possibile ritrovare anche *Parmelia caperata*. Si è, quindi, proceduto al prelievo di entrambe le specie in funzione della loro disponibilità.

La metodica proposta da Bargagli et al. (1999) riportata in appendice, è risultata interamente applicabile.

I talli di *Xantoria parietina* o di *Parmelia caperata* sono stati prelevati sui forofiti della medesima stazione di bioindicazione, avendo cura di non prelevare nell'area del rilievo dell'indice di biodiversità o IAP, oppure su altri forofiti presenti nei dintorni della stazione stessa.

Le modalità di prelievo, preparazione ed analisi alle quali ci si è attenuti sono indicate in Bargagli e al. (1999).

Le operazioni di prelievo hanno avuto luogo nei giorni 28, 29 e 30 agosto.

Nel caso specifico la raccolta sarà effettuata con la stessa frequenza delle campagne di rilievo dell'indice di biodiversità (2000 e 2002). La scarsità di talli suggerisce infatti di limitare il prelievo a soli due anni non consecutivi.

3.3 Bioaccumulo fogliare su tiglio

Per il bioaccumulo fogliare sono stati scelti individui del genere *Tilia* poiché presenti con maggiore uniformità sul territorio indagato, rispetto alle altre specie comuni nella pianura veneta (es. pioppo); ciò è dovuto alla considerevole antropizzazione della parte nord del territorio, dove è più probabile la presenza del tiglio come specie ornamentale nei giardini privati o come alberatura nelle aree pubbliche. Inoltre la scelta del tiglio può consentire il confronto con i dati di bioaccumulo fogliare provenienti dalla rete di biomonitoraggio di Monfalcone.

Di seguito si riporta la metodica proposta dalla norma VDI 3792 (part 5), dettagliando per ciascuno dei suoi punti le modalità operative che sono state seguite. Vengono qui omessi i riferimenti alla scelta dei siti di misura e alla scelta della specie, in quanto tali aspetti sono stati ampiamente affrontati e risolti in sede di progettazione.

3.3.1 Scelta degli alberi da misurare

Testo della norma: "gli alberi prescelti non dovrebbero presentare sintomi di danneggiamento visibile, perché un accumulo indisturbato di sostanze presenti nell'aria avviene soltanto in un tessuto intatto. Bisogna scegliere quegli alberi che sono esposti da tutti i lati o nella parte della chioma da cui si devono fare i prelievi. Se più alberi sono disponibili in un sito di misura, ad es. in un bosco, bisognerebbe effettuare un prelievo da almeno tre alberi".

Resoconto attività: lo stato sanitario dei biosensori è sempre risultato soddisfacente per ciò che concerne le parti legnose (assenza di malattie crittogamiche, di insetti del legno e di cancri). In alcune stazioni, tuttavia, ci si è trovati di fronte a fenomeni di

senescenza precoce della chioma, presumibilmente causata da una carenza idrica. In un caso (stazione 3979) i biosensori erano stati tagliati. Ciò ha reso necessaria l'individuazione di una nuova stazione, a circa 500 m di distanza dalla precedente (vd. schede).

Di seguito si riporta l'elenco delle stazioni in cui si è incontrato questo problema e delle operazioni messe in atto per la soluzione.

Stazione	Soluzione adottata
3373	Sostituzione di tutti i biosensori
1575	Sostituzione della terza pianta a partire dalla panchina con la quinta
1969AF	Sostituzione della terza pianta a partire dalla chiesa con la quarta
3385	Sostituzione delle posizioni 19° e 20° a partire dai bagni del camping con la 2° e la 3°
3985	Sostituzione della 2° e 3° pianta con la 5° e la pianta isolata oltre l'ingresso dei vagoni ferroviari
4177	Sostituzione dei biosensori 1° e 3° con l'ultima pianta a sinistra del cancello piccolo e con la pianta successiva a questa proseguendo verso destra per entrare nel cancello
4179	Sostituzione dei biosensori 1° e 2° con la 2° e 3° pianta a sinistra del cancello
4183	Sostituzione del biosensore 3° con la prima pianta a sinistra del cancello

3.3.2 Tempi di prelievo

Testo della norma: "il periodo di prelievo è nella tarda estate fino all'autunno, prima che il fogliame cambi colore. Nelle conifere i prelievi sono possibili anche dopo, fino all'inizio dell'inverno. Se sono previste conifere e latifoglie insieme, allora i prelievi vanno effettuati contemporaneamente.

In generale il periodo di prelievo è da ridurre al minimo e non dovrebbe superare tre settimane. Nel caso di misure fatte in anni diversi, bisogna badare ad un prelievo effettuato in uno stato fisiologico paragonabile delle foglie."

Resoconto attività: la norma è stata integralmente rispettata. Il campionamento, infatti, ha avuto inizio il 13 settembre, per poi concludersi il 22 dello stesso mese.

3.3.3 Prelievo del campione

Testo della norma: "il prelievo deve avvenire sempre alla stessa altezza della chioma esposta. I prelievi parziali dovrebbero essere della stessa quantità e, per motivi di rappresentatività, rendere un totale di almeno 6 gr di sostanza secca analizzabile. Il prelievo può essere eseguito con delle forbici su bastone oppure con un veicolo munito di impianto di sollevamento. I prelievi freschi, avvolti in sacchetti di polietilene, vanno portati il giorno stesso al laboratorio e quindi preparati. Se ciò non fosse possibile,

bisogna tenerli al fresco (ca. 4°C); la preparazione deve comunque essere effettuata entro una settimana dal prelievo.

Inoltre vanno riportati i dati richiesti nel foglio di raccolta dati di campionamento (vedi appendice norma VDI 3792 part 5)".

Resoconto attività: la norma è stata rispettata. In particolare, stimando un contenuto di acqua delle foglie tal quali pari al 60-70%, sono stati prelevati sempre almeno 40 grammi per ciascuno degli alberi prescelti, curando che il prelievo di materiale fogliare avvenisse in maniera omogenea nelle varie direzioni. Una volta prelevati, i campioni venivano collocati in un frigo portatile e trasportati in laboratorio la sera stessa del campionamento. In due casi, al contrario, il trasporto ha avuto luogo il giorno successivo e i campioni sono stati nottetempo conservati in frigo.

3.3.4 Preparazione dei campioni.

Testo della norma: "nel trattare i campioni, dal prelievo fino al momento dell'analisi, si dovrà prestare particolare attenzione a non contaminarli con gli stessi elementi da determinare (ad es. durante il procedimento della macinazione).

Le foglie dei prelievi dalle latifoglie vengono liberate dai piccioli. A seconda dello scopo dell'indagine può essere necessario effettuare le determinazioni sui campioni lavati oppure non lavati. Nel primo caso, i prelievi vengono lavati due volte per 30 secondi con acqua di rubinetto e una volta con acqua. Il lavaggio avviene sui prelievi ancora freschi e turgescenti. Il materiale vegetale va poi essiccato in un armadio essiccatore con circolazione d'aria, generalmente a 80°C, e durante il processo di essiccazione deve essere rivoltato varie volte.

I campioni vengono poi macinati (ad es. in un macinacaffè) e conservati in contenitore di polietilene.

Se le analisi non vengono effettuate immediatamente, i prelievi dovrebbero essere tenuti nel congelatore o almeno ad una temperatura di -5°C, per evitare eventuali perdite di sostanza. Prima della futura analisi si raccomanda una seconda essiccazione di ca. 1 ora generalmente a 80°C.

La finezza della macinazione dipende dal peso necessario per l'analisi, cioè più basso è il peso e più fine deve essere il materiale macinato (per il peso di 1 g. la grandezza del granello deve essere inferiore a 0,2 mm.).

Il macinacaffè va pulito dopo ogni operazione con un pennello e soffiato con aria compressa sotto uno sfogo. In tutte le manovre dal prelievo all'analisi bisogna stare molto attenti al pericolo di contaminazione dei campioni con gli elementi che si vogliono misurare (ad es. nella macinazione)".

Resoconto attività: la norma è stata integralmente rispettata, con l'accorgimento di non esporre il materiale a temperature superiori a 40°C, al fine di non alterare il dato relativo al mercurio.

3.4. Specie erbacea coltivata in vaso (*Lolium sp.*)

La metodica proposta dalla VDI 3957 part 2 è il riferimento per la realizzazione e la gestione delle stazioni che ospiteranno il bioaccumulatore attivo. La norma VDI 3957 part 2, che dovrebbe sostituire la norma VDI 3792 part 1, è attualmente in corso di approvazione; ma è già stata applicata nel biomonitoraggio dei lander della Baviera e del Nord-Reno Westfalia sotto il controllo della TÜV Sddeutschland, organismo di certificazione competente in materia ambientale ed esperto nella verifica dell'applicazione delle norme VDI. L'aggiornamento della norma precedente, che risale al 1978, si è reso necessario al fine di eliminare alcuni inconvenienti di allevamento che si erano verificati nella sua applicazione.

Le principali variazioni rispetto alla norma precedente sono:

- quantità di semi impiegata per ogni vaso (\varnothing 14 cm) è di 0,6 g (circa 39 g/m²), decisamente superiore alla quantità prevista in precedenza (30 g/ m²),
- semina effettuata direttamente nei vasi di esposizione già predisposti con il dispositivo di alimentazione idrica,
- alimentazione idrica garantita da un dispositivo in fibra di vetro e non da un cilindro poroso in ceramica,
- vasi di esposizione con maggiore profondità e quindi con una quantità di terriccio più elevata, che garantisce una maggiore possibilità di crescita per l'apparato radicale, che a sua volta consente una maggiore efficienza nella nutrizione idrica e minerale, riducendo il rischio di carenze,
- portavasi a tenuta idrica di maggiore capacità, in grado di dare una maggiore garanzia contro il rischio di disseccamento,
- tempo di esposizione di quattro settimane contro le due previste in precedenza,

Le semine hanno avuto luogo in una serra presa in locazione presso un'azienda agricola in comune di Gravellona Lomellina, a pochi chilometri dalla sede di Terra Viva.

Data la stagione avanzata, è stato sufficiente procedere alle semine quattro o cinque settimane prima dell'esposizione.

Il terriccio impiegato, fatto arrivare appositamente dalla Germania, ha una concentrazione di metalli nota e certificata.

Prima della semina si è proceduto alla somministrazione di 200 ml della soluzione nutritiva prevista dalla norma VDI 3792. Un'identica quantità è stata somministrata subito dopo aver ricoperto i semi con un sottile strato di terriccio di coltura.

Lo stato fisiologico e sanitario delle piantine veniva controllato nel corso di visite quotidiane, durante le quali si provvedeva all'irrorazione dei vasi con acqua deionizzata spruzzata in gocce piccolissime, al fine di evitare la costipazione del terriccio e il danneggiamento delle piantine.

Una volta raggiunta un'altezza di 10-12 cm, le piantine venivano tagliate in maniera uniforme, a un'altezza di 4 cm dal terreno.

Le esposizioni si sono susseguite in tre cicli di 28 giorni:

- 1° ciclo dal 27 luglio al 24 agosto;
- 2° ciclo dal 24 agosto al 20 settembre
- 3° ciclo dal 20 settembre al 18 ottobre

Per ciascuna stazione era prevista la produzione di un solo campione per ciclo. A scopo cautelativo, tuttavia, sono stati collocati due vasi per stazione, posti all'interno di portavasi realizzati ad hoc da TÜV Suddeutschland, in grado contenere circa 3.8 litri d'acqua. Tali portavasi, riempiti d'acqua, e una volta postovi sopra il vaso, venivano inseriti su appositi supporti, fissati a terra mediante corde e picchetti, oppure legati a pali di recinzioni. Il fatto di aver predisposto due vasi per stazione ha consentito di ottenere una biomassa sufficiente per le analisi anche nelle situazioni in cui in uno dei due vasi si siano verificati problemi per la crescita delle piante (es. danneggiamenti prodotti da ignoti o fenomeni di carenza idrica).

Il rifornimento d'acqua è stato sempre garantito, mediante una visita di controllo nel corso del ciclo. Tale rifornimento, nel primo ciclo, è stato effettuato a metà mese esatta. Lo sviluppo vegetativo della seconda parte del ciclo, tuttavia, si è rivelato di gran lunga superiore rispetto alla fase iniziale. Ciò ha comportato, complici anche le temperature elevate, l'esaurimento della riserva d'acqua in tutti i vasi, con la comparsa di disseccamento nelle seguenti stazioni:

3781, 3981, 3583, 2977, 3393, 2379, 2579 Disseccamento delle foglie in entrambi i vasi

3983, 4181, 3383, 3175, 2581 Disseccamento delle foglie in un solo vaso

In quasi tutti i vasi contenenti piante secche è stato possibile osservare che, alla base delle foglie, era ancora presente del tessuto verde, a testimonianza del fatto che il disseccamento si era verificato negli ultimissimi giorni (2-3) prima del taglio. Cionondimeno, nelle stazioni in cui si è trovato sia un vaso secco sia un vaso verde, le due biomasse sono state mantenute separate e sottoposte così ad analisi. In tal modo ci si prefigge di verificare se il disseccamento precoce si sia tradotto in una riduzione delle quantità di metalli accumulati (ed eventualmente in quale misura) oppure se l'alterazione fisiologica e microambientale verificatasi sia stata tale da inficiare la validità della misura di bioaccumulo.

Nei cicli successivi, quindi si è adottato l'accorgimento di effettuare il rifornimento di acqua nei sottovasi tra il 20° e il 22° giorno del ciclo, consentendo alle piante di disporre della massima quantità d'acqua nel momento in cui più intensa è la traspirazione. In tal modo non si è più manifestato alcun sintomo di siccità.

Di seguito vengono riportati i Fogli Raccolta Dati relativi ai tre cicli di esposizione.

Foglio Raccolta Dati Lolium – Primo ciclo

Codice stazione	descrizione	Periodo	codice	h	stadio fenologico inizio	trattamenti durante esposizione	patologie	Stato delle piante al prelievo		
								parassiti	altri danni	note
3783	Centrale Marghera	27/7-23/8	37832308	175	accestimento	no	no	no	no	1v con lievi segni di perdita di turgore
3781	Forte Tron	27/7-23/8	37812308	150	accestimento	no	no	no	no	entrambi secchi
3983	Recinto ETAM	27/7-23/8	39832308	155	accestimento	no	no	no	no	1v secco
3981	Orto sig. Bobo	27/7-23/8	39812308	135	accestimento	no	no	no	no	entrambi secchi, in un v un po' di verde
4181	Asilo Chrignago Sacro Cuore	27/7-23/8	41812308	150	accestimento	no	no	no	no	1v secco
3583	Inceneritore AMAV	27/7-23/8	35832308	160	accestimento	no	no	no	no	entrambi secchi
3383	Sig. Bortolato, az. agricola	27/7-23/8	33832308	140	accestimento	no	no	no	no	1v secco
2977	Rag. Canova, az. agricola	27/7-23/8	29772308	160	accestimento	no	no	no	no	entrambi secco, in un v un po' di verde
3175	Centrale Sambruson	27/7-23/8	31752308	140	accestimento	no	no	no	no	1v secco
3393	Lido di Venezia	12/7-24/8	33932408	160	accestimento	no	no	no	no	entrambi secchi
2379	Valle Figheri	12/7-24/8	23792408	140	accestimento	no	no	no	no	entrambi secchi
2579	Valle Cornio basso	12/7-24/8	25792408	220	accestimento	no	no	no	no	entrambi secchi
2581	Valle Zappa	12/7-24/8	25812408	140	accestimento	no	no	no	no	1v secco

nb: anche quando le piante erano secche, alla base erano ancora verdi

Foglio Raccolta Dati Lolium – Secondo ciclo

Codice	descrizione	Periodo	codice	h	stadio fenologico inizio	trattamenti durante esposizione	patologie	Stato delle piante al prelievo		
								parassiti	altri danni	note
3783	Centrale Marghera	23/8-20/9	37832009	175	accestimento	no	no	no	no	
3781	Forte Tron	23/8-20/9	37812009	150	accestimento	no	no	no	no	
3983	Recinto ETAM	23/8-20/9	39832009	155	accestimento	no	no	no	no	
3981	Orto sig. Mario Bobo	23/8-20/9	39812009	135	accestimento	no	no	no	no	
4181	Asilo Chrignago Sacro Cuore	23/8-20/9	41812009	150	accestimento	no	no	no	no	
3583	Inceneritore AMAV	23/8-20/9	35832009	160	accestimento	no	no	no	no	uno dei due vasi è stato oggetto di atto vandalico documentato (carta e polistirolo coprivano parte della superficie del vaso)
3383	Sig. Bortolato, az. agricola	23/8-20/9	33832009	140	accestimento	no	no	no	no	
2977	Rag. Canova, az. agricola	23/8-20/9	29772009	150	accestimento	no	no	no	no	
3175	Centrale Sambruson	23/8-20/9	31752009	140	accestimento	no	no	no	no	
3393	Lido di Venezia	24/8-21/9	33932109	160	accestimento	no	no	no	no	
2379	Valle Figheri	24/8-20/9	23792009	140	accestimento	no	no	no	no	il vaso da 45g è stato trovato pieno di vespe e afidi
2579	Valle Cornio basso	24/8-20/9	25792009	220	accestimento	no	no	no	no	
2581	Valle Zappa	24/8-20/9	25812009	140	accestimento	no	no	no	no	

Foglio Raccolta Dati Lolium – Terzo ciclo

Codice	descrizione	Periodo	codice	h	stadio fenologico inizio	trattamenti durante esposizione	patologie	Stato delle piante al prelievo		
								parassiti	altri danni	note
2379	Valle Figheri	20/9-18/10	23792408	140	accestimento	no	no	no	si (**)	Nel vaso 2 trovata una vespa
2579	Valle Cornio basso	20/9-18/10	25792408	220	accestimento	no	no	no	si (**)	Nel vaso 2 trovati una piuma e un ragno
2581	Valle Zappa	20/9-18/10	25812408	140	accestimento	no	no	no	si (**)	Nel vaso 2 trovata una vespa
2977	Rag. Canova, az. agricola	20/9-18/10	29771810	150	accestimento	no	no	no	no	
3175	Centrale Sambruson	20/9-18/10	31751810	140	accestimento	no	no	no	si (**)	
3383	Sig. Bortolato, az. agricola	20/9-18/10	33831810	140	accestimento	no	no	no	no	
3583	Inceneritore AMAV	20/9-18/10	35831810	160	accestimento	no	no	no	no	
3781	Forte Tron	20/9-18/10	37811810	150	accestimento	no	no	no	no	
3983	Recinto ETAM	20/9-18/10	39831810	155	accestimento	no	no	no	no	
3783	Centrale Marghera	20/9-18/10	37831810	175	accestimento	no	no	no	no	
3981	Orto sig. Mario Bobo	20/9-18/10	39811810	135	accestimento	no	no	no	no	
4181	Asilo Chrignago Sacro Cuore	20/9-18/10	41811810	150	accestimento	no	no	no	no	
3193	Lido di Venezia	20/9-18/10	33932408	160	accestimento	no	no	no	no	un vaso non c'era più: è stato trovato a terra a 50 mt solo il vaso vuoto senza ne stoppini né terra né erba

** =alcuni disseccamenti apicali (su circa il 5% delle piante), forse per il freddo

Una volta asportato, il materiale fogliare di ogni vaso veniva pesato, avendo cura di deporre un foglio di carta da filtro tra foglie e piatto, in plastica, della bilancia. Esso quindi veniva posto all'interno di sacchetti per alimenti e conservato in un frigo portatile. Il trasferimento dei campioni al laboratorio veniva effettuato la sera stessa del prelievo o, al più tardi, il giorno successivo, senza interruzione della catena del freddo. Anche per i campioni di *Lolium sp.*, la temperatura di essiccazione non ha superato i 40°C per evitare la perdita di Hg.

3.5 Moss Bags (sacchetti di muschio)

La metodica proposta da Castello et al. (1999) è il riferimento per la realizzazione e la gestione del sistema di bioaccumulo mediante muschi. La specie impiegata per lo studio del bioaccumulo di metalli tramite moss bags è *Hypnum cupressiforme*.

3.5.1 Campionamento

Testo della proposta di norma

- 1) La raccolta del materiale per la preparazione dei moss bags va fatta preferibilmente in una giornata e in un'unica stazione di campionamento, posta in aree possibilmente naturali, lontane da evidenti fenomeni di inquinamento.
- 2) I tappetini di muschio vengono prelevati dal tronco di uno o più alberi, che possono appartenere anche a generi diversi.
- 3) Si devono evitare situazioni di campionamento disomogenee o situazioni di evidente disturbo, costituite da:
 - 3a) tronchi d'albero eccessivamente inclinati o contorti;
 - 3b) parti del tronco con periodico percolamento di acqua;
 - 3c) presenza di fili metallici, verniciature, ecc.
- 4) E' consigliabile effettuare numerosi prelievi di tappetini di muschio in punti diversi dei tronchi. In questo modo il materiale risulterà più omogeneo e meno influenzato dalla variabilità naturale nella concentrazione di metalli nei tessuti muscinali.
- 5) I prelievi vanno effettuati ad un'altezza da terra superiore ai 100 cm per evitare forti contaminazioni da materiale terrigeno.
- 6) Le dimensioni dei tappetini possono essere diverse; i tappetini vengono prelevati in toto, senza distinguere le parti basali più vecchie, di colore bruno, dalle parti apicali più giovani, di colore verde.
- 7) I tappetini di muschio vengono asportati dai tronchi con l'uso di un temperino in acciaio inossidabile. Il materiale viene poi inserito in una o più buste di carta da filtro.
- 8) La quantità di materiale da campionare va stimata considerando i seguenti punti:
 - 8a) la quantità di muschio di un moss-bag corrisponde a 400 mg di materiale secco;
 - 8b) si deve stabilire in anticipo il numero totale di campioni di moss-bags che verranno successivamente esposti nell'area di indagine;
 - 8c) per effettuare una valutazione dei valori contaminazione dei campioni di muschio prima dell'esposizione, vanno analizzati almeno 5 campioni (ca. 200 mg ciascuno), prelevati dal materiale pronto per l'esposizione;**

Resoconto attività:

- 1) Il prelievo del campione ha avuto luogo il 4 luglio 2000 in località Ronchi, comune di Vigevano, all'interno di un querceto mesofilo nel territorio del Parco Regionale Lombardo della Valle del Ticino, il più grande parco fluviale d'Europa. Le coordinate del punto di prelievo sono le seguenti: N 5015275 E 1494918 (coordinate Gauss Boaga fuso ovest).

- 2) Il prelievo è stato effettuato su due alberi, entrambi appartenenti alla specie *Quercus robur*.
- 3) L'indicazione è stata recepita. I tronchi da cui è stato effettuato il prelievo sono dritti e non presentano segni di disturbo.
- 4) L'indicazione è stata integralmente recepita.
- 5) L'indicazione è stata integralmente recepita.
- 6) L'indicazione è stata integralmente recepita.
- 7) L'indicazione è stata recepita, anche se per l'operazione ci si è aiutati anche manualmente, curando di indossare guanti in pvc.
- 8) L'indicazione è stata integralmente recepita.

3.5.2 Realizzazione dei moss bags

Testo della proposta di norma

9) I tappetini di muschio vengono portati in laboratorio per la preparazione entro 1-2 giorni dal campionamento. I campioni vengono sottoposti ad una pulizia grossolana, volta alla rimozione di terriccio, pezzi di corteccia d'albero o di foglie ed altri elementi estranei; è consigliabile effettuare la pulizia al microscopio binoculare con l'aiuto di pinzette in acciaio inossidabile. Non si separano i tessuti verdi più giovani da quelli senescenti di colore bruno, ma vanno rimosse le parti molto sporche di terriccio.

10) I tappetini di muschio ripuliti vengono riuniti, formando un unico campione da sottoporre al lavaggio.

11) La procedura del lavaggio prevede l'esecuzione di ripetuti brevi lavaggi del materiale in acqua distillata. Ogni lavaggio dura alcuni minuti (5-10 minuti): il materiale viene posto in un unico recipiente contenente acqua distillata, delicatamente agitato e quindi rimosso, per essere poi sottoposto al lavaggio successivo con altra acqua. Si consiglia l'effettuazione di 7 lavaggi successivi, che assicurano una migliore efficienza di rimozione dei metalli, ed in particolar modo dei metalli associati al particolato.

12) Il materiale viene fatto asciugare all'aria.

13) L'allestimento dei moss bags avviene entro 1-2 giorni dalla fine del trattamento, secondo la seguente procedura:

13a) si utilizzano pezzi di reticella di nylon di 10 x 10 cm, con maglia di 1-2 mm, chiusi con un filo di nylon per formare sacchetti sferici aventi diametro di 3-4 cm;

13b) in ciascun sacchetto viene posta una quantità di muschio pari a 400 mg; il materiale non deve venir compresso nel sacchetto, per consentire una circolazione d'aria anche nelle parti centrali del campione.

Resoconto attività

- 9) L'indicazione è stata integralmente recepita
- 10) L'indicazione è stata integralmente recepita

- 11) L'indicazione è stata recepita, con la sola differenza che i lavaggi effettuati sono stati otto.
- 12) Il materiale è stato fatto asciugare per circa 48 ore
- 13) L'allestimento dei moss bags ha avuto luogo immediatamente, seguendo le procedure indicate.

3.5.3 Esposizione dei moss-bags.

Testo della proposta di norma

14) I moss-bags vanno collocati ad un'altezza di 1,5-2 m dal suolo. Essi vengono fissati tramite filo di nylon direttamente ai rami di alberi isolati o su supporti adeguati, evitando la prossimità di edifici, boscaglie e siepi fitte. Si deve inoltre evitare di posizionare i campioni in prossimità di strade, a meno che non sia previsto un monitoraggio specifico di tali aree. Può essere utile collocare un campione di controllo anche nella stazione di raccolta del materiale. Se il supporto per i moss-bags è costituito da alberi, il campione va attaccato sui rami più esterni di alberi possibilmente isolati, evitando le zone ad elevata densità fogliare. Alternativamente, è possibile rimuovere la copertura fogliare sovrastante; durante la stagione invernale sono quindi da preferirsi le latifoglie. I sacchetti devono essere collocati in posizioni distanti dal tronco e dai rami principali. Va inoltre garantita una distanza di 5-10 cm dal ramo periferico su cui sono appesi.

15) Bisogna evitare di esporre i moss bags durante periodi con forti precipitazioni temporalesche.

16) Prima dell'esposizione, ogni moss-bag va accuratamente bagnato con acqua deionizzata.

17) In ciascuna stazione di campionamento è bene esporre almeno 3 moss bags per ridurre possibili effetti di disturbo determinati da variazioni a piccola scala nelle concentrazioni di metalli in traccia.

18) La collocazione dei moss-bags deve avvenire nel più breve tempo possibile (1-3 giorni). Il periodo di esposizione dei moss-bags va da un minimo di 4 ad un massimo di 9 settimane. La raccolta dei campioni deve seguire la stessa sequenza temporale della collocazione, affinché ogni moss bag rimanga esposto per lo stesso periodo di tempo.

Inoltre il progetto prevedeva anche che i sacchetti fossero esposti due volte all'anno per un intervallo di 8 settimane durante il periodo primaverile - estivo. Per il primo anno di gestione era prevista l'esposizione, in ogni stazione, di 3 sacchetti di muschio da analizzare separatamente, al fine di valutare la variabilità del biosensore. Negli anni successivi, invece, si prevede un solo sacchetto per stazione.

Il materiale da esporre doveva essere analizzato preventivamente al fine di determinare il contenuto iniziale di metalli e la sua variabilità.

Resoconto attività

14) Le indicazioni sono state recepite. Il campione di controllo nella zona di raccolta non è stato predisposto in quanto non previsto dal progetto (la zona, inoltre si trova all'interno di un bosco abbastanza fitto). In alcune stazioni si poneva il problema

dell'assoluta mancanza di vegetazione arborea e di qualsiasi altro possibile supporto. Per tale ragione è stato predisposto una sorta di alberello artificiale, costituito da un palo di legno alto circa due metri, conficcato nel terreno per mezzo di una vite plastica del genere di quelle utilizzate per gli ombrelloni da spiaggia. All'estremità più alta del palo sono stati realizzati dei fori nei quali venivano inseriti i "rametti", costituiti da asticelle di legno lunghe 50 cm. Tale tecnica è stata adottata anche nelle situazioni in cui, malgrado la presenza di alberi che avrebbero potuto prestarsi come supporti, essi si trovassero troppo vicini a fonti di disturbo (es. passaggio di mezzi agricoli). Gli alberelli artificiali sono stati utilizzati nelle seguenti stazioni: 1777 (solo nel primo ciclo di esposizione), 2979 (solo nel secondo ciclo) e 3181 (in entrambi i cicli). L'alberello collocato nella stazione 1777, tuttavia, è andato perso a causa di un'alta marea eccessiva o di un atto vandalico e per il secondo ciclo è stata spostata in una zona in cui erano disponibili degli alberi.

15) L'indicazione è stata integralmente recepita.

16) L'indicazione è stata integralmente recepita.

17) L'indicazione è stata integralmente recepita. Nella stazione 1775, tuttavia, nel corso del primo ciclo di esposizione, uno dei tre sacchetti non è stato rinvenuto.

18) La collocazione dei moss-bags è sempre stata ultimata nell'arco di 36 ore. Il periodo di esposizione è stato di sei settimane, in due cicli (dal 12 luglio al 23 agosto e dal 20 settembre al 2 novembre), il primo dei quali durante il periodo di fermo impianti della centrale ENEL di Fusina e il secondo con la centrale in funzione.

Foglio Raccolta Dati Moss Bags – Primo ciclo

Codice	descrizione	Periodo	bag 1			bag 2			bag 3			
			codice	h	aspetto	codice	h	aspetto	codice	h	aspetto	
3783	Centrale Marghera	12/7-23/8	378323081	200	2	378323082	200	2	378323083	210	1	
3781	Forte Tron	12/7-23/8	378123081	160	1	378123082	170	2	378123083	190	1	
3983	Recinto ETAM	12/7-23/8	398323081	200	1	398323082	180	1	398323083	200	1	
3981	Orto sig. Mario Bobo	12/7-23/8	398123081	155	2	398123082	200	2	398123083	215	1	
4181	Asilo Chrignago Sacro Cuore	12/7-23/8	418123081	180	1	418123082	180	1	418123083	170	1	
3583	Inceneritore AMAV	12/7-23/8	358323081	155	4	358323082	160	4	358323083	170 (2)	4	
3383	Sig. Bortolato, az. agricola	12/7-23/8	338323081	135	3	338323082	155	2	338323083	140	3	
3181	barena: barca	12/7-23/8	318123081	150	3	318123082	150	3	318123083	160	3	
2977	Rag. Canova, az. agricola	12/7-23/8	297723081	175	2	297723082	220	3	297723083	200	2	
2777	Oasi WWF Valle Averno (1)	12/7-23/8	277723081	200	2	277723082	220	2	277723083	130	2	
2775	Campagna Lupia	12/7-23/8	277523081	180	1	277523082	190	2	277523083	200	1	
3175	Centrale Sambruson	12/7-23/8	317523081	195	1	317523082	180	2	317523083	200	1	
3393	Lido di Venezia	12/7-23/8	339324081	270	2	339324082	240	3	339324083	240	2	
1977	Valle Morosini	12/7-23/8	197724081	150	3	197724082	190	3	197724083	180	2	
1775	Per Cason delle Secche	12/7-23/8	177524081	240	2	177524082	250	2	177524083	non c'era più il moss bag		
1777	Cason delle Secche	12/7-23/8	non c'e più l'espositore					non c'e più l'espositore				
2379	Valle Figheri	12/7-23/8	237924081	180	3	237924082	140	3	237924083	140	2	
2579	Valle Cornio basso	12/7-23/8	257924081	160	1	257924082	160	2	257924083	185	2	
2581	Valle Zappa	12/7-23/8	258124081	170	2	258124082	170	3	258124083	140	2	

aspetto, da 1 (poco o per nulla secco) a 5 (tutto secco)

(1) le h sono misurate dal piede della pianta, che si trova su un arginello alto circa 1 m

(2) si notavano piccole necrosi

I moss bags il cui codice è riportato in **neretto** presentavano nelle loro pieghe una lanuggine nella quale avevano nidificato degli aracnidi

Foglio Raccolta Dati Moss Bags – Secondo ciclo

Codice	descrizione	Periodo	codice	bag 1 h	aspetto	codice	bag 2 h	aspetto	codice	bag 3 h	aspetto
1775	per Cason delle Secche	22/9-2/11	177702111	240	1	177702112	240	1	177702113	190	1
1977	Valle Morosini	22/9-2/11	197702111	170	1	197702112	180	1	197702113	190	1
1975	Valle Morosini	22/9-2/11	197502111	180	1	197502112	200	1	197502113	170	1
2379	Valle Figheri	22/9-2/11	237902111	190	2	237902112	180	2	237902113	150	2
2579	Valle Cornio basso	22/9-2/11	257902111	220	1	257902112	170	1	257902113	170	2
2581	Valle Zappa	22/9-2/11	258102111	200	3	258102112	170	3	258102113	190	2
2777	Oasi WWF Valle Averno (1)	22/9-2/11	277702111	200	1	277702112	240	2	277702113	190	1
2775	Campagna Lupia	22/9-2/11	277502111	210	1	277502112	210	1	277502113	220	1
3175	Centrale Sambruson	22/9-2/11	317502111	220	2	317502112	270	2	317502113	210	1
3583	Inceneritore AMAV	22/9-2/11	358302111	170	3	358302112	150	3	358302113	170	3
3983	Recinto ETAM	22/9-2/11	398302111	180	2	398302112	180	2	398302113	200	1
3783	Centrale Marghera	22/9-2/11	378302111	320	3	378302112	270	2	378302113	340	2
3193	Lido di Venezia	22/9-2/11	339302111	280	2	339302112	300	2	339302113	270	3
4181	Asilo Chrignago Sacro Cuore	22/9-2/11	418102111	155	1	418102112	165	1	418102113	175	1
3981	Orto sig. Mario Bobo	22/9-2/11	398102111	185	1	398102112	200	1	398102113	195	1
3781	Forte Tron	22/9-2/11	378102111	180	1	378102112	160	1	378102113	135	1
3383	Sig. Bortolato, az. agricola	22/9-2/11	338302111	160	2	338302112	140	2	338302113	150	3
2977	Rag. Canova, az. agricola	22/9-2/11	297702111	165	2	297702112	150	1	297702113	155	1(**)
3181	barena: barca	22/9-2/11	318102111	160	3	318102112	160	3	318102113	160	2

aspetto, da 1 (poco o per nulla secco) a 5 (tutto secco)

(1) le h sono misurate dal piede della pianta, che si trova su un arginello alto circa 1 m

le h in **neretto grande** sono così alte perché i fili si erano attorcigliati. Le h originarie erano attorno a 220 (250 per il Lido)

** = presenza di tracce di materiale organico non bene identificabile, probabilmente escrementi di uccelli.

4. ELABORAZIONI.

4.1. BIOINDICAZIONE LICHENICA.

4.1.1 Elaborazioni cartografiche.

Tutte le elaborazioni cartografiche sono state effettuate con metodiche computerizzate, allo scopo di eliminare interpretazioni soggettive nel riporto dei risultati.

E' stato utilizzato il package di programmi SURFER (Golden Software Inc., 1989), 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 nell'area di studio, è basato sul principio del valore medio di BLs ponderato in base alla distanza del punto da calcolare rispetto ai punti misurati. In sostanza, l'influenza di un dato punto sugli altri è inversamente proporzionale alle loro distanze.

Il risultato è stata una matrice (corrispondente ad un reticolo regolare sovrapposto all'area di studio), nella quale il programma ha effettuato una interpolazione all'inserzione di ogni riga e di ogni colonna. Per ogni punto Z l'interpolazione è stata calcolata prendendo in considerazione tutti i punti della griglia, dal momento che l'area di studio aveva dimensioni tali da garantire in tal modo la miglior rappresentazione.

4.1.2. Elaborazioni statistiche

I dati floristici ottenuti sono stati organizzati in una matrice delle specie e delle stazioni, realizzata considerando, per ogni specie, il valore medio di frequenza calcolato su tutti i rilievi della stessa stazione.

La matrice così ottenuta è stata sottoposta ad analisi multivariata utilizzando il package di programmi MULVA (Wildi & Orloci, 1984), al fine di evidenziare le eventuali variazioni geografiche nella distribuzione delle specie e le differenze floristiche tra le stazioni di rilevamento. Per la classificazione numerica è stata adottata come funzione di somiglianza la Minima Varianza e la Distanza Euclidea come algoritmo di clustering.

4.1.3. Altre fonti di dati

Le interpretazioni ecologiche di alcune elaborazioni sono state effettuate sulla base di indici ecologici, in analogia a quanto proposto da Nimis & Dallai (1985) e da Nimis et al. (1987).

Gli indici utilizzati sono stati ricavati dal sistema informativo ITALIC (Nimis, 2000) consultabile in rete. Questi sono espressi da uno o più numeri su una scala ordinale, che indicano lo spettro di tolleranza ecologica di una specie in riferimento alle esigenze di acidità del substrato (indice di pH), al grado di eutrofizzazione (indice di eutrofizzazione) ed alle condizioni di umidità (indice di igrofitismo) e di luce (indice di fotofitismo).

Gli indici ecologici, quindi, permettono la distinzione tra specie eurioiche e specie stenoiche, e possono fornire utili informazioni per interpretare l'influsso di diversi parametri ecologici sulle variazioni di composizione della vegetazione lichenica tra stazioni o gruppi di stazioni (Badin & Nimis, 1996).

I valori degli indici sono come segue:

Indice di pH del substrato	Indice di igrofitismo
1. Specie adatta a substrato molto acido	1. Specie igrofitica (in zone con frequenti nebbie)
2. Specie adatta a substrato subacido	2. Specie abbastanza igrofitica
3. Specie adatta a substrato subneutro	3. Specie mesofitica
4. Specie adatta a substrato leggermente basico	4. Specie xerofitica (in zone da moderatamente secche a secche)
5. Specie adatta a substrato basico	5. Specie molto xerofitica (in zone molto aride)

Indice di eutrofizzazione	Indice di fotofitismo
1. Specie non tollerante eutrofizzazione	1. Specie adatta o tollerante situazioni fortemente ombrose
2. Specie tollerante o adatta a eutrofizzazione molto debole	2. Specie adatta o tollerante situazioni ombreggiate
3. Specie tollerante o adatta a eutrofizzazione debole	3. Specie adatta o tollerante luce diffusa ma scarsa irradiazione
4. Specie tollerante o adatta a eutrofizzazione relativamente alta	4. Specie adatta o tollerante situazioni con esposizione all'irraggiamento
5. Specie tollerante o adatta a eutrofizzazione molto alta	5. Specie adatta o tollerante situazioni con alta irradiazione diretta

Tab. 1 Indici ecologici attribuiti alle diverse specie di licheni.

4.2. BIOACCUMULO.

4.2.1 Elaborazioni cartografiche.

Tutte le elaborazioni cartografiche sono state effettuate con metodiche computerizzate, allo scopo di eliminare interpretazioni soggettive nel riporto dei risultati.

E' stato utilizzato il software Map-Info 6 (CSH, 2000), in grado di costruire mappe grid, calcolando il valore in ogni punto a partire da una serie di valori georeferenziati. La distribuzione delle stazioni sul territorio, tuttavia, consentiva di operare un'interpolazione spaziale solo nel caso dei licheni e dei tigli. Per quanto riguarda lolium e muschi, ci si è limitati a dare una visione sinottica dei valori registrati nei singoli punti.

Al fine di agevolare la lettura, il numero delle classi di valori e la loro rappresentazione cromatica sono state uniformate a quella indicata da Nimis e Bargagli (vd. norme in Appendice) per il bioaccumulo lichenico. Si tratta, evidentemente, di una convenzione per la rappresentazione del dato, non essendo possibile individuare intervalli di valori identici per biosensori differenti.

Le classi individuate hanno pari ampiezza, e sono ottenute dividendo il range di valori per il numero di intervalli imposto. Per i biosensori caratterizzati da più cicli nel corso dell'anno, al fine di consentire il confronto dei risultati tra cicli differenti, è stato assunto come range quello compreso tra il minimo e il massimo valore registrati in assoluto, indipendentemente dal ciclo. Fa eccezione a tale procedura la rappresentazione cartografica del bioaccumulo lichenico, per la quale sono stati adottati i valori di riferimento esistenti (vd. Norme in Appendice).¹

Il metodo di interpolazione utilizzato è detto Inverse Distance Weighting. Ogni valore considerato nel calcolo del valore di una cella è pesato in base alla sua distanza dal centro della cella. Poiché l'interpolazione calcola una media pesata sull'inverso della distanza, secondo un esponente variabile in funzione della struttura dei dati, più il punto è lontano dal centro della cella e meno ha influenza sul valore a essa associato.

4.2.2. Elaborazioni statistiche.

I dati sono stati suddivisi per biosensore (muschi, lolium, tigli e licheni) e per ciclo di esposizione (2 per i muschi e 3 per il lolium). Sono stati organizzati in una matrice di dati riportante in colonna le concentrazioni dei metalli (in mg/kg di sostanza secca) e in riga le stazioni. Si hanno così in totale sette gruppi di dati: due per il muschio, tre per il lolium, uno per i licheni e uno per i tigli.

Prima di sottoporre i dati a trattamento statistico si è dovuto risolvere il problema di come trattare il dato nel caso in cui la concentrazione di un metallo fosse risultata inferiore al limite di rilevabilità: quando ciò accadeva in più di metà delle stazioni, tale metallo è stato eliminato dall'analisi statistica; quando invece i valori inferiori a detto limite non erano in numero elevato, ai fini dell'analisi, essi sono stati posti pari al valore del limite.

Ogni set di dati ottenuto è stato sottoposto a statistica descrittiva calcolando per ciascun metallo analizzato i seguenti parametri: numero di campioni (count), media (average), deviazione standard (standard deviation), minimo (minimum), massimo (maximum), range, coefficiente di variazione (coeff. of variation). I risultati sono presentati in forma tabellare.

¹ Al riguardo si noti che gli intervalli ANPA sono stati desunti da studi in cui l'analisi dei metalli veniva condotta in maniera differente rispetto ai metodi analitici qui utilizzati. In particolare, l'attacco totale della matrice con $\text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{O}_2 + \text{HF}$, tende a disciogliere con maggiore efficienza i silicati (particolato terrigeno), fornendo valori di concentrazione maggiori rispetto ai metodi analitici utilizzati negli studi da cui si sono desunti gli intervalli. Se, quindi, in presenza di una norma di riferimento, non pareva corretto utilizzare un sistema di rappresentazione differente, va comunque sottolineato il carattere indicativo degli intervalli adottati in questa sede.

Per evidenziare le possibili associazioni tra i diversi metalli sono stati utilizzati due metodi di correlazione: il metodo di Pearson e il metodo di Spearman. Nelle due matrici di correlazione ottenute sono stati evidenziati in grassetto i coefficienti significativi per $p < 0.05$ e in grassetto corsivo i coefficienti significativi per $p < 0.01$. I risultati sono presentati in due tabelle distinte.

Le sette matrici dei metalli e delle stazioni sono state sottoposte ad analisi delle componenti principali. Per la determinazione del numero di fattori si è scelto di non considerare i fattori con autovalore (eigenvalue) inferiore a 1. I fattori sono stati ruotati con rotazione varimax.

Il risultato dell'analisi è riassunto in una tabella contenente la percentuale di varianza spiegata da ogni fattore e i factor loadings relativi a ciascun metallo.

Infine ad ogni set di dati si è applicata la cluster analysis per la classificazione delle stazioni. Come misura della distanza metrica è stata scelta la euclidea al quadrato e come metodo per la combinazione delle stazioni il Nearest Neighbor. I risultati sono presentati tramite il dendrogramma ottenuto.

Il programma statistico utilizzato per tutte le elaborazioni è Statgraphics Plus V. 4.0. Di seguito si riportano alcuni accorgimenti specifici adottati per i singoli biosensori.

4.2.2.1. Lolium.

Al termine del primo ciclo di esposizione del lolium, in alcune stazioni le analisi del contenuto di metalli sono state effettuate sul campione 'verde' e sul materiale vegetale in parte seccato (BIS). I due campioni non erano del tutto confrontabili per il contenuto dei metalli e quindi è stato scelto per l'analisi statistica il campione 'verde', per omogeneità con le altre stazioni.

4.2.2.2. Muschi.

Le analisi del campione bianco sono state utilizzate in due sensi. Innanzitutto è stata valutata la variabilità interna al campione, al fine di stabilire se fosse opportuna la successiva analisi multivariata. Sono stati poi eseguiti dei confronti, di carattere meramente indicativo e qualitativo, tra i valori di concentrazione trovati nel bianco e quelli delle stazioni.

In ogni stazione erano presenti tre moss bags; ai fini dell'analisi, tuttavia, è stato necessario assumere un solo valore per stazione. Per tale scelta sono stati adottati i seguenti criteri:

1. Nel caso in cui i valori dei tre sacchetti fossero molto simili tra loro o se i valori più basso e più alto fossero all'incirca equidistanti dal terzo si è presa la media dei 3 sacchetti esposti.
2. Nel caso in cui lo scostamento, inteso come rapporto tra valore minimo e massimo, fosse inferiore al 50%, il dato finale è stato quindi ottenuto dalla media dei due valori più simili.
3. In presenza di 2 valori su 3 inferiori al limite di rilevabilità, la media è stata posta inferiore al limite.

4. In caso di un solo valore inferiore al limite di rilevabilità, lo si è posto uguale a tale limite e si sono applicati i criteri 1 e 2.

RISULTATI

1. BIODIVERSITA' LICHENICA

La tab. 1 presenta in forma sintetica i risultati dei rilievi eseguiti nelle 67 stazioni dell'area di studio. Nelle righe sono riportate le specie rilevate mentre le colonne rappresentano le stazioni. I valori nelle celle di intersezione righe-colonne riportano la frequenza delle singole specie mentre il totale di colonna rappresenta il valore di Biodiversità Lichenica della stazione (BLs).

Nel corso dei rilievi sono state individuate 40 specie di licheni epifiti. Questo dato, se confrontato con quello ricavato nel corso dell'indagine regionale condotta nel 1989, limitatamente alla provincia di Venezia, evidenzia un incremento della varietà floristica di ben il 18%. Nel biomonitoraggio della provincia di Venezia, infatti erano state individuate

34 specie di licheni in 60 stazioni di campionamento, distribuite su una superficie di 2.460 Km².

La tab. 2 riporta l'elenco completo delle specie individuate, accompagnato dalla frequenza percentuale di ciascuna riferita al numero complessivo delle stazioni di rilevamento (67); la fig. 1 riporta invece la distribuzione di frequenza.

Specie	Frequenza %	Specie	Frequenza %
Phaeophyscia orbicularis	95,52	Lecanora carpinea	5,97
Physcia adscendens	86,57	Parmelia caperata	5,97
Xanthoria parietina	80,60	Arthopyrenia punctiformis	4,48
Hyperphyscia adglutinata	68,66	Caloplaca cerina	4,48
Lecidella elaeochroma	68,66	Evernia prunastri	4,48
Candelaria concolor	67,16	Lecanora symmicta	4,48
Physcia vitii	52,24	Physcia aipolia	4,48
Lecanora chlorotera	40,30	Lecanora umbrina	2,99
Phaeophyscia nigrescens	38,81	Parmelia tiliacea	2,99
Catillaria nigroclavata	28,36	Phaeophyscia hirsuta	2,99
Parmelia exasperatula	26,87	Physcia tenella	2,99
Rinodina exigua	20,90	Physconia distorta	2,99
Parmelia subrudecta	14,93	Graphis scripta	1,49
Physcia biziana	13,43	Lecania naegelii	1,49
Parmelia sulcata	11,94	Parmelia acetabulum	1,49
Candelariella xanthostigma	10,45	Parmelia elegantula	1,49
Candelariella reflexa	8,96	Parmelia subaurifera	1,49
Lecanora hagenii	8,96	Pseudevernia furfuracea	1,49
Physconia grisea	8,96	Ramalina fastigiata	1,49
Arthonia radiata	5,97	Xanthoria fallax	1,49

Tab. 2. Frequenza percentuale di ciascuna specie riferita alle 67 stazioni di rilevamento.

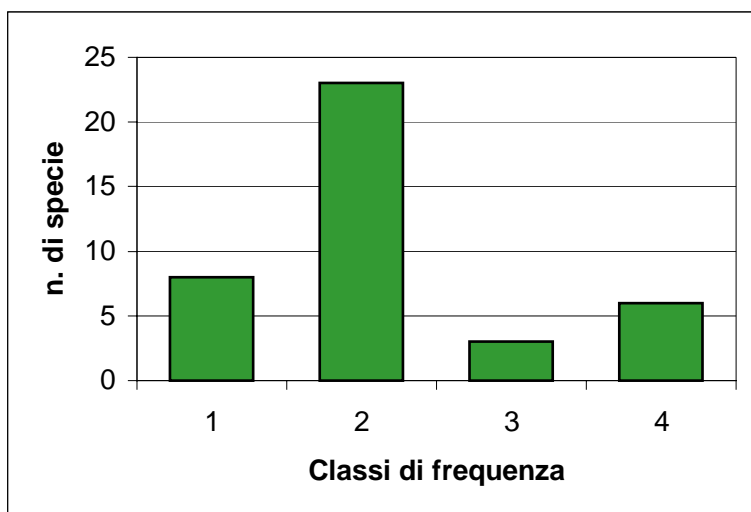


Fig. 1. Distribuzione di frequenza delle specie citate nella lista floristica; nella classe 1 ci sono le specie presenti in meno del 2% dei rilievi; dalla 2 alla 4 rispettivamente: dal 2% al 33%, dal 33% al 66%, ed oltre il 66%.

I licheni fogliosi rappresentano la forma biologica più diffusa (55%), seguiti da quelli crostosi (38%) ed in fine da quelli fruticosi (7%).

Ben 6 specie (15%) compaiono in più di 2/3 dei rilievi, mentre il 78% compare in meno di 1/3. Solo 8 specie sono state segnalate in un solo rilievo.

I licheni più comuni con frequenza superiore al 67% dei rilievi sono: *Phaeophyscia orbicularis*, *Physcia adscendens*, *Xanthoria parietina*, *Hyperphyscia adglutinata*, *Lecidella elaeochroma* e *Candelaria con color* - mentre presentano una frequenza compresa tra 33% e 66%: *Physcia vitii*, *Lecanora chlarotera* e *Phaeophyscia nigrescens*. Trattandosi di specie in prevalenza tipiche della vegetazione di *Xanthorion*, è possibile ipotizzare una notevole uniformità vegetazionale su tutta l'area di studio.

Nelle figg. 2 e 3 è rappresentata la carta di Biodiversità Lichenica elaborata in base ai dati riportati in tab. 1. Per la realizzazione delle carte sono state utilizzate 8 classi di Biodiversità Lichenica, corrispondenti ad altrettante fasce di qualità dell'aria.

Sulla base delle medesime classi di BLs sono stati rielaborati anche i dati raccolti nel corso del Biomonitoraggio della Regione del Vento del 1989, al fine di effettuare un confronto tra la situazione odierna e quella pregressa (fig. 4). Per la realizzazione della carta corrispondente al 1989 si è usufruito dei dati raccolti in 21 stazioni, alcune delle quali esattamente coincidenti a quelle campionate nella recente indagine.

- La fascia di colore **nero** (assente) indica zone di qualità dell'aria **pessima**, con valori di B.L.s. inferiori a 1. Questa fascia coincide con il "deserto lichenico", a cui corrisponde il peggior livello di qualità dell'aria rilevabile con l'indice di Biodiversità Lichenica.
- La fascia di colore **rosso vivo** (0,92% del territorio) individua zone di qualità dell'aria **molto bassa**, con valori di B.L.s. compresi tra 1 e 5.
- La fascia di colore **rosso scuro** (7,22% del territorio) individua zone di qualità dell'aria **bassa**, con valori di B.L.s. compresi tra 5 e 10.

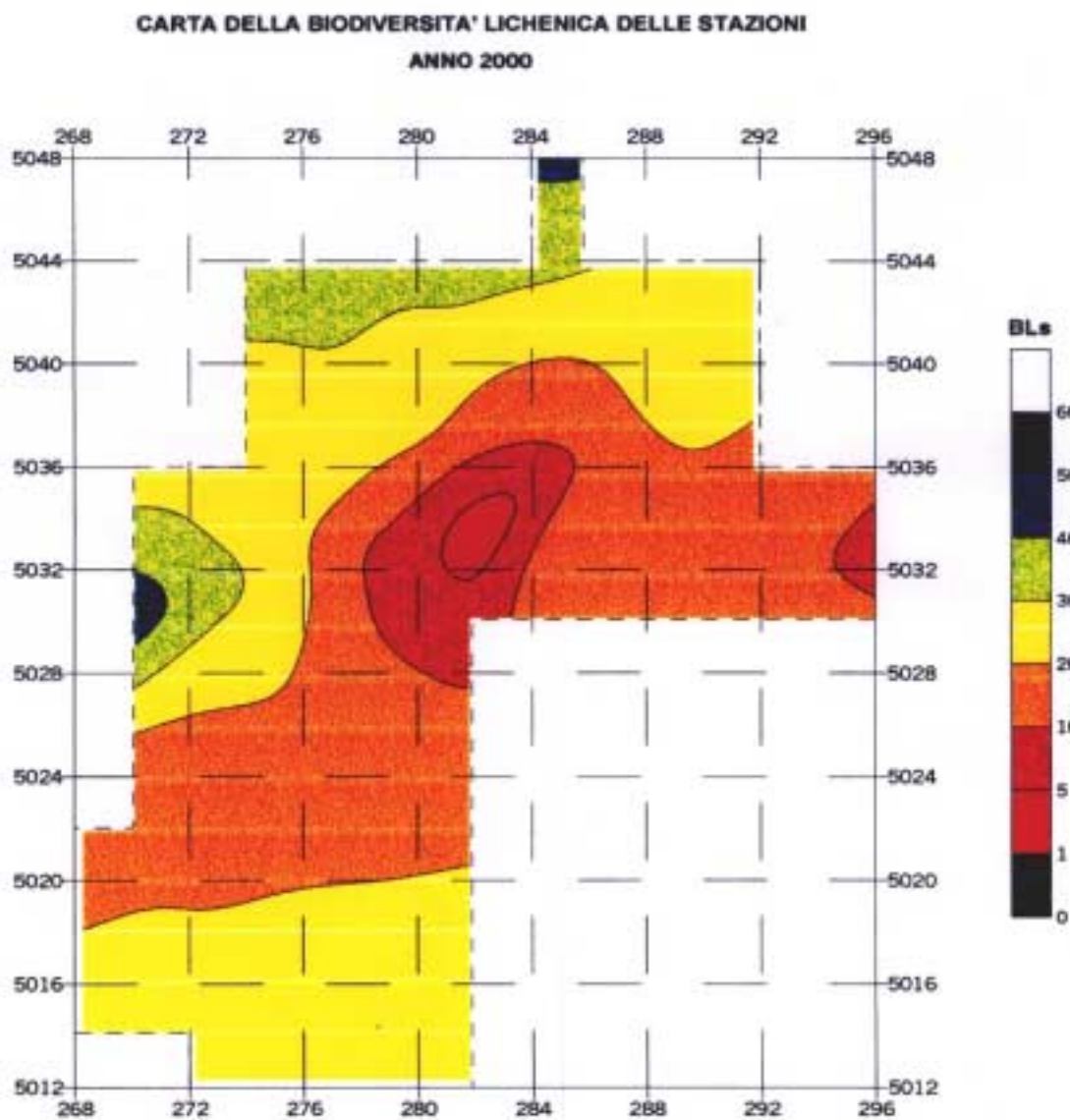


Figura 2. Carta della Biodiversità Lichenica

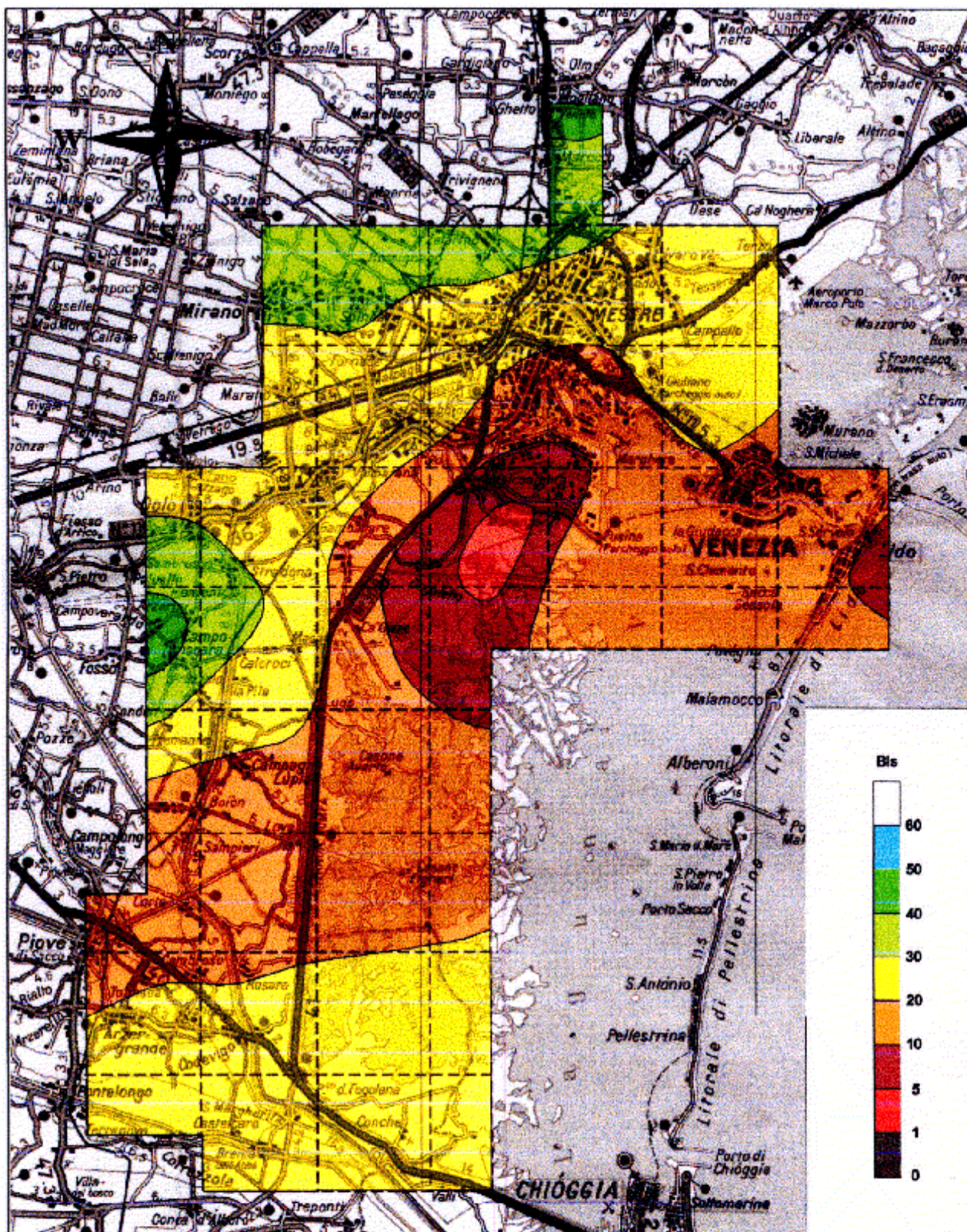


Figura 3. Carta della biodiversità lichenica sovrapposta al territorio.

- La fascia di colore **arancio** (39,44% del territorio) evidenzia zone di qualità dell'aria **relativamente bassa**, con valori di B.L.s. compresi tra 10 e 20.
- La fascia di colore **giallo** (43,52% del territorio) indica zone di qualità dell'aria **media**, con valori di B.L.s. compresi tra 20 e 30.
- La fascia di colore **verde chiaro** (8,15% del territorio) individua zone di qualità dell'aria **relativamente alta**, con valori di B.L.s. compresi tra 30 e 40.
- La fascia di colore **verde scuro** (0,75% del territorio) individua zone di qualità dell'aria **alta**, con valori di B.L.s. compresi tra 40 e 50.
- La fascia di colore **azzurro** (assente) evidenzia zone di qualità dell'aria **ottima**, con valori di B.L.s. superiori a 50.

I valori di B.L.s., riscontrati nell'area di studio, variano da un minimo di 0 (deserto lichenico) nella stazione 3583 ad un massimo di 48,40, raggiunto nella stazione 3171IL. Valori inferiori a 5 si riscontrano nelle stazioni n. 3377, 3381 e 3581, tutte vicine tra loro, mentre valori di poco superiori sono stati rilevati nelle n. 2977, 3177, 3379, 3395, 3783 e 3785.

Valori di B.L.s. superiori a 40 sono stati misurati nella stazione n. 4585 oltre alla già citata n. 3171 IL (valore massimo raggiunto). Tutte le altre stazioni hanno valori superiori a 10 e inferiori a 40, il che sta ad indicare che la qualità dell'aria presenta caratteristiche piuttosto variabili.

La cartografia mette in evidenza che il 47,58% della zona monitorata presenta una qualità dell'aria deteriorata, compresa nelle classi da molto bassa a bassa. L'area interessata da questa situazione si trova al centro della carta, dove si interpone tra due fasce di qualità media, nelle quali il grado di contaminazione atmosferico risulta chiaramente inferiore.

La zona più a rischio, dove si concentrano le stazioni con i più bassi valori di Biodiversità Lichenica, è situata immediatamente a sud di Mestre. Il 43,52% del territorio, invece, presenta una qualità dell'aria media, mentre nell'8,90% risulta classificabile da relativamente alta ad alta.

Osservando le carte messe a paragone in fig. 4 si possono notare, comunque, delle sensibili variazioni verificatesi durante il decennio scorso, che interessano l'intera superficie monitorata. In generale si rileva un sensibile miglioramento della qualità dell'aria, con un notevole riduzione delle aree caratterizzate da qualità dell'aria da pessima a bassa. Questa evoluzione in positivo della situazione, del resto, era già stata segnalata nel corso dell'indagine regionale effettuata nel 1995. I dati di quest'altra campagna di ricerca, però, non sono stati messi a confronto con quelli odierni poiché il numero di stazioni utilizzate era di molto inferiore al monitoraggio precedente, e non sono state ritenute sufficienti per redigere una carta da confrontare con quella attuale.

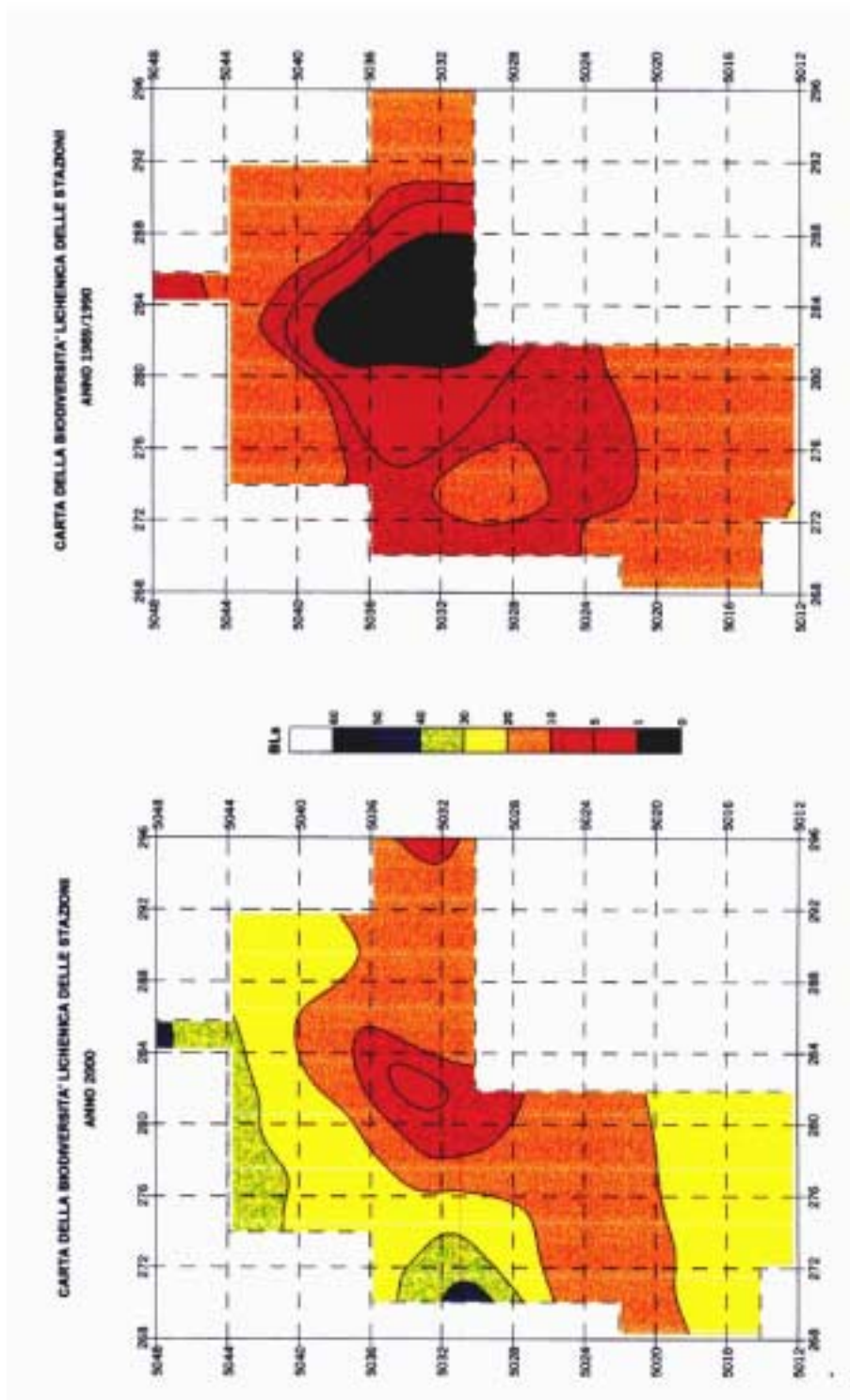


Figura 4. Confronto tra le carte di Biodiversità Lichenica del 2000 con il 1989/90

1.1. INDICI ECOLOGICI

La tab. 3 riporta i valori medi dei quattro indici ecologici, unitamente alla distribuzione nelle varie classi, calcolata come percentuale sul totale delle presenze delle specie nei 292 rilievi. Gli istogrammi di fig. 5, invece, forniscono una visualizzazione dei risultati; da essi si possono trarre indicazioni sintetiche sulle condizioni ecologiche prevalenti nell'area di studio.

pH substrato		Eutrofizzazione		Igrofitismo		Fotofitismo	
1	0,11	1	0,59	1	0,00	1	0,00
2	19,00	2	6,27	2	4,44	2	0,04
3	34,85	3	26,55	3	47,66	3	16,63
4	30,52	4	37,48	4	42,46	4	42,21
5	15,53	5	29,11	5	4,86	5	41,12
Valore medio	3,42	Valore medio	3,88	Valore medio	3,47	Valore medio	4,24

Tab. 3. Valore medio e distribuzione nelle varie classi degli indici ecologici. I valori sono calcolati sull'intera flora.

Dal esame dei dati, considerando il campo di variazione in cui sono comprese la maggior parte delle specie, si ha la seguente risposta:

pH del substrato	<i>Subneutro/Leggermente basico</i>
Eutrofizzazione	<i>Relativamente alta</i>
Umidità	<i>Condizioni da mesofite a moderatamente xerofile</i>
Luminosità	<i>Esposizione all'irraggiamento solare diretto</i>

Dall'osservazione dei risultati, si constata che in molte stazioni la flora lichenica non rispecchia le caratteristiche naturali del substrato su cui si sviluppa. In particolare l'indice di pH rispecchia una flora in cui sono particolarmente abbondanti le specie a carattere tendenzialmente *neutrofitico*, in contrasto con le caratteristiche di pH della scorza del Tiglio. Questo specie arborea, infatti, in condizioni naturali ospita una flora lichenica con indice di pH minore, in sintonia con il carattere subacido della sua superficie. Questa situazione, è da correlare probabilmente agli effetti di un fenomeno di eutrofizzazione secondaria delle scorze da parte di nitrati, come avvalorata l'indice di eutrofizzazione piuttosto elevato.

L'indice di igrofitismo e di fotofitismo, invece sono in accordo con le caratteristiche delle stazioni di rilievo, costituite prevalentemente da alberi isolati.

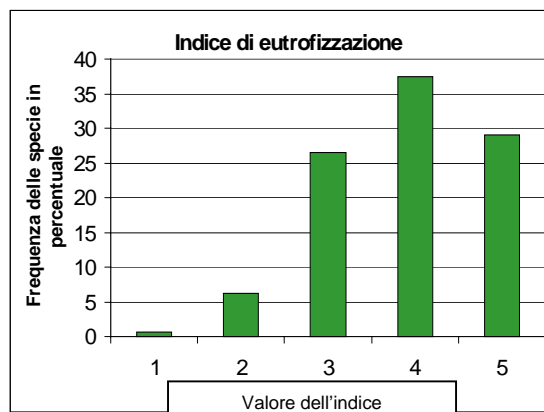
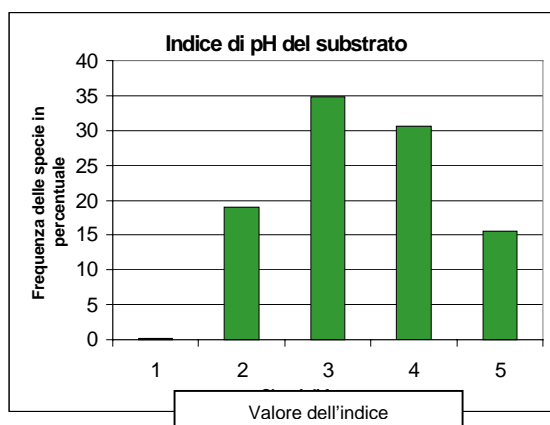


Fig. 5 Distribuzione delle presenze nelle classi degli indici ecologici. Gli istogrammi sono stati costruiti sulla base dei dati relativi all'intera flora. frequenza

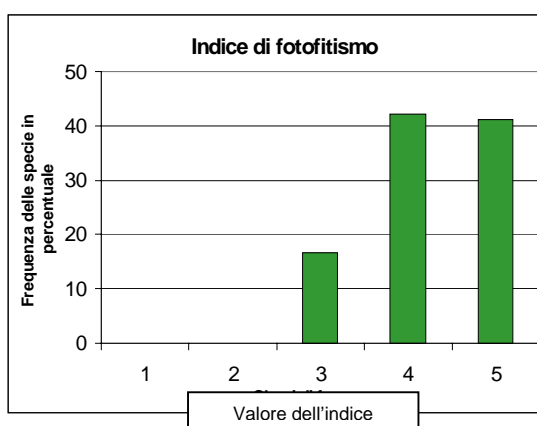
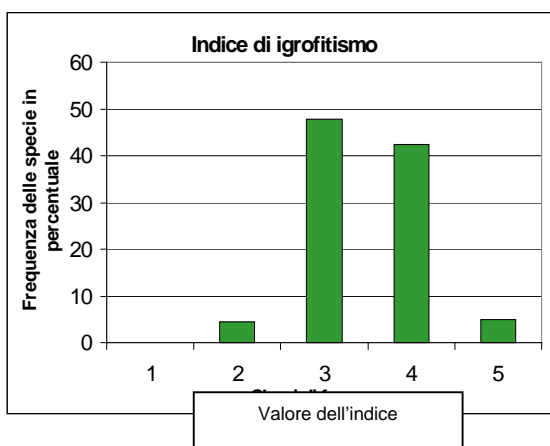


Fig. 5. Distribuzione delle presenze nelle classi degli indici ecologici. Gli istogrammi sono stati costruiti sulla base dei dati relativi all'intera flora.

1.2. LA VEGETAZIONE

Dall'osservazione dei rilievi riportata in tab. 1 emerge una considerevole uniformità floristica della vegetazione lichenica, caratterizzata dalla larga prevalenza di specie dell'alleanza dello *Xanthorion parietinae*, tra cui: *Candelaria concolor*, *Hyperphyscia adglutinata*, *Physcia adscendens*, *Phaeophyscia orbicularis*, *Xanthoria parietina*. Lo *Xanthorion parietinae* rappresenta uno dei tipi di vegetazione lichenica epifita più diffusi a livello mondiale; esso include associazioni di licheni epifiti (raramente anche epilittici) su substrati da subacidi a basici, normalmente esposti alla luce solare diretta, in

condizioni di aridità relativamente elevata. Alcune specie dello *Xanthorion* penetrano anche in ambienti antropizzati e si rivelano resistenti all'inquinamento atmosferico.

Nelle figure da 6 a 11 viene riportata la distribuzione nell'area di studio delle specie più frequenti. Le carte di distribuzione seguono con notevole coerenza l'andamento della carta della Biodiversità, con una minore frequenza di ciascuna specie in corrispondenza dell'area centrale dove più bassa è risultata la qualità dell'aria.

Le stazioni con la minore varietà floristica sono la n. 3583 (deserto lichenico), 3377 e 3381 con una sola specie; la più ricca, invece, è la n. 3979IL con ben 18 specie. Il numero medio di specie nelle 67 stazioni è pari a 8,16.

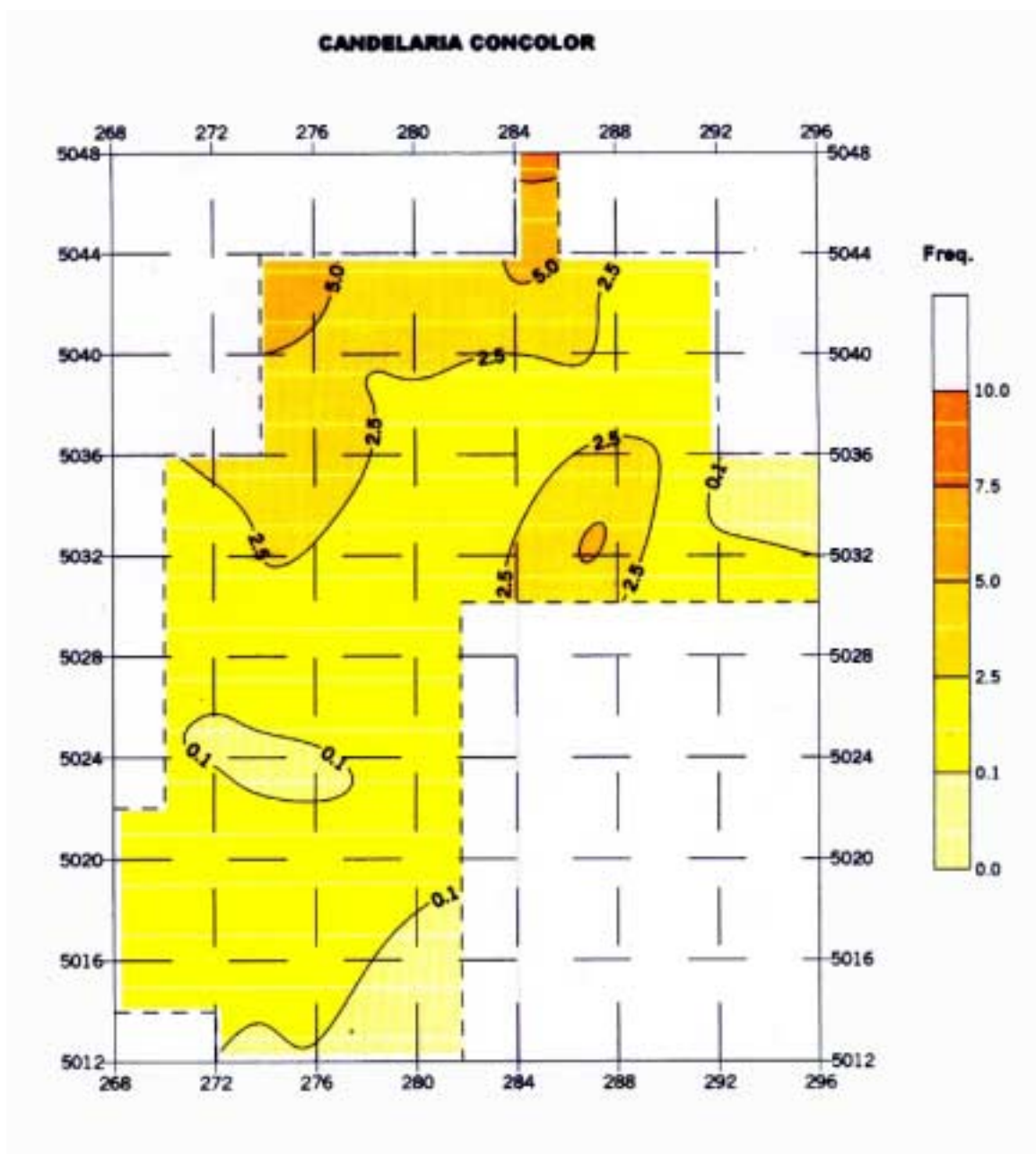


Fig. 6. Carta della distribuzione di Candelaria concolor.

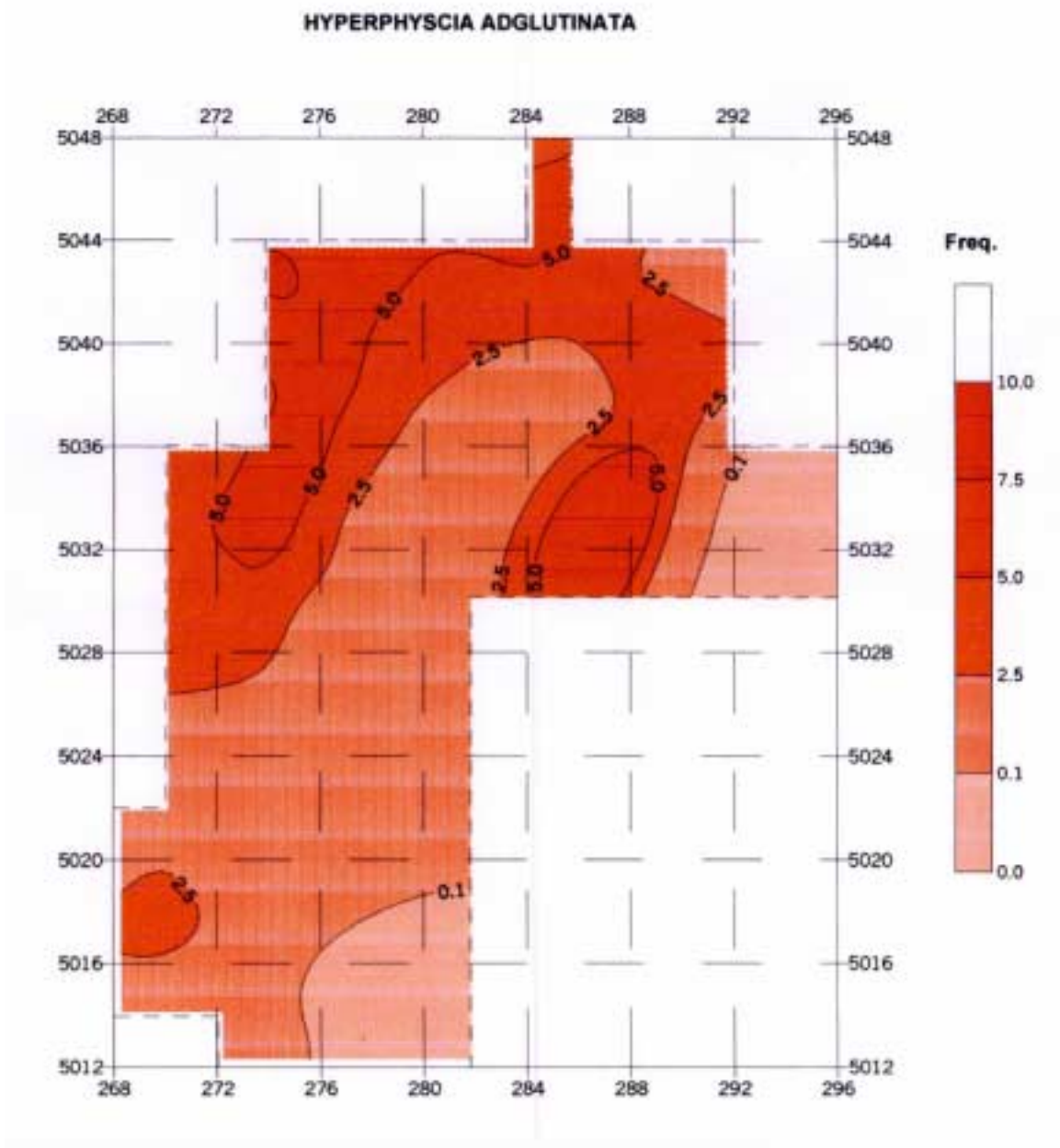


Fig. 7. Carta della distribuzione di *Hyperphyscia adglutinata*.

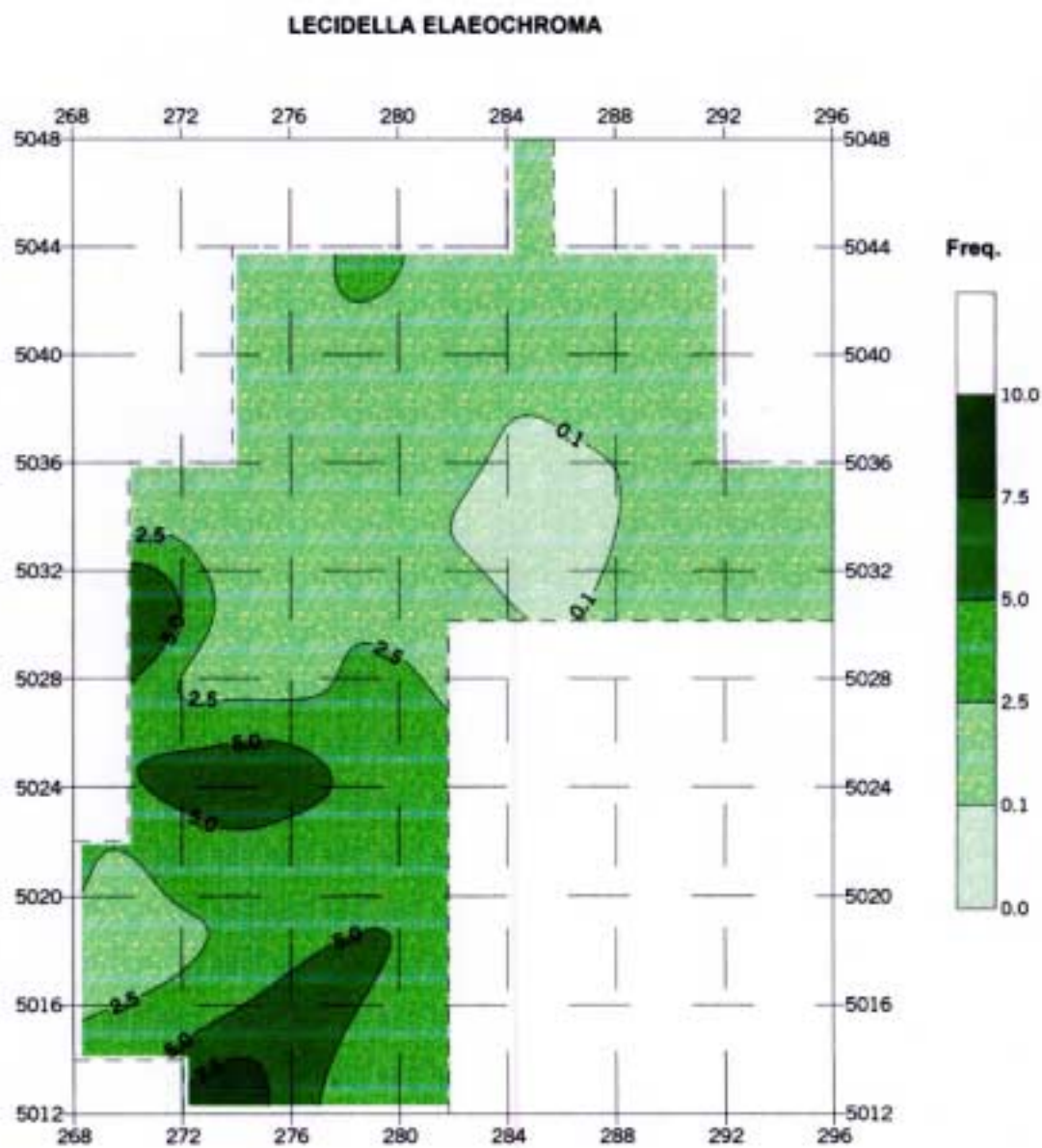


Fig. 8. Carta della distribuzione di Lecidella elaeochroma.

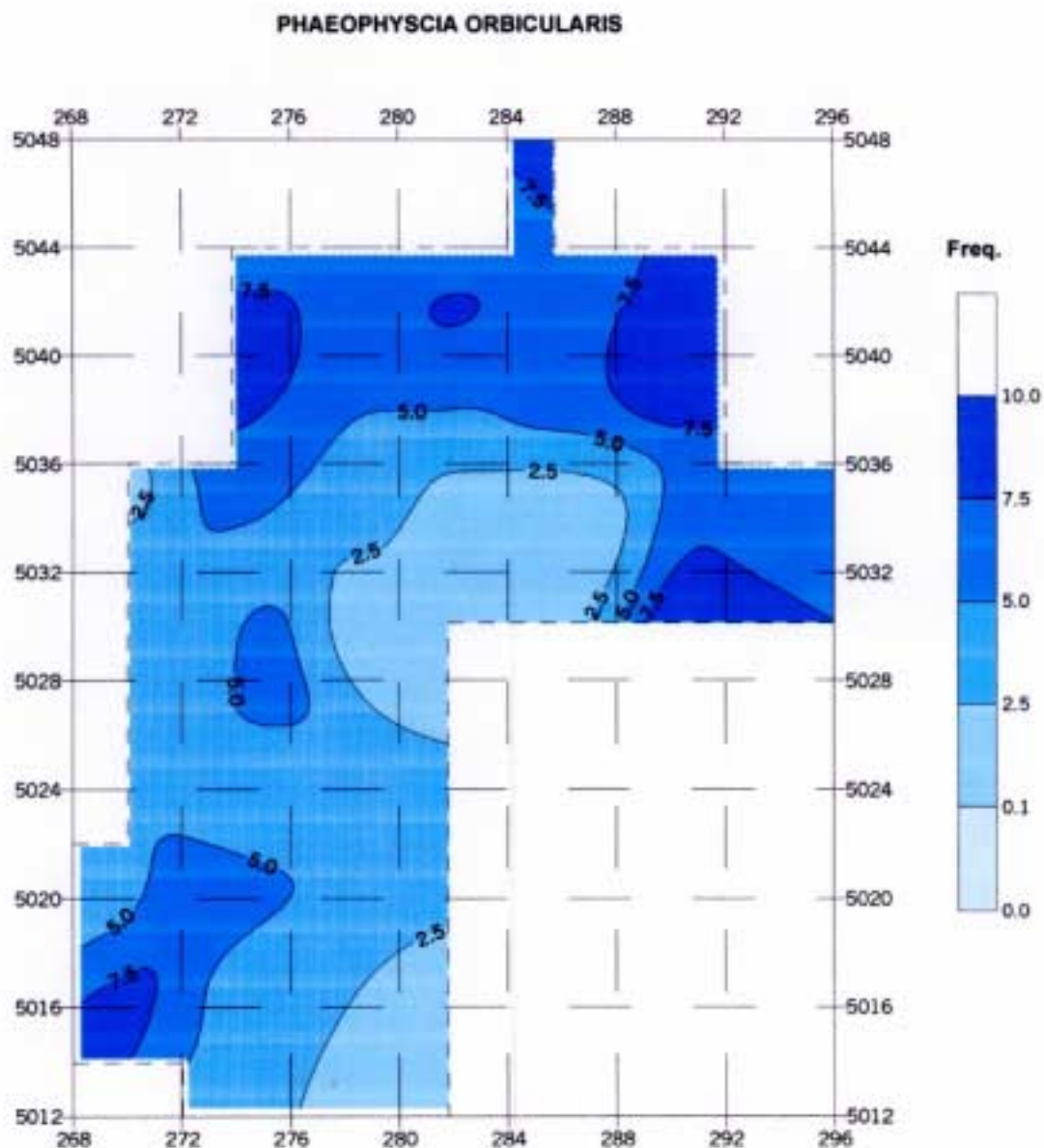


Fig. 9. Carta della distribuzione di *Phaeophyscia orbicularis*.

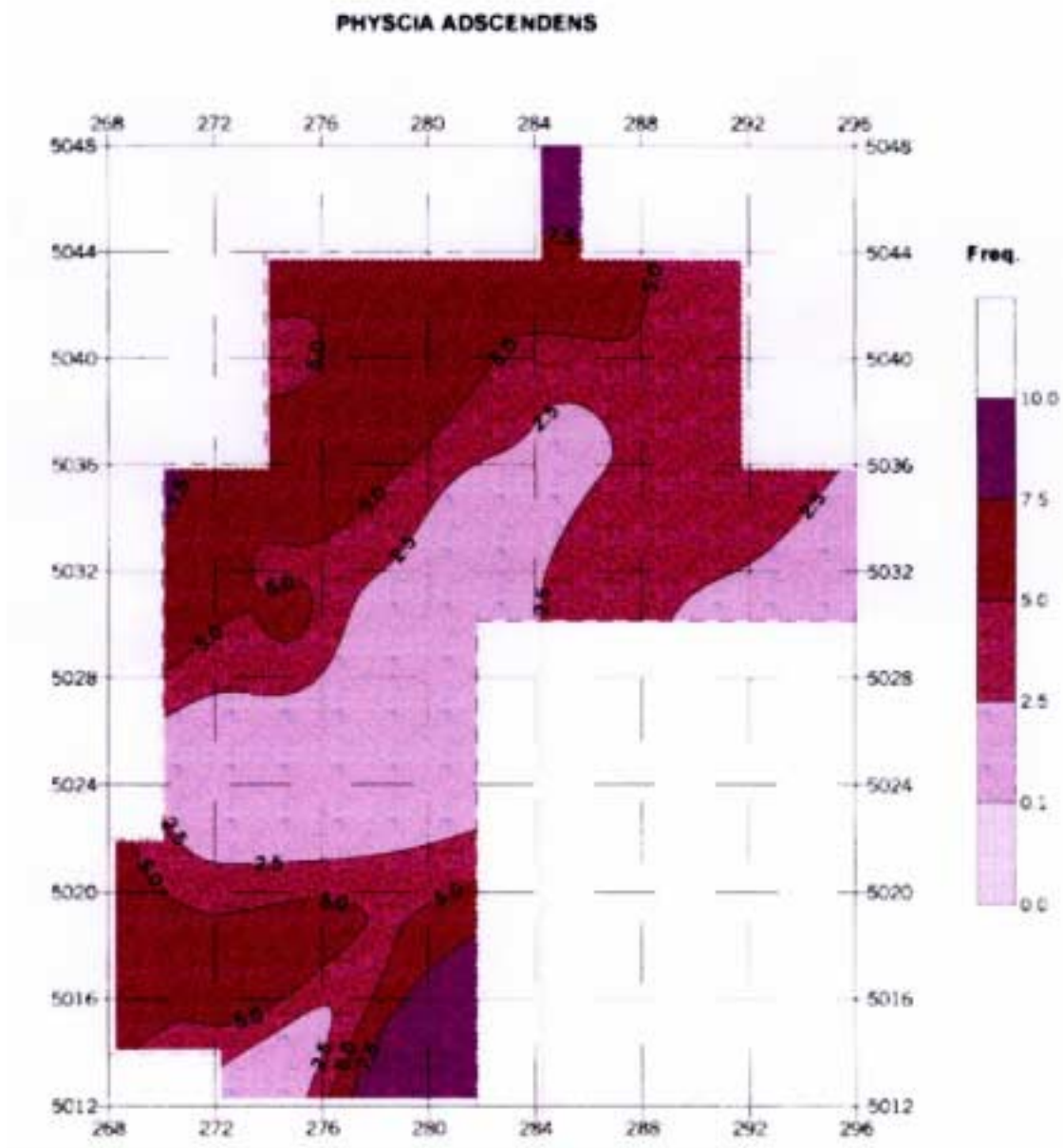


Fig. 10. Carta della distribuzione di *Physicia adscendens*.

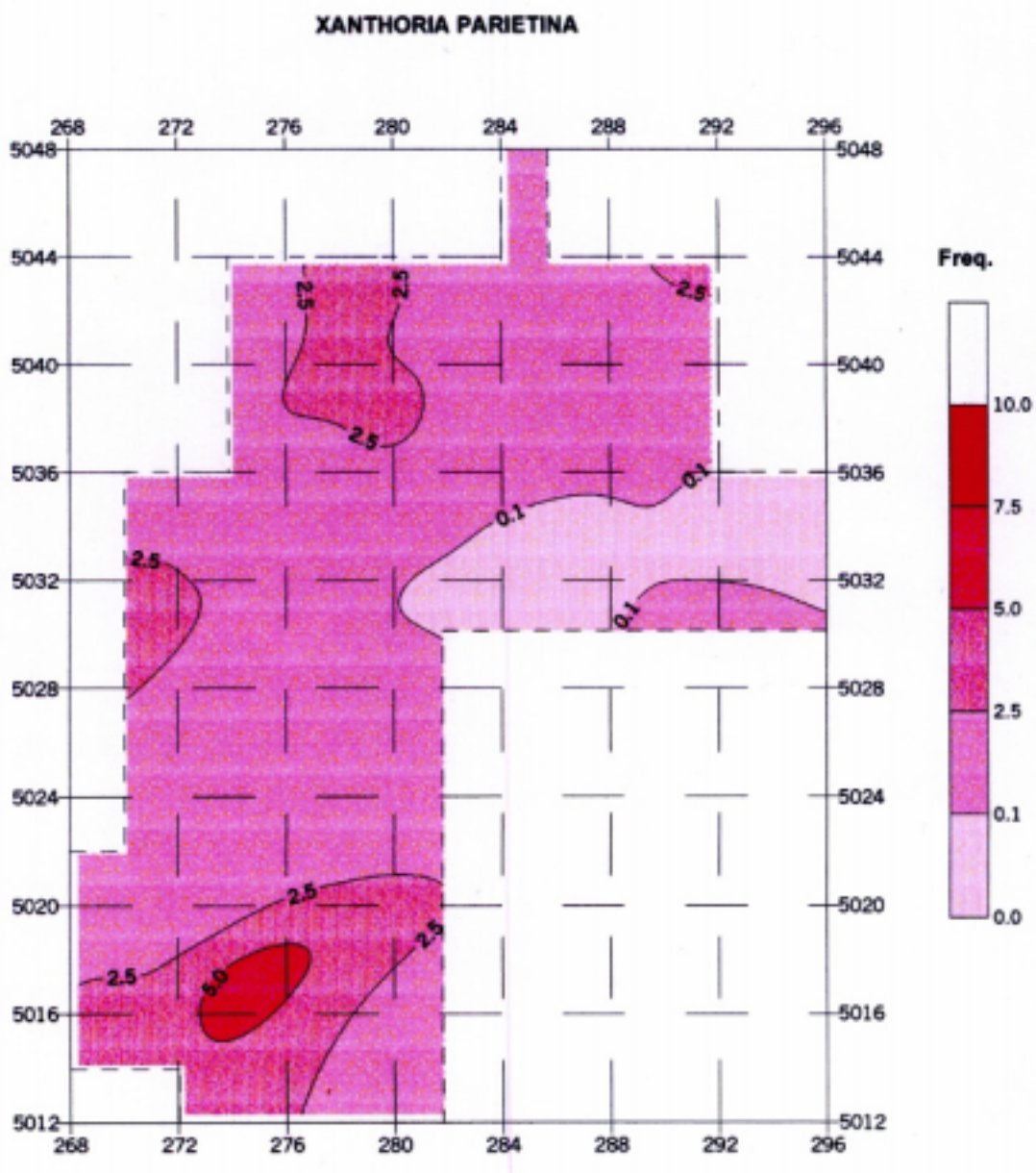


Fig. 11. Carta della distribuzione di Xanthoria parietina.

Al fine di evidenziare le eventuali differenze floristiche tra le stazioni di rilevamento, è stata costruita una matrice "specie x stazioni", nella quale in ogni cella è stata riportata la frequenza delle singole specie per ciascuna stazione. Dall'elaborazione sono state escluse le specie presenti in una sola stazione.

Dall'interpretazione del dendrogramma ottenuto (Fig. 12) sono stati discriminati tre gruppi di stazioni:

- **Gruppo 1.** Comprende 29 stazioni caratterizzate tutte da bassi valori di Biodiversità Lichenica, quasi mai superiori a 20 (BLs media 14,07), e da una ridotta varietà floristica (23 specie) a causa del minor numero di specie sporadiche. Le specie tipiche della vegetazione dello *Xanthorion parietine* sono tutte presenti, ma con valori di frequenza più bassi rispetto i gruppi 2 e 3. Gli indici ecologici di pH del substrato e di eutrofizzazione, pur non discostandosi granché dai valori calcolati sul totale dei 292 rilievi effettuati, risultano leggermente più bassi, quasi a segnalare la tendenza ad una minore eutrofizzazione.
- **Gruppo 2.** E' costituito da 19 stazioni. Rispetto al gruppo 1 presenta valori di Biodiversità Lichenica superiori, mediamente oltre 29. In questo gruppo sale a 29 anche il numero delle specie, tra le quali compaiono, sia pure con frequenza molto bassa, elementi tipici del *Parmelion*, che raggruppa associazioni acidofitiche generalmente poco o non neutrofitiche. Tra le specie caratteristiche di questa alleanza sono state individuate *Pseudevernia furfuracea*, *Parmelia sulcata*, *Parmelia tiliacea*, *Evernia prunastri*. Gli indici ecologici, comunque, non evidenziano variazioni nelle condizioni ecologiche delle stazioni, anche in relazione al fatto che le specie tipiche dello *Xanthorion* raggiungono le frequenze più elevate. Gli indici di pH del substrato e di eutrofizzazione risultano addirittura leggermente superiori ai valori medi riferiti a tutta l'area monitorata.
- **Gruppo 3.** Come il gruppo 2, anche questo risulta costituito da 19 stazioni. Gli indici ecologici si mantengono molto vicini ai valori medi e quindi a quelli rilevati nei due gruppi precedenti. Le uniche differenze sono riconducibili ai valori di B.L.s. elevati rispetto il primo gruppo e alla varietà floristica largamente superiore rispetto i due gruppi precedenti (36 specie), con diverse nuove specie, quasi tutte appartenenti alla vegetazione di *Xanthorion*.

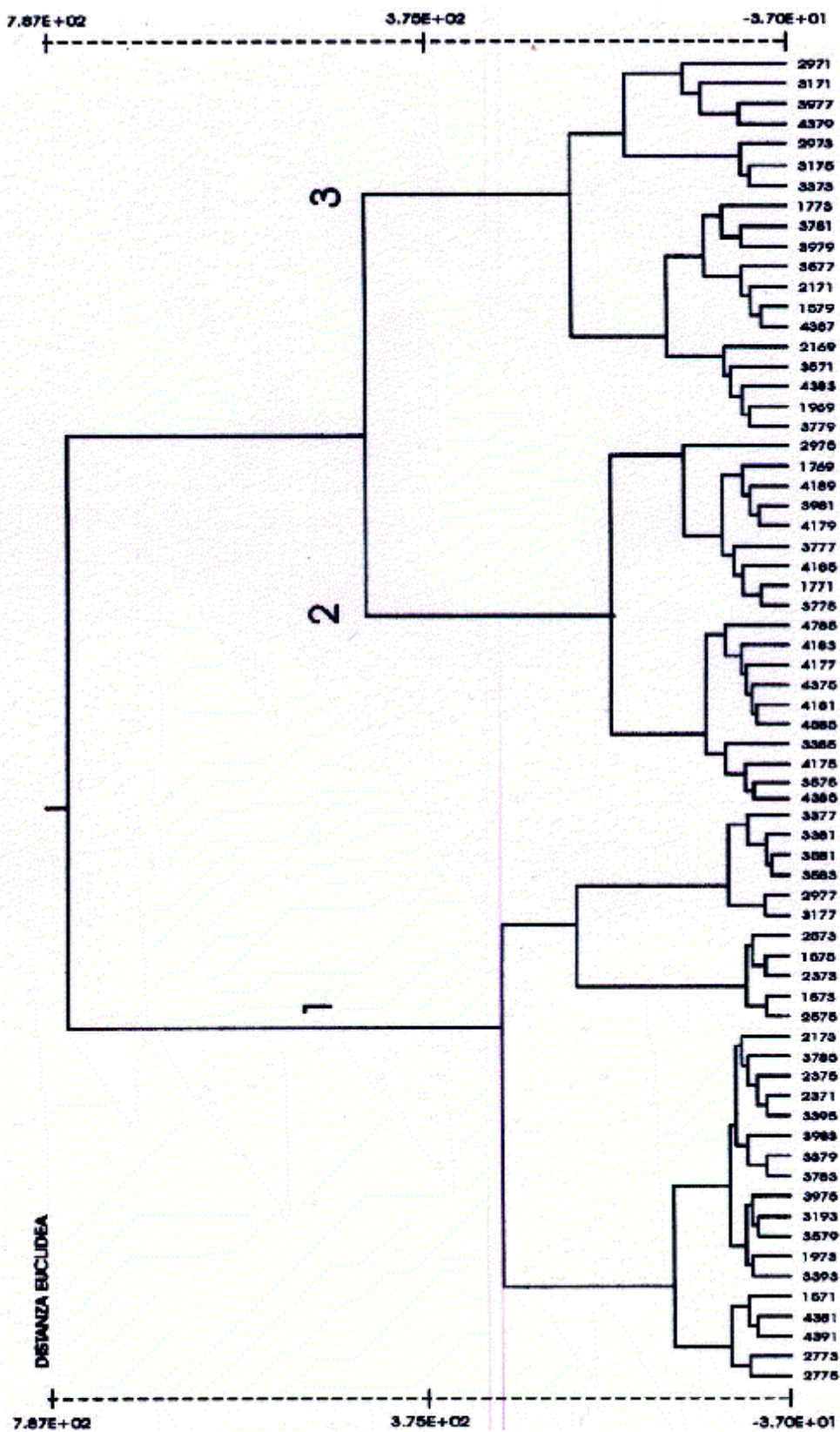


Figura 12. Dendrogramma ottenuto dalla classificazione delle stazioni.

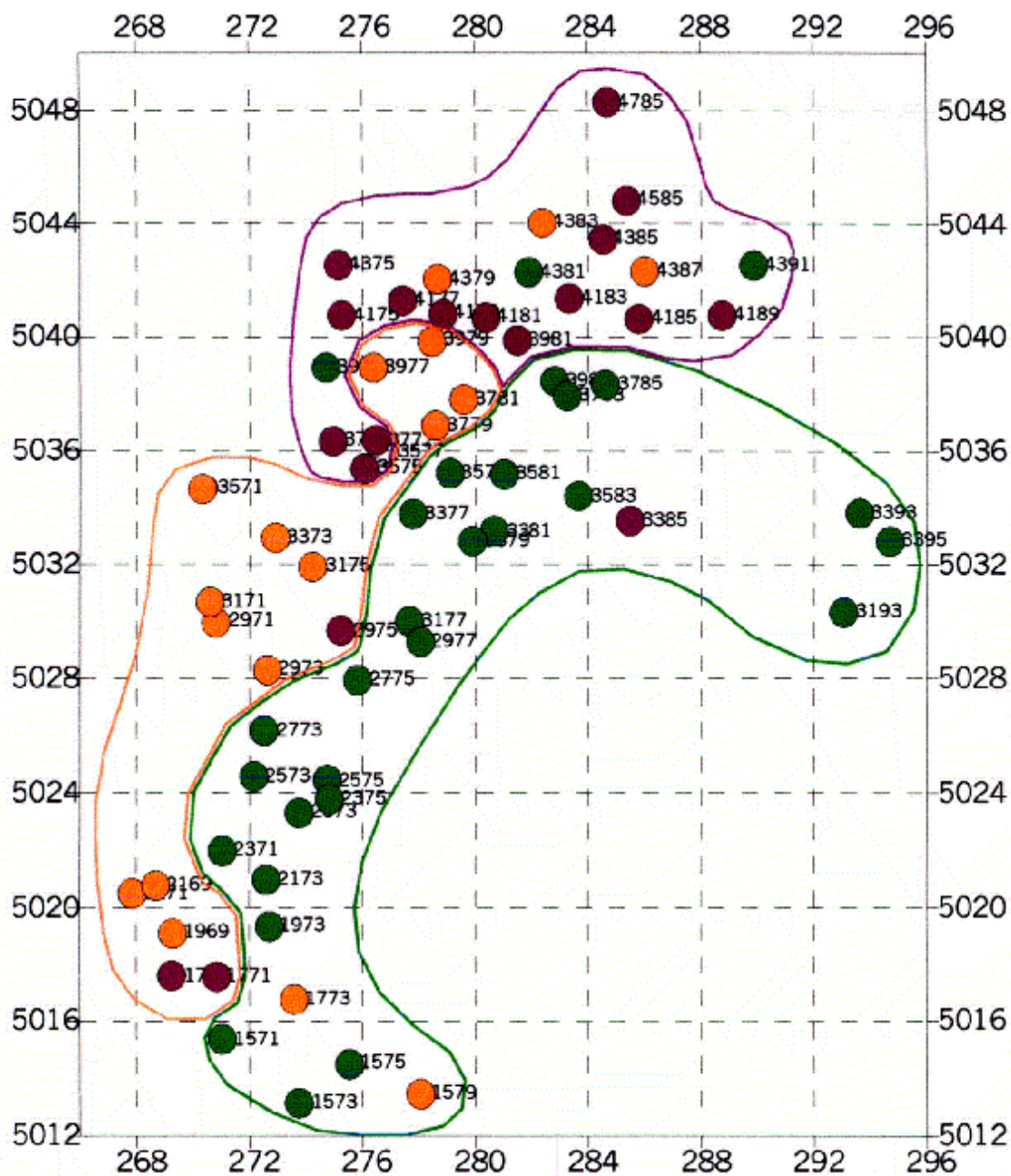


Figura 13. Distribuzione sul territorio dei tre gruppi di stazioni: in verde le stazioni del primo gruppo, in viola quelle del secondo e in arancione quelle del terzo.

Osservando la collocazione sul territorio dei tre gruppi di stazioni si rileva una certa omogeneità nella distribuzione spaziale (fig. 13).

La tab. 4 riporta per ciascun gruppo i valori medi degli indici ecologici, dell'indice di Biodiversità Lichenica ed il numero di specie complessivo. Questi valori vengono messi a confronto con quelli medi relativi all'intera area monitorata e con quello assoluto riguardante il numero totale delle specie, riportati nell'ultima colonna.

Indici ecologici	Gruppo 1	Gruppo 2	Gruppo 3	Valori relativi all'intera area
Indice di pH del substrato	3,33	3,53	3,38	3,42
Indice di eutrofizzazione	3,80	4,02	3,80	3,88
Indice di igrofitismo	3,47	3,48	3,47	3,47
Indice di fotofitismo	4,14	4,29	4,29	4,24
B.L.s.	14,07	29,59	27,48	22,27
Numero di specie	23	29	36	40

Tab. 4. Valori medi degli indici ecologici, di Biodiversità Lichenica e valore assoluto relativo al numero di specie di ciascuno dei tre gruppi di stazioni. Nell'ultima colonna sono riportati i valori relativi all'intera area monitorata.

L'ordinamento delle specie non è risultato significativo, per cui non è stato possibile mettere in evidenza delle specie indice dei tre gruppi ottenuti dalla classificazione delle stazioni.

1.3. CONCLUSIONI

Le conclusioni che si possono trarre dai risultati di questo lavoro sono le seguenti:

- 1) la zonizzazione ottenuta mediante i valori di Biodiversità Lichenica delle stazioni ha permesso di individuare un'ampia zona dove la qualità dell'aria risulta piuttosto bassa. La zona in questione attraversa da Nord-Est verso Sud-Ovest tutta l'area monitorata, lasciando ai margini le zone con qualità dell'aria media o alta. Il picco massimo di scarsa qualità dell'atmosfera è segnalato a sud di Mestre;
- 2) dal confronto con la carta di qualità dell'aria realizzata con i dati raccolti nel 1989-90, durante il biomonitoraggio della Regione del Veneto, si constata, comunque, un marcato miglioramento della situazione generale, rispetto al passato;
- 3) il territorio è ampiamente interessato da evidenti fenomeni di eutrofizzazione dei substrati. L'analisi floristica e vegetazionale ha messo in risalto una eutrofizzazione delle scorze assai marcata. Le cause del fenomeno possono essere imputate al sollevamento e alla dispersione in atmosfera di polveri ricche di nitrati, probabilmente in parte provenienti dalle attività agricole, dato che il fenomeno tende ad essere più evidente nelle zone rurali anziché in quelle urbane;
- 4) nella parte nord dell'area di studio la qualità dell'aria migliora progressivamente in modo molto evidente.

2. BIOSENSORI ATTIVI: BIOACCUMULO IN MOSS BAGS

2.1. PRIMO CICLO.

In tabella 1 sono riportati i dati di concentrazione relativi ai 15 metalli analizzati nei campioni di muschio esposti nelle 18 stazioni durante il 1° ciclo (dal 12/7 al 23/8). Le analisi statistiche non sono state effettuate per mercurio e selenio, in quanto nella maggior parte delle stazioni (10 su 18 e 17 su 18 campioni rispettivamente per Hg e Se) i valori di concentrazione erano inferiori al limite di rilevabilità (0.03 mg/Kg per Hg e 0.05 mg/Kg per Se). Per quanto riguarda il mercurio si segnala comunque che le stazioni 1775 e 2379 presentano i valori più alti (0.47 e 0.45 mg/Kg), mentre nella stazione 3175 è stata rilevata la concentrazione massima di selenio (0.24 mg/Kg). In tabella 1bis sono riportati i valori dei cosiddetti "bianchi", ovvero dei muschi preparati per l'esposizione secondo il procedimento standard, ma analizzati prima. L'elevata variabilità riscontrata per parecchi metalli (es.: Al, As, Cr, Ti) ha sconsigliato la successiva applicazione del metodo dell'analisi multivariata.

In tabella 2 sono riportati media, deviazione standard, minimo, massimo, range e coefficiente di variazione dei valori di concentrazione dei metalli analizzati.

La maggior variabilità nei dati di concentrazione dei singoli metalli nelle diverse stazioni è associata principalmente al contenuto di zolfo inorganico, di arsenico e di cadmio. Al contrario le concentrazioni di S_{org}, Cu e Pb presentano oscillazioni più contenute tra le diverse stazioni.

In particolare, nelle stazioni 2581 e 2379 si sono riscontrate le massime concentrazioni di zolfo inorganico. Queste stazioni mostrano peraltro valori relativamente elevati anche per altri metalli, quali Al, As, Cr, Pb, Ti e V.

Per quanto riguarda l'arsenico, il range dei dati è molto ampio, da un minimo di 0.5 mg/Kg ad un massimo di 35.7 mg/Kg. Si distinguono così 3 stazioni (3583, 3983, 3783) con contenuto di As decisamente inferiore alle altre e quattro siti (2379, 2579, 2581, 3193) in cui la concentrazione raggiunge i valori massimi del range.

La concentrazione di cadmio è massima nei campioni relativi alle stazioni 4181, 3981, 3383 e significativamente più elevata rispetto a quanto trovato negli altri siti.

Per ciò che concerne gli altri metalli, il cromo è elevato, oltre che nelle già citate 2379 e 2581, anche nella stazione 3175, unitamente ad un'alta concentrazione di manganese e piombo. Il contenuto di manganese è massimo nella stazione 3783 dove è massima anche la concentrazione di zolfo organico e tra le più elevate quella di nichel, piombo e rame. Valori confrontabili di Ni e Cu li troviamo nelle stazioni 3583 e 2581.

Si nota comunque come i valori più elevati di alcuni metalli si concentrino spesso nelle medesime stazioni.

Confrontando i valori delle stazioni con quelle dei bianchi si nota, in generale, un accumulo diffuso per ciò che concerne S_{inorg}, Cu, Pb e Cd. Marcati accumuli di As, Ti e V hanno interessato soprattutto le stazioni meridionali, alcune delle quali presentano

anche i pochi valori superiori al limite di rilevabilità per Hg. Limitati e puntuali gli accumuli di S_tot, Cr e Mn, mentre non si notano accumuli di S_org, Al, Ni e Se.

Tabella 1: Valori di concentrazione dei metalli analizzati nei campioni di muschio esposti nelle stazioni dal 12/7 al 23/8 (1° ciclo di esposizione).

I dati sono espressi in mg/Kg di sostanza secca.

Stazione	S_tot	S_in	S_or	Al	As	Cd	Cr	Mn	Hg	Ni	Pb	Cu	Se	Ti	V
M-1977	2007	797	1190	1143	24,0	0,3	6,7	60	<0.03	5,9	50,0	22,0	<0.05	182	9,0
M-1775	2530	1130	1400	1270	26,5	0,4	7,5	78	0,47	7,4	58,0	26,0	<0.05	213	12,5
M-2379	4650	3100	1550	2050	32,0	0,8	11,8	81	0,45	10,6	70,0	27,5	<0.05	330	20,5
M-2579	2510	860	1700	1700	32,3	0,3	7,5	76	0,12	7,2	55,3	25,3	<0.05	218	8,2
M-2581	5350	4000	1350	1880	32,0	0,3	10,9	78	<0.03	11,5	61,5	29,7	<0.05	287	18,7
M-2777	2333	813	1517	1010	15,7	0,3	8,1	84	<0.03	8,3	50,7	23,7	<0.05	203	13,3
M-2775	1733	623	1093	863	18,2	0,3	2,9	52	0,25	3,6	42,3	19,3	<0.05	114	5,5
M-3175	2277	837	1440	1430	24,0	0,3	11,0	101	<0.03	8,4	71,3	25,3	0,2	262	14,7
M-3583	3230	860	2370	1757	1,4	0,8	5,0	90	0,13	15,3	46,7	31,3	<0.05	175	10,6
M-3983	2697	573	2107	1760	0,5	0,5	2,4	86	<0.03	6,5	32,7	31,0	<0.05	131	6,1
M-3783	3400	950	2450	1473	2,3	0,8	5,2	220	<0.03	11,7	39,3	29,7	<0.05	167	12,7
M-3193	2490	897	1593	1973	35,7	0,3	7,1	69	<0.03	6,3	61,3	28,0	<0.05	233	8,2
M-4181	2333	307	2027	657	10,6	1,7	3,9	74	0,07	4,8	35,7	15,3	<0.05	102	5,1
M-3981	2667	383	2283	763	9,4	1,8	7,3	80	<0.03	6,1	38,0	15,0	<0.05	167	9,7
M-3781	2400	330	2070	440	7,3	0,9	3,7	77	0,12	4,9	33,3	15,3	<0.05	100	5,5
M-3383	2667	517	2150	730	13,7	1,8	3,3	70	<0.03	5,7	37,7	15,7	<0.05	103	2,8
M-2977	2250	845	1405	840	15,7	0,5	5,4	80	<0.03	7,2	44,3	24,3	<0.05	139	9,1
M-3181	2647	1050	1603	940	13,7	0,4	6,7	79	0,06	10,1	61,3	28,3	<0.05	159	14,0

Nota:

S_tot: zolfo totale

S_in: zolfo inorganico

S_or: zolfo organico

Tabella 1bis: Valori di concentrazione dei metalli analizzati nei campioni di muschio esposti nelle stazioni dal 12/7 al 23/8 (1° ciclo di esposizione).

	I dati sono espressi in mg/Kg di sostanza secca.					media	ds	coef.var.
	bianco 1	bianco 2	bianco 3	bianco 4	bianco 5			
ZOLFO TOTALE	3000	3100	3000	2400	2450	2790	336,15	12,0
ZOLFO INORGANICO	260	500	250	450	600	412	153,20	37,2
ZOLFO ORGANICO	2740	2600	2750	1950	1850	2378	441,78	18,6
ALLUMINIO	2400	2600	2500	890	870	1852	890,15	48,1
ARSENICO	9,2	4,7	6,8	3,3	4	5,6	2,40	42,9
CADMIO	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1			
CROMO TOTALE	7,1	7,1	7	2,5	2,4	5,22	2,53	48,5
MANGANESE	79	75	114	69	68	81	18,99	23,4
MERCURIO	< 0,03	< 0,03	< 0,03	0,8	< 0,03			
NICHEL	28	25	24	17	16	22	5,24	23,8
PIOMBO	36	36	43	27	25	33,4	7,37	22,1
RAME	17	17	14	10,6	7,7	13,26	4,08	30,8
SELENIO	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05			
TITANIO	190	160	180	71	66	133,4	60,25	45,2
VANADIO	10	12	9,2	6,8	5,1	8,62	2,71	31,4

Tabella 2. Principali parametri statistici descrittivi dei valori di concentrazione (mg/Kg) dei metalli nei campioni di muschio relativi al 1° ciclo di esposizione.

	S_tot	S_in
Count	18	18
Average	2787.22	1048.43
Standard deviation	898.656	952.825
Minimum	1733.33	306.667
Maximum	5350.0	4000.0
Range	3616.67	3693.33
Coeff. of variation	32.242%	90.8815%

	S_or	Al
Count	18	18
Average	1738.8	1260.0
Standard deviation	420.656	506.335
Minimum	1093.33	440.0
Maximum	2450.0	2050.0
Range	1356.67	1610.0
Coeff. of variation	24.1924%	40.1853%

	As	Cd
Count	18	18
Average	17.4952	0.68787
Standard deviation	11.2948	0.529647
Minimum	0.505	0.26
Maximum	35.6667	1.825
Range	35.1617	1.565
Coeff. of variation	64.5593%	76.9981%

	Cr	Mn
Count	18	18
Average	6.46481	85.25
Standard deviation	2.7927	35.2745
Minimum	2.4	52.3333
Maximum	11.75	220.0
Range	9.35	167.667
Coeff. of variation	43.1985%	41.3777%

	Ni	Pb
Count	18	18
Average	7.85741	49.4167
Standard deviation	2.96122	12.43
Minimum	3.63333	32.6667
Maximum	15.3333	71.3333
Range	11.7	38.6667
Coeff. of variation	37.687%	25.1534%

	Cu	Ti
Count	18	18
Average	24.0463	182.37
Standard deviation	5.67871	66.0302
Minimum	15.0	100.0
Maximum	31.3333	330.0
Range	16.3333	230.0
Coeff. of variation	23.6157%	36.2066%

(segue tab. 2)

	v
Count	18
Average	10.3344
Standard deviation	4.77024
Minimum	2.78667
Maximum	20.5
Range	17.7133
Coeff. of variation	46.1586%

2.2 SECONDO CICLO.

In tabella 1 sono riportati i dati di concentrazione relativi ai 15 metalli analizzati nei campioni di muschio esposti nelle 19 stazioni durante il 2° ciclo (dal 20/9 al 2/11). Non sono stati inclusi nell'analisi statistica il cadmio e il mercurio avendo rispettivamente 16 e 15 valori inferiori al limite di rilevabilità (0.1 mg/Kg per Cd e 0.03 mg/Kg per Hg). Il cadmio mostra concentrazioni superiori al limite nelle stazioni 1775, 3983 e 3783. Il selenio, diversamente dal 1° ciclo, presenta solo 4 valori inferiori al limite di rilevabilità (0.05 mg/Kg).

La tabella 1bis mostra i valori dei bianchi. Come si nota, al contrario di quanto accadeva nel primo ciclo, il livello di variabilità è tale da consentire l'analisi multivariata.

In tabella 2 sono riportati media, deviazione standard, minimo, massimo, range e coefficiente di variazione dei valori di concentrazione dei metalli analizzati.

La variabilità maggiore è stata osservata nei dati di cromo, manganese e selenio (tab. 2). I primi due metalli mostrano valori massimi nella stazione 3783, che peraltro presenta concentrazioni tra le più elevate anche per gli altri metalli. Il selenio mostra un range abbastanza ampio compreso tra 0.05 e 0.55 della stazione 2579. La variabilità di questo elemento, tuttavia, risulta compresa in quella evidenziata dai bianchi. Inoltre molti valori sono vicini al limite di rilevabilità e possono esprimere la stessa situazione. Per quanto concerne gli altri metalli la stazione 3583 mostra i massimi livelli di S_{org}, Al, As, Ni, Pb, e Cu. Lo zolfo inorganico è massimo invece nella stazione 2379, seguito dalla 3783. Titanio e vanadio presentano le concentrazioni più elevate nei siti 2581 e 3783.

Confrontando i valori delle stazioni con quelle dei bianchi si nota, in generale, un accumulo diffuso per ciò che concerne S_{inorg}, Mn, Ni e, in un minor numero di stazioni, S_{tot}. Marcati accumuli di Cd, Cr, Cu e Hg si notano nelle tre stazioni maggiormente antropizzate (3583, 3783 e 3983). Data la variabilità del bianco nulla si può dire a proposito dell'accumulo di Se, mentre non si notano accumuli di S_{org}, As, Pb, Ti e V.

In tabella 3a e 3b sono presentate le matrici di correlazione di Pearson e di Spearman. In tabella 3a le correlazioni con un coefficiente superiore a 0.7 sono: **S_{in}** e **V**, Al e Ni, Al e Pb, Al e Ti, Al e V, Cr e Mn, **Cr e Cu**, Ni e Pb, **Ni e Cu**, Ni e V, Pb e Cu, Pb e V, Ti e V.

In tabella 3b le correlazioni con un coefficiente superiore a 0.7 sono: **Al e Cr**, **Al e Mn**, Al e Ni, Al e PbCr e Mn, **Cr e Ni**, **Cr e Pb**, **Cr e Ti**, **Cr e V**, **Mn e Ni**, **Mn e Pb**, **Mn e Cu**, **Mn e Ti**, **Mn e V**, Ni e Pb, **Ni e T**, Ni e V, Pb e Cu, Pb e V, Ti e V. In grassetto sono evidenziate le differenze tra i due elenchi. Le correlazioni evidenziate nel testo sono comunque significative in entrambe le matrici, eccetto che per Al e Cr, Al e Mn, Mn e Ni, Mn e V, significative solo nella matrice di Spearman.

L'analisi multivariata estrae 4 fattori che spiegano l'89% della varianza complessiva (tab. 4). La prima componente ne spiega da sola il 55% e presenta factor loadings elevati per S_{in}, Al, As, Ti e V. La seconda componente spiega 14% della varianza e mostra factor loadings molto alti per Cr e Mn. La terza e la quarta componente

spiegano ciascuna circa il 10% della varianza con factor loadings molto elevati per S_{org} e Se rispettivamente.

La figura 1 mostra il dendrogramma ottenuto dalla classificazione dei siti. Le stazioni dalla 1775 alla 3181 sono ben correlate tra loro. A questo gruppo di 13 stazioni si correla la 3983. Abbastanza correlate sono anche le stazioni 2379 e 2581 così come verificatosi per il primo ciclo. Questi siti sono caratterizzati da un alto contenuto di zolfo inorganico, alluminio, arsenico, titanio e vanadio. La 2579 è la stazione con il contenuto massimo di selenio. Le stazioni che più si discostano dalle altre sono la 3583 e la 3783. Quest'ultima è la stazione con i più alti valori di cromo e manganese e dati piuttosto elevati anche per S_{in}, Ni, Pb, Cu, Ti e V, mentre la 3583 presenta le concentrazioni massime per S_{org}, Al, As, Ni, Pb, Cu. Queste due stazioni non sono correlate con le altre anche nel 1° ciclo dei muschi.

Tabella 1: Valori di concentrazione dei metalli analizzati nei campioni di muschio esposti nelle stazioni dal 20/9 al 2/11 (2° ciclo di esposizione).

I dati sono espressi in mg/Kg di sostanza secca.

Stazione	S_tot	S_in	S_or	Al	As	Cd	Cr	Mn	Hg	Ni	Pb	Cu	Se	Ti	V
M-1775	3467	1750	1700	2240	1,7	0,7	5,0	59	<0.03	6,4	17,3	17,3	0,05	84	7,7
M-1977	3533	1533	2000	1710	1,5	<0.1	3,4	49	<0.03	5,8	14,7	13,3	0,05	62	6,3
M-1777	3200	1483	1717	1963	2,6	<0.1	3,4	79	<0.03	6,1	20,0	17,3	0,05	71	6,6
M-2379	7100	5900	1200	2767	3,4	<0.1	4,2	61	<0.03	9,3	20,0	20,0	0,20	78	9,8
M-2579	3567	1910	1640	1850	3,1	<0.1	3,5	60	<0.03	7,4	17,3	15,7	0,55	55	7,4
M-2581	5033	4067	967	3700	3,3	<0.1	8,2	131	<0.03	11,3	25,0	23,7	0,09	135	13,7
M-2777	3250	2600	650	1510	2,3	<0.1	3,3	48	<0.03	5,9	16,7	14,7	0,09	56	6,3
M-2775	3000	1867	1133	1517	2,7	<0.1	3,0	57	<0.03	6,1	16,7	18,3	0,13	55	5,6
M-3175	3200	1417	1783	1460	2,7	<0.1	2,7	57	<0.03	5,9	19,3	17,7	0,05	45	6,2
M-3583	6333	3700	2633	4083	3,5	<0.1	9,4	112	<0.03	22,3	42,0	42,7	0,11	88	13,3
M-3983	3533	2050	1817	1903	0,1	0,7	6,6	118	0,08	8,6	24,0	35,3	0,11	75	6,4
M-3783	5767	4000	1767	2250	2,6	0,4	26,0	412	0,07	11,4	30,7	39,0	0,11	102	10,2
M-3193	3467	2133	1333	1313	1,1	<0.1	3,1	48	<0.03	5,0	17,0	14,3	0,15	51	4,8
M-4181	2400	1600	800	1183	1,9	<0.1	2,7	50	0,08	4,8	14,3	13,3	0,17	48	2,6
M-3981	2700	1067	1633	1213	2,1	<0.1	2,6	56	<0.03	5,5	17,0	20,3	0,12	48	4,2
M-3781	2767	1400	1367	1770	2,4	<0.1	4,3	59	0,05	6,6	17,0	18,0	0,11	65	4,5
M-3383	3100	1767	1333	1803	1,9	<0.1	2,9	45	<0.03	8,5	15,7	14,0	0,08	50	5,2
M-2977	2833	1500	1333	1823	1,5	<0.1	3,5	57	<0.03	7,3	15,7	14,3	0,08	62	5,4
M-3181	3733	1717	2017	2560	3,0	<0.1	4,8	62	<0.03	11,5	22,3	22,0	0,09	83	9,4

Nota:

S_tot: zolfo totale

S_in: zolfo inorganico

S_or: zolfo organico

Tabella 1bis: Valori di concentrazione dei metalli analizzati nei campioni di muschio esposti nelle stazioni dal 20/9 al 2/11 (2° ciclo di esposizione).

	I dati sono espressi in mg/Kg di sostanza secca.					media	ds	coef.var.
	BIANCO n°1	BIANCO n°2	BIANCO n°3	BIANCO n°4	BIANCO n°5			
ZOLFO TOTALE	3200	3100	3200	3200	3100	3160	54,77	1,7
ZOLFO INORGANICO	600	600	600	550	600	590	22,36	3,8
ZOLFO ORGANICO	2600	2500	2600	2650	2500	2570	67,08	2,6
ALLUMINIO	2600	2400	2700	2750	2520	2594	140,29	5,4
ARSENICO	5	4,8	5,3	5,5	4,9	5,1	0,29	5,7
CADMIO	0,3	0,28	0,3	0,33	0,26	0,29	0,03	8,9
CROMO TOTALE	3,7	3,8	4,5	4,1	3,9	4	0,32	7,9
MANGANESE	47	50	51	54	54	51,2	2,95	5,8
MERCURIO	< 0,03	0,3	0,07	< 0,03	< 0,03			
NICHEL	4,9	5,3	4,3	4	4,8	4,7	0,51	11,0
PIOMBO	54	50	55	56	54	53,8	2,28	4,2
RAME	17	20	20	17	17	18,2	1,64	9,0
SELENIO	< 0,05	3	0,5	< 0,05	< 0,05			
TITANIO	210	190	210	210	190	202	10,95	5,4
VANADIO	15	15	16	17	15	15,6	0,89	5,7

Tabella 2. Principali parametri statistici descrittivi dei valori di concentrazione (mg/Kg) dei metalli nei campioni di muschio relativi al 2° ciclo di esposizione.

	S_tot	S_in
Count	19	19
Average	3788.58	2287.37
Standard deviation	1300.41	1244.36
Minimum	2400.0	1066.67
Maximum	7100.0	5900.0
Range	4700.0	4833.33
Coeff. of variation	34.3244%	54.4012%

	S_or	Al
Count	19	19
Average	1517.04	2032.63
Standard deviation	471.002	781.53
Minimum	650.0	1183.33
Maximum	2633.0	4083.33
Range	1983.0	2900.0
Coeff. of variation	31.0475%	38.4492%

	As	Cr
Count	19	19
Average	2.2807	5.40175
Standard deviation	0.867881	5.33517
Minimum	0.1	2.6
Maximum	3.5	26.0
Range	3.4	23.4
Coeff. of variation	38.0533%	98.7673%

	Mn	Ni
Count	19	19
Average	85.2544	8.20351
Standard deviation	82.9065	4.03399
Minimum	45.3333	4.8
Maximum	411.667	22.3333
Range	366.333	17.5333
Coeff. of variation	97.246%	49.174%

	Pb	Cu
Count	19	19
Average	20.1404	20.5965
Standard deviation	6.69099	8.76693
Minimum	14.3333	13.3333
Maximum	42.0	42.6667
Range	27.6667	29.3333
Coeff. of variation	33.2218%	42.5651%

	Se	Ti
Count	19	19
Average	0.125351	69.0439
Standard deviation	0.110359	22.6108
Minimum	0.05	44.5
Maximum	0.55	135.0
Range	0.5	90.5
Coeff. of variation	88.0404%	32.7484%

(segue tab. 2)

	v
Count	19
Average	7.12982
Standard deviation	2.95488
Minimum	2.6
Maximum	13.6667
Range	11.0667
Coeff. of variation	41.444%

Tabella 3a: matrice di correlazione di Pearson ottenuta dai dati di concentrazione dei metalli nei campioni di muschio relativi al 2° ciclo di esposizione

	S_in	S_or	Al	As	Cr	Mn	Ni	Pb	Cu	Se	Ti	V
S_in	1											
S_or	-0,07	1										
Al	0,66	0,38	1									
As	0,48	0,07	0,55	1								
Cr	0,48	0,26	0,38	0,17	1							
Mn	0,43	0,21	0,28	0,13	0,99	1						
Ni	0,53	0,57	0,87	0,48	0,47	0,37	1					
Pb	0,53	0,59	0,79	0,39	0,64	0,57	0,93	1				
Cu	0,47	0,56	0,62	0,16	0,73	0,69	0,79	0,92	1			
Se	0,11	-0,06	-0,05	0,26	-0,07	-0,06	-0,01	-0,07	-0,08	1		
Ti	0,62	0,14	0,82	0,35	0,60	0,56	0,57	0,61	0,57	-0,17	1	
V	0,72	0,37	0,94	0,59	0,52	0,45	0,81	0,79	0,64	0,01	0,85	1

Tabella 3b: matrice di correlazione di Spearman ottenuta dai dati di concentrazione dei metalli nei relativi al 2° ciclo di esposizione di muschio

	S_in	S_or	Al	As	Cr	Mn	Ni	Pb	Cu	Se	Ti	V
S_in	1											
S_or	-0,20	1										
Al	0,53	0,36	1									
As	0,35	0,05	0,52	1								
Cr	0,52	0,40	0,86	0,28	1							
Mn	0,36	0,39	0,81	0,49	0,81	1						
Ni	0,50	0,37	0,91	0,52	0,80	0,76	1					
Pb	0,46	0,49	0,76	0,55	0,72	0,86	0,73	1				
Cu	0,36	0,38	0,61	0,53	0,62	0,80	0,68	0,87	1			
Se	0,36	-0,30	-0,10	0,29	-0,05	0,05	0,01	0,04	0,18	1		
Ti	0,52	0,28	0,90	0,33	0,94	0,81	0,76	0,70	0,61	-0,13	1	
V	0,65	0,36	0,90	0,59	0,79	0,76	0,76	0,79	0,60	-0,11	0,83	1

In **grassetto** sono evidenziati i coefficienti significativi per $p < 0.05$ e in **grassetto corsivo** i coefficienti significativi per $p < 0.01$.

Tabella 4: Sintesi dell'analisi delle componenti principali applicata ai dati di concentrazione dei metalli nei campioni di muschio (2° ciclo). Sono indicati per ciascun fattore la percentuale di varianza complessiva spiegata e i factor loadings per metallo ottenuti dopo rotazione varimax.

Varianza(%)	Fattore 1 55	Fattore 2 14	Fattore 3 11	Fattore 9
S_in	0.784212	0.3839	-0.102174	0.115788
S_or	-0.0109858	0.0676675	0.934814	-0.0195198
Al	0.882908	0.10566	0.409634	-0.0978558
As	0.721597	-0.0599793	0.0611368	0.409913
Cr	0.230298	0.936961	0.191272	-0.0205211
Mn	0.155783	0.964552	0.126705	-0.0113181
Ni	0.644338	0.200591	0.681187	0.012701
Pb	0.537495	0.431361	0.681084	-0.0337934
Cu	0.329212	0.619755	0.635508	-0.0703749
Se	0.0197887	-0.0183977	-0.0395798	0.950908
Ti	0.754482	0.438996	0.0825833	-0.272954
V	0.868074	0.27016	0.339735	-0.023096

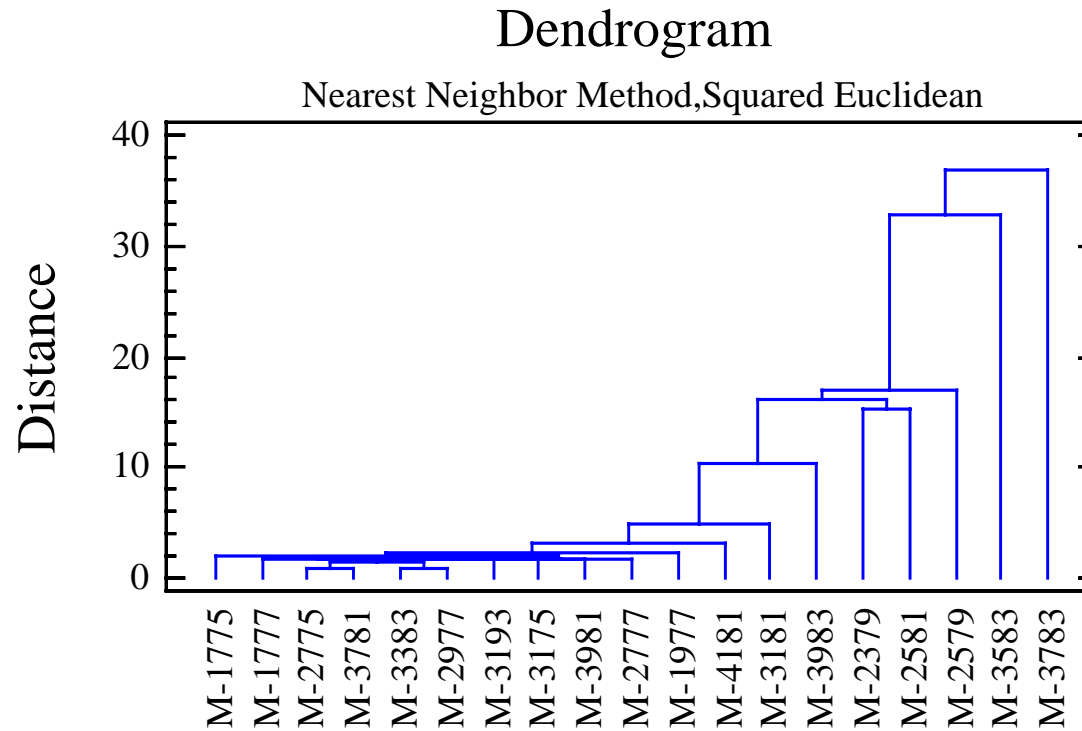


Figura 1. Dendrogramma ottenuto dalla classificazione delle stazioni in base ai dati di tabella 1 (muschi – 2° ciclo).

2.3 ANDAMENTO DEI VALORI DI ACCUMULO DURANTE L'ANNO

La presenza di più cicli di esposizione per il medesimo biosensore consente di acquisire informazioni anche su come varia l'accumulo di metalli nel corso dello stesso anno, fornendo così elementi per la formulazioni di ipotesi in merito a quali siano le principali sorgenti di emissione.

Il confronto tra i valori medi calcolati per ciascun metallo nei due cicli di esposizione dei muschi è reso più agevole dall'osservazione delle carte riportate in appendice.

Analizzando i metalli singolarmente, nel secondo ciclo si nota una diminuzione dei valori di arsenico, cadmio, piombo e titanio rispetto a quanto rilevato nel primo ciclo di esposizione. Aumentano, al contrario, i valori di zolfo inorganico, alluminio e selenio.

Per quanto riguarda cromo, rame, titanio e vanadio si nota una netta diminuzione tra il primo e il secondo ciclo nelle stazioni meridionali della rete, mentre i loro valori tendono a crescere nelle stazioni settentrionali.

2.4 VALORI DELLA RETE DI FUSINA A CONFRONTO CON ALTRE ESPERIENZE

I risultati ottenuti a Fusina sono stati innanzi tutto confrontati con le concentrazioni di metalli pesanti rinvenute nel muschio *Hypnum cupressiforme* in oltre 400 siti di circa 40 aree monitorate in Italia con metodiche ANPA (Cenci R.M., 2001). Il valore di tale confronto è tuttavia meramente indicativo, dipendendo i valori di esposizione in buona misura dai valori di concentrazione dei bianchi.

L'alluminio presenta a Fusina valori in gran parte comparabili a quanto riportato in tale studio. Si differenziano in questa comparazione solo i valori riscontrati in indagini condotte a Poiatica ed in provincia di Pistoia che hanno evidenziato per questo elemento concentrazioni doppie.

Per quanto riguarda l'arsenico, i valori di concentrazione relativi al muschio del primo ciclo di esposizione sono molto più alti di quelli riportati sia per il secondo ciclo di Fusina sia in letteratura.

Cromo e nichel sono invece comparabili come ordine di grandezza delle concentrazioni con quanto riportato da Cenci; anche i livelli più alti riscontrati a Fusina sono stati rilevati a Seveso (nel caso del nichel) e nell'indagine che ha interessato la regione Marche (nel caso del cromo).

Le concentrazioni di piombo trovate nelle stazioni della rete di Fusina sono dello stesso tenore di quanto rilevato soprattutto nelle aree urbane indagate (per esempio quelle di Varese, Bologna e La Spezia). Nella maggior parte dei siti riportati da Cenci i livelli di piombo sono comunque inferiori.

Per quanto riguarda il rame, sono presenti aree indagate (Arcola, Provincia di Pistoia e S. Margherita Ligure) caratterizzate da concentrazioni superiori a quelle trovate a Fusina; d'altra parte diversi siti remoti e/o rurali riportati nella review presentano livelli di rame più bassi di quanto visto a Fusina. Nello stesso luogo il vanadio è risultato essere nei range indicati nel lavoro sopracitato. Anche le concentrazioni massime di Fusina (21 µg/g nella stazione 2379) sono confrontabili con i massimi livelli riportati e riferiti ad indagini condotte nell'area di Poiatica.

Si segnala infine che per quanto riguarda il mercurio, due stazioni di Fusina (la 1775 e 2379), nel primo ciclo di esposizione presentano le concentrazioni più elevate in assoluto di tutti i siti indagati.

Un'ulteriore comparazione delle concentrazioni riscontrate durante l'indagine condotta a Fusina è stata effettuata con quanto riportato da Castello (1996). In quest'ultimo lavoro sono riassunti i risultati di un'indagine svolta dall'autore in due siti nella provincia di Trieste. Il primo metallo esaminato, l'alluminio, arriva a presentare a Fusina, in un paio di stazioni, concentrazioni doppie di quanto visto a Trieste. Le rimanenti stazioni presentano invece livelli di alluminio più che confrontabili. Anche il cadmio ed il cromo presentano concentrazioni comparabili nei siti di Fusina e Trieste, eccetto che per i siti 4181, 3981 e 3383 (per il cadmio) e 3783 (per il cromo) di Fusina che presentano concentrazioni nettamente superiori. Nella stessa stazione 3783 sono presenti i livelli più alti di manganese, doppi rispetto ai valori massimi di Trieste. Nelle altre stazioni i valori di manganese sono invece più bassi a Fusina se comparati con quelli presentati nel lavoro di Castello.

Generalmente il contenuto in nichel è più alto nei campioni di Fusina, con punte piuttosto elevate in un paio di stazioni; piuttosto comparabili le concentrazioni di piombo trovate nel primo ciclo di esposizione, mentre i livelli del metallo relativi al secondo ciclo sono sensibilmente inferiori a quanto riscontrato a Trieste.

I contenuti di selenio riscontrati a Fusina sono stati infine comparati con quanto riportato da Fernandez et al. (2000). In questo caso i livelli massimi misurati a Fusina sono piuttosto alti rispetto ai valori medi indicati per i muschi trapiantati. Occorre tenere presente che le due indagini sono state condotte con una tipologia di moss bags piuttosto differente e che sono state utilizzate 2 diverse briofite (*Scleropodium purum* al posto di *Hypnum cupressiforme*).

2.5 DATI SALIENTI.

In estrema sintesi si può concludere che per quanto riguarda i muschi, questo sistema di biomonitoraggio ha evidenziato alcune stazioni con concentrazioni critiche, rispetto alla bibliografia e agli altri siti di campionamento di Fusina, dei seguenti diversi elementi:

- ⇒ Zolfo totale nella 2379, nella 3583 e nella 3783;
- ⇒ Alluminio nelle stazioni 2581 e 3583;
- ⇒ Arsenico nella maggior parte delle stazioni del primo ciclo;
- ⇒ Cadmio nelle stazioni 4181, 3981 e 3383 per il primo ciclo. Nel secondo ciclo e in letteratura i valori sono decisamente più bassi;
- ⇒ Cromo e manganese nel sito 3783 (secondo ciclo);
- ⇒ Selenio nelle stazioni nella 2579 nel secondo ciclo.

Le stazioni 2379, 3783 e 3583 si trovano quindi ad avere le concentrazioni critiche per più metalli.

La formulazione di ipotesi inerenti l'origine delle emissioni, alla luce dei risultati forniti dall'analisi multivariata, non è allo stato supportata da un'adeguata conoscenza dei profili emissivi.

3. BIOSENSORI ATTIVI: BIOACCUMULO IN LOLIUM

3.1 PRIMO CICLO

In tabella 1 sono riportati i dati di concentrazione relativi ai 15 metalli analizzati nei campioni di lolium esposti nelle 13 stazioni durante il 1° ciclo (dal 27/7 al 24/8). Le analisi statistiche non sono state effettuate per mercurio e selenio, in quanto nella maggior parte delle stazioni (12 su 13 e 8 su 13 campioni rispettivamente per Hg e Se) i valori di concentrazione erano inferiori al limite di rilevabilità (0.03 mg/Kg per Hg e 0.05 mg/Kg per Se). Per quanto riguarda il selenio la stazione 2581 presenta il valore più alto per questo metallo (0.60 mg/Kg), mentre la 3383 mostra l'unica concentrazione di mercurio (0.08 mg/Kg) superiore al limite di rilevabilità.

In particolare dai dati di tabella 1 si nota che le stazioni 2379, 2579, 2581, 3193 presentano i valori più elevati di Cr e Pb. Inoltre la 2581 mostra le massime concentrazioni di Ni, Cu e Se. Le stazioni 3783, 3583, 3983 e ancora 2581 hanno concentrazioni molto alte rispetto agli altri siti di Ti. La 3783, oltre al titanio, presenta valori massimi di S_tot, S_in, Al, Mn, oltre che apprezzabili contenuti di Cu e V. Quest'ultimo è massimo nella stazione 2379. Lo zolfo inorganico è alto anche nei campioni 3175 e 2579. Infine l'arsenico presenta i livelli più elevati nei siti 3583, 3383, 2579, uguali tra loro per il contenuto di questo metallo.

In tabella 2 sono riportati media, deviazione standard, minimo, massimo, range e coefficiente di variazione dei valori di concentrazione dei metalli analizzati.

Dalla tabella si evince come la maggior variabilità nei dati di concentrazione dei singoli metalli sia associata principalmente al contenuto di cromo, piombo, titanio e vanadio. Gli altri metalli presentano invece oscillazioni più contenute tra le diverse stazioni, soprattutto per quanto riguarda il cadmio.

In tabella 3a e 3b sono presentate le matrici di correlazione di Pearson e Spearman. Le correlazioni significative in entrambe le tabelle sono relativamente poche se confrontate con quelle determinate con i campioni di muschio. I coefficienti di correlazione significativi sono compresi tra 0.56 e 0.82. In particolare le correlazioni Mn e S_in e Mn e Ti, trovate con Pearson, non sono confermate nella matrice di Spearman. La correlazione tra Al e Ti è invece significativa solo nella matrice di Spearman. L'arsenico non presenta correlazioni con nessun altro metallo in entrambe le matrici.

L'analisi delle componenti principali individua 4 fattori che spiegano l'86% della varianza complessiva (tab. 4). La prima componente ne spiega il 31%. I factor loadings sono elevati e positivi per S_org, Ni, Cu e Ti. La seconda componente spiega il 24% della varianza e ha factor loadings positivi ed alti specialmente per S_in e Mn. La terza componente spiega il 17% della varianza con factor loadings molto elevati per Cr e Pb, la quarta componente spiega il 14% della varianza e ha factor loadings alti soprattutto per As e Cd.

La figura 1 mostra il dendrogramma ottenuto dalla classificazione dei siti. Le stazioni dalla 3583 alla 2579 (11 siti) formano un gruppo abbastanza omogeneo. Le stazioni meglio correlate sono la 3781 e la 3981, entrambe in una situazione di parco urbano, quantunque la 3981 più soggetta all'influsso antropico. Le stazioni 3783 e 2379 si discostano da questo gruppo e hanno un profilo di concentrazione dei metalli differente anche tra loro, a conferma della notevole differenza tra le tipologie dei due siti, fortemente antropizzato il primo e rurale il secondo. La 3783 presenta alte concentrazioni di zolfo (inorganico e organico), alluminio, manganese e titanio. La 2379 mostra invece contenuti più elevati per cromo, nichel, piombo e vanadio. In questi due siti è inferiore il livello di arsenico rispetto al gruppo di 11 stazioni. Abbastanza comparabili sono invece i livelli di cadmio e rame.

Tabella 1: Valori di concentrazione dei metalli analizzati nei campioni di lolium esposti nelle stazioni dal 27/7 al 24/8 (1° ciclo di esposizione).

I dati sono espressi in mg/Kg di sostanza secca.

Stazione	S_tot	S_in	S_or	Al	As	Cd	Cr	Mn	Hg	Ni	Pb	Cu	Se	Ti	V
LO-3783	3150	1900	1250	730	1,4	0,38	0,30	180	< 0,03	4,3	0,40	10,0	0,1	55,0	1,80
LO-3583	2450	600	1850	670	3,0	0,43	0,75	100	< 0,03	7,7	1,80	13,2	< 0,05	45,0	1,40
LO-3983	2100	800	1300	420	1,7	0,33	0,62	117	< 0,03	3,2	0,36	11,0	< 0,05	34,0	0,10
LO-3781	1900	580	1320	120	2,4	0,38	0,35	88	< 0,03	3,8	0,40	5,9	< 0,05	5,7	0,23
LO-3981	1700	440	1230	320	1,8	0,36	0,24	103	< 0,03	2,3	0,17	3,6	< 0,05	5,2	0,46
LO-4181	1160	320	840	540	1,9	0,28	0,19	100	< 0,03	3,4	0,38	7,4	< 0,05	17,0	0,35
LO-3383	1500	880	570	720	3,1	0,47	0,40	110	0,08	3,8	0,38	6,6	< 0,05	17,0	1,60
LO-2977	2280	640	1640	530	2,1	0,49	0,55	112	< 0,03	5,8	0,42	9,5	0,10	15,3	1,80
LO-3175	2420	1160	1260	650	1,9	0,35	0,19	120	< 0,03	4,4	0,81	3,7	< 0,05	13,0	0,95
LO-2379	1500	600	850	360	1,4	0,38	2,00	100	< 0,03	5,8	4,50	11,4	0,10	11,5	2,50
LO-2579	1750	1000	750	580	3,1	0,35	2,20	80	< 0,03	2,9	1,40	2,8	< 0,05	14,0	1,70
LO-2581	2200	460	1740	430	2,7	0,35	1,90	130	< 0,03	10,0	3,50	14,0	0,6	43,0	0,60
LO-3193	1700	580	1120	190	1,2	0,26	1,60	106	< 0,03	3,8	2,40	5,7	0,1	5,5	0,10

Nota:

S_tot: zolfo totale

S_in: zolfo inorganico

S_or: zolfo organico

Tabella 2. Principali parametri statistici descrittivi dei valori di concentrazione (mg/Kg) dei metalli nei campioni di lolium relativi al 1° ciclo di esposizione.

	S_tot	S_in
Count	13	13
Average	1985.38	766.154
Standard deviation	523.221	413.23
Minimum	1160.0	320.0
Maximum	3150.0	1900.0
Range	1990.0	1580.0
Coeff. of variation	26.3536%	53.9356%

	S_or	Al
Count	13	13
Average	1209.23	481.538
Standard deviation	386.856	195.995
Minimum	570.0	120.0
Maximum	1850.0	730.0
Range	1280.0	610.0
Coeff. of variation	31.9919%	40.7019%

	As	Cd
Count	13	13
Average	2.13077	0.37
Standard deviation	0.668811	0.0654472
Minimum	1.2	0.26
Maximum	3.1	0.49
Range	1.9	0.23
Coeff. of variation	31.3882%	17.6884%

	Cr	Mn
Count	13	13
Average	0.868462	111.231
Standard deviation	0.761401	24.4648
Minimum	0.19	80.0
Maximum	2.2	180.0
Range	2.01	100.0
Coeff. of variation	87.6723%	21.9946%

	Ni	Pb
Count	13	13
Average	4.70769	1.30154
Standard deviation	2.14339	1.38557
Minimum	2.3	0.17
Maximum	10.0	4.5
Range	7.7	4.33
Coeff. of variation	45.5294%	106.457%

	Cu	Ti
Count	13	13
Average	8.06154	21.6308
Standard deviation	3.72727	16.7619
Minimum	2.8	5.2
Maximum	14.0	55.0
Range	11.2	49.8
Coeff. of variation	46.2353%	77.4911%

(segue tab. 2)

v	
Count	13
Average	1.04538
Standard deviation	0.795965
Minimum	0.1
Maximum	2.5
Range	2.4
Coeff. of variation	76.1409%

Tabella 3a: matrice di correlazione di Pearson ottenuta dai dati di concentrazione dei metalli relativi al 1° ciclo di esposizione di lolium

	S_in	S_or	Al	As	Cd	Cr	Mn	Ni	Pb	Cu	Ti	V
S_in	1											
S_or	-0,11	1										
Al	0,56	-0,07	1									
As	-0,14	0,05	0,36	1								
Cd	0,15	0,20	0,42	0,48	1							
Cr	-0,17	-0,10	-0,23	0,12	-0,22	1						
Mn	0,70	0,25	0,41	-0,37	0,06	-0,26	1					
Ni	-0,18	0,65	0,13	0,28	0,27	0,36	0,21	1				
Pb	-0,26	0,07	-0,24	-0,08	-0,16	0,82	-0,10	0,62	1			
Cu	-0,09	0,55	0,13	0,01	0,23	0,18	0,37	0,78	0,46	1		
Ti	0,46	0,47	0,54	0,13	0,15	-0,03	0,70	0,53	0,06	0,72	1	
V	0,40	-0,18	0,53	0,16	0,62	0,27	0,14	0,22	0,30	0,20	0,17	1

Tabella 3b: matrice di correlazione di Spearman ottenuta dai dati di concentrazione dei metalli relativi al 1° ciclo di esposizione di lolium

	S_in	S_or	Al	As	Cd	Cr	Mn	Ni	Pb	Cu	Ti	V
S_in	1											
S_or	-0,11	1										
Al	0,63	-0,12	1									
As	0,09	0,07	0,38	1								
Cd	0,30	0,23	0,34	0,40	1							
Cr	0,05	0,02	-0,18	0,15	0,01	1						
Mn	0,35	0,31	0,32	-0,28	0,01	-0,24	1					
Ni	0,08	0,59	0,23	0,10	0,42	0,25	0,36	1				
Pb	0,03	0,19	-0,06	0,01	0,00	0,68	-0,07	0,69	1			
Cu	-0,10	0,52	0,14	-0,05	0,25	0,29	0,34	0,70	0,33	1		
Ti	0,33	0,31	0,71	0,26	0,20	0,05	0,45	0,41	0,01	0,68	1	
V	0,50	-0,13	0,54	0,19	0,67	0,23	0,05	0,43	0,34	0,19	0,25	1

In **grassetto** sono evidenziati i coefficienti significativi per $p < 0.05$ e in **grassetto corsivo** i coefficienti significativi per $p < 0.01$.

Tabella 4. Sintesi dell'analisi delle componenti principali applicata ai dati di concentrazione dei metalli nei campioni di lolium (1° ciclo). Sono indicati per ciascun fattore la percentuale di varianza complessiva spiegata e i factor loadings per metallo ottenuti dopo rotazione varimax.

Varianza %	Fattore 1 31	Fattore 2 24	Fattore 3 17	Fattore 4 14
S_in	-0.138232	0.908969	-0.113105	0.0283105
S_or	0.869097	-0.117006	-0.182841	0.00355075
Al	0.0411494	0.6697	-0.120983	0.567255
As	0.0857424	-0.254932	-0.0186941	0.821161
Cd	0.162134	0.159163	-0.107188	0.833953
Cr	0.00488546	-0.156224	0.911493	-0.0327883
Mn	0.386312	0.830313	-0.153123	-0.24376
Ni	0.82806	-0.0286454	0.423618	0.244334
Pb	0.267065	-0.116495	0.927885	-0.120191
Cu	0.846025	0.161014	0.298399	0.0707931
Ti	0.70055	0.593081	-0.012432	0.0954151
V	-0.124655	0.503508	0.492308	0.587557

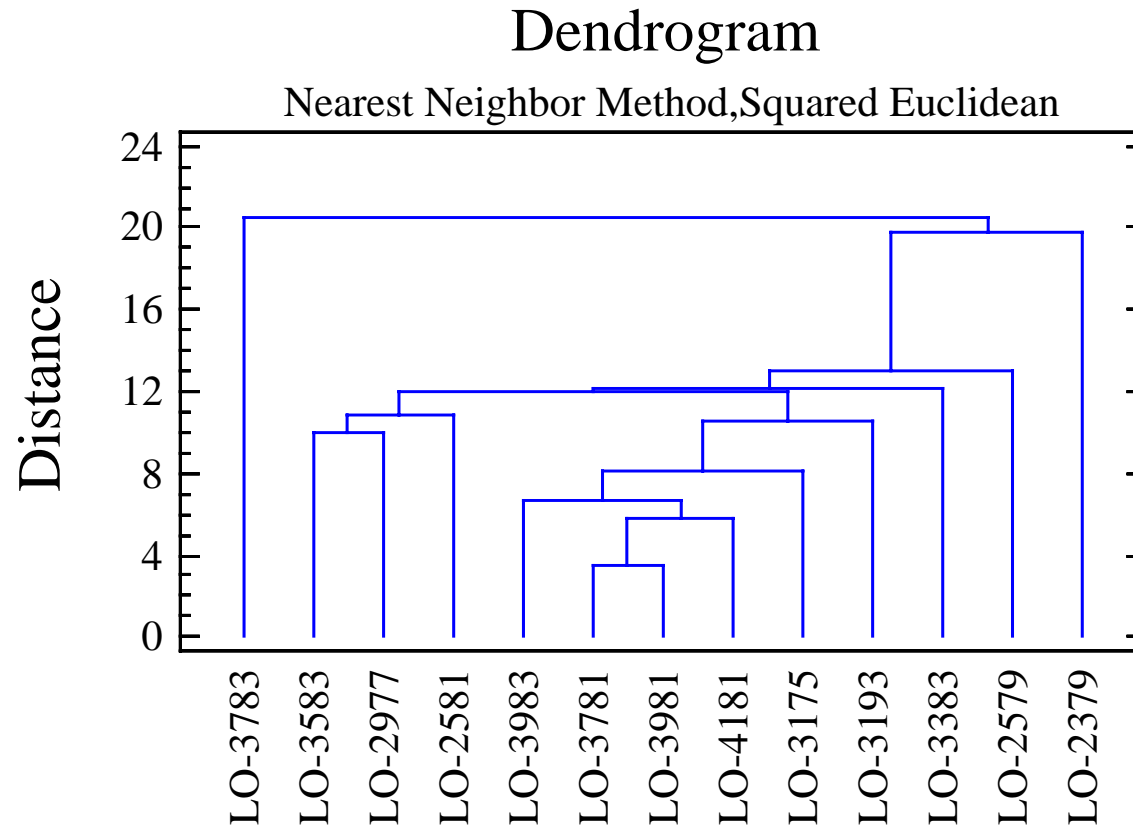


Figura 1. Dendrogramma ottenuto dalla classificazione delle stazioni in base ai dati di tabella 1 (Iolium 1° ciclo)

3.2 SECONDO CICLO

In tabella 1 sono riportati i dati di concentrazione relativi ai 15 metalli analizzati nei campioni di lolium esposti nelle 13 stazioni durante il 2° ciclo (dal 24/8 al 20/9). Il mercurio è stato escluso dalle elaborazioni avendo 12 valori su 13 totali inferiori al limite (0.03 mg/Kg). L'unica stazione con un dato superiore al limite è la 3193 con 0.1 mg/Kg di mercurio. Diversamente dal 1° ciclo le analisi statistiche sono state effettuate anche per il selenio, avendo fatto registrare questo elemento solo 5 valori inferiori al limite di rilevabilità (0.05 mg/Kg). Analogamente al mercurio la stazione 3193 ha i valori più alti anche di selenio (0.7 mg/Kg).

In tabella 2 sono riportati media, deviazione standard, minimo, massimo, range e coefficiente di variazione dei valori di concentrazione dei metalli analizzati.

La tabella mostra come la maggior variabilità nei dati di concentrazione dei singoli metalli sia associata principalmente al contenuto di arsenico, selenio e titanio. In particolare l'arsenico presenta il valore massimo nella stazione 3193, seguito dalle 3783 e 3383. Il sito 3783 presenta inoltre i massimi di selenio e titanio, oltre che di S_in, S_or, Al, Mn, Cu e V (tab. 1). Sono elevate anche le concentrazioni dei rimanenti metalli. Lo zolfo inorganico e organico sono inoltre molto alti nel sito 3383, così come Mn, Ni e V. Nella stazione 3583 si sono riscontrati le maggiori concentrazioni di cadmio e nichel, accompagnate da un contenuto elevato di alluminio e titanio. Infine il piombo è massimo nella stazione 3781, seguita dalla 3193, già citata per i livelli di arsenico e di selenio.

In tabella 3a e 3b sono presentate le matrici di correlazione di Pearson e Spearman. Dal confronto delle due tabelle si nota soprattutto il maggior numero di coefficienti significativi evidenziati dalla correlazione di Pearson. Infatti in tabella 3a le correlazioni con un coefficiente superiore a 0.7 e significative sono: S_in e S_or, S_in e Mn, S_in e Cu, S_or e Al, S_or e Mn, S_or e V, Al e Ti, Al e V, As e Se, Mn e Cu, Se e Ti. In tabella 3b, invece, troviamo solamente: S_in e Ni, S_or e Al, Al e Pb, Al e V. Di queste la correlazione tra Al e Pb non è invece significativa nella matrice di Pearson. Significative solo con Spearman sono anche le correlazioni As e V, Pb e V con coefficienti di correlazione intorno a 0.6.

Sempre dal confronto tra le due matrici si può osservare che, in entrambi i casi, il cromo non correla con nessun altro metallo. Il cadmio e soprattutto il titanio mostrano correlazioni significative solo nella matrice di Pearson.

L'analisi delle componenti principali individua 4 fattori che spiegano l'84% della varianza complessiva (tab. 4). La prima componente ne spiega il 53%. I factor loadings più alti sono positivi e attribuiti a S_in, S_or, Al, Cu, Ti. La seconda componente spiega il 12% della varianza e ha factor loadings elevati soprattutto per Ni e Pb. La terza componente spiega l'11% della varianza mostra un factor loading di 0.87 per l'arsenico. La quarta componente spiega il 8% della varianza ha un factor loading di -0.93 per il cromo.

La figura 1 mostra il dendrogramma ottenuto dalla classificazione dei siti. Un gruppo omogeneo è formato dalle stazioni comprese tra la 3983 e la 3781 (9 siti), con correlazioni più strette tra la 3981 e la 3175, la 2977 e la 2379, la 2579 e la 2581. Le

stazioni 3783, 3383, 3193, 3583 si discostano invece dalle altre stazioni e anche tra di loro. Nella prima stazione, come già sottolineato precedentemente, si sono raccolti campioni con contenuto di parecchi metalli più elevato rispetto alle altre (tab. 1). Tale indicazione conferma quanto emerso nel primo ciclo. La 3383 presenta alte concentrazioni di zolfo inorganico e organico unitamente ad un discreto contenuto di arsenico, manganese, nichel e vanadio. La stazione 3583 mostra apprezzabili concentrazioni soprattutto di alluminio, cadmio, nichel, titanio e vanadio. Infine nel sito 3193 (Lido di Venezia) si sono riscontrati livelli di arsenico, manganese e piombo tra i più elevati dei rispettivi intervalli.

Tabella 1: Valori di concentrazione dei metalli analizzati nei campioni di lolium esposti nelle stazioni dal 24/8 al 20/9 (2° ciclo di esposizione).

I dati sono espressi in mg/Kg di sostanza secca.

Stazione	S_tot	S_in	S_or	Al	As	Cd	Cr	Mn	Hg	Ni	Pb	Cu	Se	Ti	V
LO-3783	3500	1300	2200	430	1,90	0,22	0,80	170	< 0,03	3,6	2,8	13,0	1,00	65,0	1,90
LO-3983	2450	550	1900	230	0,16	0,14	0,90	90	< 0,03	2,1	1,8	4,8	0,20	14,5	0,68
LO-3583	2700	870	1830	380	0,18	0,37	0,27	95	< 0,03	5,7	2,4	7,4	0,20	33,0	1,60
LO-3383	3400	1400	2000	240	1,60	0,11	0,34	150	< 0,03	4,7	2,5	9,6	0,05	6,0	1,40
LO-3781	1900	500	1400	140	0,10	0,10	0,50	96	< 0,03	4,3	3,6	5,1	0,10	8,7	0,70
LO-3981	2000	550	1450	103	0,18	0,14	0,25	100	< 0,03	2,1	1,1	7,2	0,05	8,3	0,23
LO-4181	1650	450	1200	115	0,20	0,12	0,70	98	< 0,03	4,0	2,0	5,3	0,20	7,2	0,63
LO-2977	1750	500	1250	95	0,16	0,10	0,80	63	< 0,03	2,5	1,1	4,9	0,05	7,8	0,97
LO-2379	1900	370	1530	200	0,23	0,10	0,80	60	< 0,03	1,8	1,4	2,4	0,12	5,3	1,20
LO-2579	1430	400	1030	108	0,12	0,20	0,60	70	< 0,03	1,3	1,2	4,8	0,05	5,4	0,36
LO-2581	1700	400	1300	124	0,14	0,18	0,70	65	< 0,03	1,8	1,8	5,5	0,05	10,7	0,40
LO-3175	1800	500	1300	120	0,16	0,20	0,45	65	< 0,03	1,9	1,3	9,2	0,11	7,2	0,23
LO-3193	1730	320	1410	235	3,60	0,13	0,30	105	0,1	1,9	3,0	6,6	0,70	18,0	1,20

Nota:

S_tot: zolfo totale

S_in: zolfo inorganico

S_or: zolfo organico

Tabella 2. Principali parametri statistici descrittivi dei valori di concentrazione (mg/Kg) dei metalli nei campioni di lolium relativi al 2° ciclo di esposizione.

	S_tot	S_in
Count	13	13
Average	2146.92	623.846
Standard deviation	667.999	349.322
Minimum	1430.0	320.0
Maximum	3500.0	1400.0
Range	2070.0	1080.0
Coeff. of variation	31.1143%	55.9948%

	S_or	Al
Count	13	13
Average	1523.08	193.846
Standard deviation	350.818	108.179
Minimum	1030.0	95.0
Maximum	2200.0	430.0
Range	1170.0	335.0
Coeff. of variation	23.0335%	55.8065%

	As	Cd
Count	13	13
Average	0.671538	0.162308
Standard deviation	1.06246	0.0751835
Minimum	0.1	0.1
Maximum	3.6	0.37
Range	3.5	0.27
Coeff. of variation	158.213%	46.3216%

	Cr	Mn
Count	13	13
Average	0.57	94.3846
Standard deviation	0.230904	33.515
Minimum	0.25	60.0
Maximum	0.9	170.0
Range	0.65	110.0
Coeff. of variation	40.5095%	35.509%

	Ni	Pb
Count	13	13
Average	2.9	2.0
Standard deviation	1.38924	0.806226
Minimum	1.3	1.1
Maximum	5.7	3.6
Range	4.4	2.5
Coeff. of variation	47.905%	40.3113%

	Cu	Se
Count	13	13
Average	6.6	0.221538
Standard deviation	2.73679	0.291686
Minimum	2.4	0.05
Maximum	13.0	1.0
Range	10.6	0.95
Coeff. of variation	41.4665%	131.664%

(segue tab. 2)

	Ti	V
Count	13	13
Average	15.1615	0.884615
Standard deviation	16.7749	0.541797
Minimum	5.3	0.23
Maximum	65.0	1.9
Range	59.7	1.67
Coeff. of variation	110.641%	61.2466%

Tabella 3a: matrice di correlazione di Pearson ottenuta dai dati di concentrazione dei metalli relativi al 2° ciclo di esposizione di lolium

	S_in	S_or	Al	As	Cd	Cr	Mn	Ni	Pb	Cu	Se	Ti	V
S_in	1												
S_or	0,82	1											
Al	0,68	0,85	1										
As	0,28	0,34	0,45	1									
Cd	0,27	0,26	0,56	-0,09	1								
Cr	-0,14	0,02	-0,04	-0,29	-0,29	1							
Mn	0,84	0,76	0,67	0,58	0,08	-0,19	1						
Ni	0,63	0,49	0,52	0,02	0,35	-0,31	0,54	1					
Pb	0,35	0,42	0,51	0,53	0,04	-0,23	0,59	0,59	1				
Cu	0,78	0,60	0,58	0,44	0,38	-0,29	0,77	0,36	0,31	1			
Se	0,34	0,49	0,70	0,74	0,19	0,09	0,64	0,08	0,51	0,58	1		
Ti	0,58	0,67	0,86	0,39	0,54	0,11	0,65	0,34	0,42	0,69	0,84	1	
V	0,67	0,74	0,87	0,53	0,27	0,02	0,63	0,57	0,52	0,42	0,62	0,70	1

Tabella 3b: matrice di correlazione di Spearman ottenuta dai dati di concentrazione dei metalli relativi al 2° ciclo di esposizione di lolium

	S_in	S_or	Al	As	Cd	Cr	Mn	Ni	Pb	Cu	Se	Ti	V
S_in	1												
S_or	0,64	1											
Al	0,38	0,81	1										
As	0,15	0,55	0,54	1									
Cd	0,29	0,15	0,29	0,00	1								
Cr	-0,11	0,00	-0,02	-0,11	-0,20	1							
Mn	0,48	0,48	0,48	0,55	0,18	-0,38	1						
Ni	0,73	0,41	0,39	0,22	-0,07	-0,22	0,52	1					
Pb	0,15	0,43	0,76	0,34	-0,02	-0,11	0,61	0,50	1				
Cu	0,60	0,43	0,44	0,45	0,48	-0,50	0,65	0,47	0,35	1			
Se	0,05	0,42	0,65	0,57	0,30	0,21	0,38	0,24	0,58	0,21	1		
Ti	0,31	0,43	0,52	0,17	0,46	-0,06	0,43	0,34	0,49	0,41	0,57	1	
V	0,33	0,65	0,79	0,60	-0,05	0,13	0,36	0,52	0,61	0,26	0,51	0,38	1

In **grassetto** sono evidenziati i coefficienti significativi per $p < 0.05$ e in **grassetto corsivo** i coefficienti significativi per $p < 0.01$.

Tabella 4. Sintesi dell'analisi delle componenti principali applicata ai dati di concentrazione dei metalli nei campioni di lolium (2° ciclo). Sono indicati per ciascun fattore la percentuale di varianza complessiva spiegata e i factor loadings per metallo ottenuti dopo rotazione varimax.

Varianza(%)	Fattore 1 53	Fattore 2 12	Fattore 3 11	Fattore 4 8
S_in	0.702586	0.475478	0.138779	0.09235
S_or	0.770594	0.422123	0.162151	-0.137793
Al	0.882253	0.338579	0.0945558	-0.0000401417
As	0.32087	0.0379257	0.867673	0.177563
Cd	0.622992	-0.0322455	-0.529194	0.472544
Cr	0.0841984	-0.196025	-0.152563	-0.931461
Mn	0.623807	0.454179	0.501493	0.104458
Ni	0.297783	0.885369	-0.179238	0.231458
Pb	0.196861	0.691591	0.443568	0.112601
Cu	0.741794	0.0733734	0.288083	0.378351
Ti	0.920319	0.0912332	0.105653	-0.0340127
V	0.689487	0.487451	0.230147	-0.155643

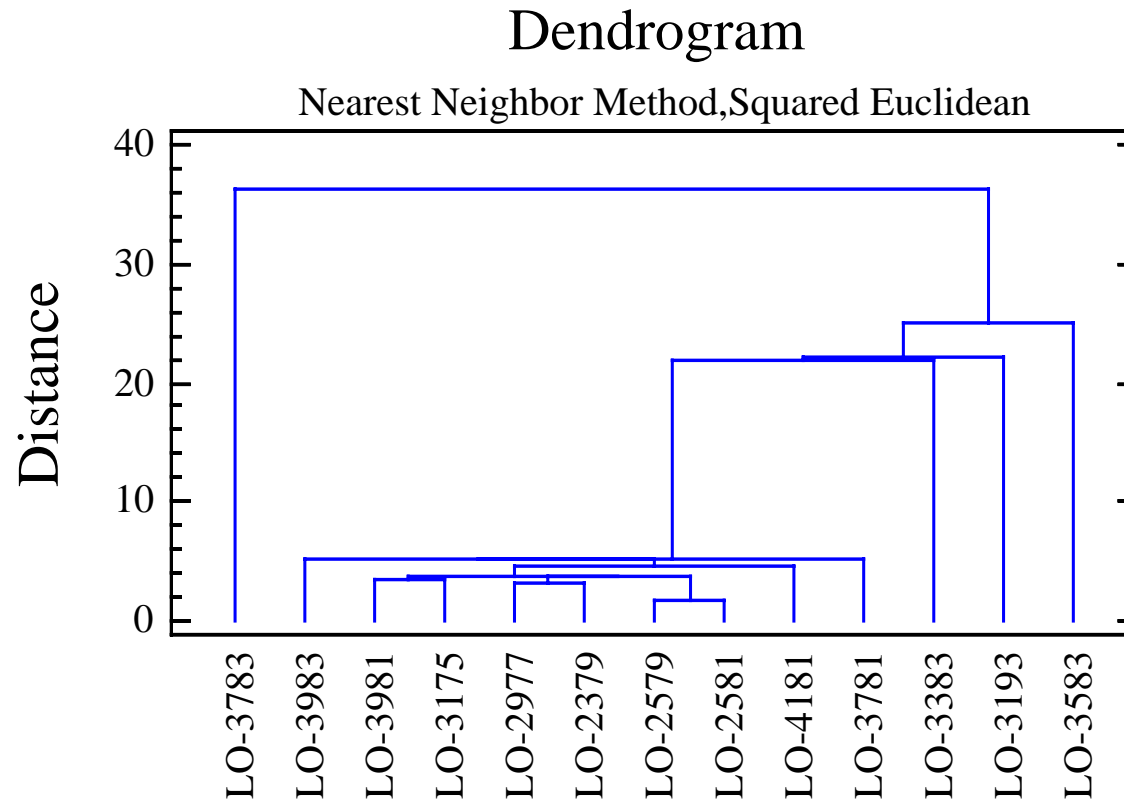


Figura 1. Dendrogramma ottenuto dalla classificazione delle stazioni in base ai dati di tabella 1 (lolium – 2° ciclo).

3.3 TERZO CICLO

In tabella 1 sono riportati i dati di concentrazione relativi ai 15 metalli analizzati nei campioni di lolium esposti nelle 13 stazioni durante il 3° ciclo (dal 20/9 al 18/10). Le analisi statistiche non sono state effettuate per mercurio, avendo tutti i valori più bassi del limite di rilevabilità (0.03 mg/Kg), e per il selenio con 7 valori su 13 inferiori al limite di rilevabilità (0.05 mg/Kg). Il massimo valore di selenio di 3 mg/Kg è stato osservato nella stazione 3781.

In tabella 2 sono riportati media, deviazione standard, minimo, massimo, range e coefficiente di variazione dei valori di concentrazione dei metalli analizzati.

La maggior variabilità nei dati di concentrazione dei singoli metalli è associata soprattutto al contenuto di piombo, titanio e vanadio. In particolare quest'ultimo mostra le concentrazioni più elevate nelle stazioni 2379, 3583 e 3783. Queste stazioni inoltre presentano i valori massimi dell'intervallo contenuti per la maggior parte degli altri elementi analizzati. Ad esempio la 3783, oltre ad avere uno dei valori più elevati di vanadio, presenta i massimi livelli di S_tot, S_or, As, Mn, Pb, Cu e Ti. Zolfo inorganico e alluminio mostrano i loro valori massimi nella 2379, accompagnati da buone concentrazioni di As, Ti e V. Il nichel raggiunge il suo massimo nella 3583, dove sono apprezzabili anche i contenuti di zolfo totale e organico, alluminio e manganese. Infine, il cadmio ha oscillazioni abbastanza contenute e il cromo è massimo nella stazione 3983, seguito dalla già citata 3783 e dalla 3383.

In tabella 3a e 3b sono presentate le matrici di correlazione di Pearson e Spearman. Dal confronto delle due tabelle si nota, come per il ciclo di esposizione precedente, il maggior numero di coefficienti significativi evidenziati dalla correlazione di Pearson. Questi coefficienti sono quasi tutti abbastanza alti, ma non sempre si confermano le significatività nella matrice di Spearman. Ad esempio la correlazione di S_or con Pb e Cu non è significativa con Spearman. Analogamente le correlazioni tra As e Ti, Cr e Pb, Mn e Pb, Mn e Cu, Mn e Ti, Pb e Ti, pur avendo un coefficiente significativo tra i più elevati con Pearson perdono la significatività con Spearman.

Le correlazioni Cd e Cr, Mn e Ni sono significative invece solo in Spearman, con un coefficiente intorno a 0.6. La correlazione trovata per il cadmio è anche l'unica presente per questo metallo.

L'analisi delle componenti principali individua 3 fattori che spiegano l'83% della varianza complessiva (tab. 4). La prima componente ne spiega da sola il 50%. I metalli con factor loadings più alti sono S_or, Cr, Mn, Pb e Cu. La seconda componente spiega il 23% della varianza e ha factor loadings positivi ed elevati specialmente per S_in, Al, As, Ti e V. Il titanio ha comunque un factor loading simile anche nel primo fattore. La terza componente spiega il 10% della varianza con factor loading maggiori per Cd e Ni.

La figura 1 mostra il dendrogramma ottenuto dalla classificazione dei siti. Le stazioni meglio correlate tra loro sono: 2379, 2579, 2581, 3175, 3981, 3193, 3781 e 4181. A questo gruppo si correla il gruppo formato dai siti 2979, 3383, 3983 che mostrano una discreta correlazione tra loro. Hanno un contenuto di zolfo inorganico inferiore rispetto

al gruppo di 8 stazioni e concentrazioni più alte soprattutto di zolfo organico, cadmio, cromo, nichel e rame. Le stazioni invece meno correlate alle altre e tra loro sono la 3583 e la 3783. La 3583 presenta le concentrazioni massime di nichel e vanadio. La 3783 mostra concentrazioni massime di numerosi metalli analizzati, quali zolfo organico, arsenico, manganese, piombo, rame e titanio. La stazione 3783 conferma quanto per essa evidenziato nei cicli precedenti. I siti 3583 e 3783 sono simili tra loro per zolfo organico e alluminio, elementi comunque presenti in concentrazione più elevata rispetto alle altre stazioni.

Tabella 1: Valori di concentrazione dei metalli analizzati nei campioni di lolium esposti nelle stazioni dal 20/9 al 18/10 (3° ciclo di esposizione).

I dati sono espressi in mg/Kg di sostanza secca.

Stazione	S_tot	S_in	S_or	Al	As	Cd	Cr	Mn	Hg	Ni	Pb	Cu	Se	Ti	V
LO-2379	3550	2000	1550	915	1,7	0,30	5,1	100	<0,03	6,1	3,2	13,3	<0,05	25,0	3,0
LO-2579	3400	1500	1900	720	1,2	0,30	4,6	117	<0,03	5,7	2,8	9,2	<0,05	15,0	1,8
LO-2581	3600	1500	2100	530	1,6	0,30	3,8	110	<0,03	5,2	1,7	8,3	<0,05	14,0	1,7
LO-2979	3350	900	2450	490	0,7	0,60	6,5	130	<0,03	7,5	3,1	10,9	<0,05	12,0	1,8
LO-3175	3400	1100	2300	390	1,3	0,40	4,7	120	<0,03	5,3	2,2	9,3	<0,05	8,1	0,8
LO-3383	4100	1200	2900	670	1,1	0,50	9,0	104	<0,03	8,9	3,2	15,0	<0,05	16,0	0,3
LO-3583	4200	1100	3100	870	1,0	0,30	6,3	160	<0,03	11,0	5,5	17,0	<0,05	15,0	3,5
LO-3781	2800	800	2000	530	1,3	0,36	5,1	105	<0,03	5,7	5,0	13,0	3,0	16,0	0,3
LO-3983	3200	350	2850	540	1,2	0,39	10,0	130	<0,03	8,7	6,7	19,0	1,1	13,0	1,0
LO-3783	5200	1600	3600	870	2,1	0,34	9,5	240	<0,03	7,7	10,4	25,0	0,5	41,0	2,8
LO-3981	2500	700	1800	410	0,8	0,32	3,7	90	<0,03	4,7	3,8	11,0	1,0	9,5	0,6
LO-4181	2350	450	1900	400	0,3	0,30	4,4	108	<0,03	7,1	4,2	17,0	2,0	9,7	0,5
LO-3193	3000	1000	2000	440	1,4	0,28	3,5	98	<0,03	4,6	3,2	9,7	1,8	12,0	0,6

Nota:

S_tot: zolfo

totale

S_in: zolfo inorganico

S_or: zolfo organico

Tabella 2. Principali parametri statistici descrittivi dei valori di concentrazione (mg/Kg) dei metalli nei campioni di lolium relativi al 3° ciclo di esposizione.

	S_tot	S_in
Count	13	13
Average	3434.62	1092.31
Standard deviation	757.844	472.073
Minimum	2350.0	350.0
Maximum	5200.0	2000.0
Range	2850.0	1650.0
Coeff. of variation	22.0649%	43.2179%

	S_or	Al
Count	13	13
Average	2342.31	598.077
Standard deviation	601.68	190.521
Minimum	1550.0	390.0
Maximum	3600.0	915.0
Range	2050.0	525.0
Coeff. of variation	25.6875%	31.8555%

	As	Cd
Count	13	13
Average	1.20769	0.360769
Standard deviation	0.460908	0.0940267
Minimum	0.3	0.28
Maximum	2.1	0.6
Range	1.8	0.32
Coeff. of variation	38.1643%	26.0628%

	Cr	Mn
Count	13	13
Average	5.86154	124.0
Standard deviation	2.26478	39.2747
Minimum	3.5	90.0
Maximum	10.0	240.0
Range	6.5	150.0
Coeff. of variation	38.638%	31.6731%

	Ni	Pb
Count	13	13
Average	6.78462	4.23077
Standard deviation	1.91522	2.30195
Minimum	4.6	1.7
Maximum	11.0	10.4
Range	6.4	8.7
Coeff. of variation	28.2289%	54.4097%

	Cu	Ti
Count	13	13
Average	13.6692	15.8692
Standard deviation	4.82863	8.64642
Minimum	8.3	8.1
Maximum	25.0	41.0
Range	16.7	32.9
Coeff. of variation	35.3248%	54.4855%

(segue tab. 2)

v	
Count	13
Average	1.43846
Standard deviation	1.09357
Minimum	0.3
Maximum	3.5
Range	3.2
Coeff. of variation	76.0236%

Tabella 3a: matrice di correlazione di Pearson ottenuta dai dati di concentrazione dei metalli relativi al 3° ciclo di esposizione di lolium

	S_in	S_or	Al	As	Cd	Cr	Mn	Ni	Pb	Cu	Ti	V
S_in	1											
S_or	-0,02	1										
Al	0,70	0,39	1									
As	0,71	0,27	0,53	1								
Cd	-0,20	0,31	-0,18	-0,26	1							
Cr	-0,06	0,82	0,41	0,23	0,46	1						
Mn	0,24	0,82	0,53	0,46	0,03	0,60	1					
Ni	-0,13	0,73	0,50	-0,16	0,29	0,71	0,47	1				
Pb	-0,08	0,71	0,42	0,34	-0,09	0,68	0,83	0,46	1			
Cu	-0,09	0,72	0,47	0,20	-0,02	0,76	0,75	0,64	0,92	1		
Ti	0,60	0,49	0,75	0,73	-0,12	0,49	0,76	0,20	0,71	0,67	1	
V	0,62	0,33	0,82	0,41	-0,19	0,18	0,58	0,42	0,32	0,31	0,57	1

Tabella 3b: matrice di correlazione di Spearman ottenuta dai dati di concentrazione dei metalli relativi al 3° ciclo di esposizione di lolium

	S_in	S_or	Al	As	Cd	Cr	Mn	Ni	Pb	Cu	Ti	V
S_in	1											
S_or	0,08	1										
Al	0,63	0,26	1									
As	0,66	0,05	0,41	1								
Cd	-0,18	0,48	-0,11	-0,21	1							
Cr	0,08	0,70	0,54	0,03	0,65	1						
Mn	0,11	0,73	0,29	0,02	0,32	0,64	1					
Ni	0,03	0,66	0,55	-0,26	0,41	0,86	0,60	1				
Pb	-0,32	0,34	0,32	-0,05	0,06	0,49	0,27	0,53	1			
Cu	-0,19	0,43	0,38	-0,10	0,19	0,66	0,32	0,74	0,90	1		
Ti	0,63	0,26	0,89	0,53	-0,02	0,52	0,17	0,46	0,34	0,38	1	
V	0,54	0,20	0,62	0,28	-0,19	0,27	0,57	0,29	0,04	0,09	0,33	1

In **grassetto** sono evidenziati i coefficienti significativi per $p < 0.05$ e in **grassetto corsivo** i coefficienti significativi per $p < 0.01$.

Tabella 4. Sintesi dell'analisi delle componenti principali applicata ai dati di concentrazione dei metalli nei campioni di lolium (3° ciclo). Sono indicati per ciascun fattore la percentuale di varianza complessiva spiegata e i factor loadings per metallo ottenuti dopo rotazione varimax.

Varianza(%)	Fattore 1	Fattore 2	Fattore 3
	50	23	10
S_in	-0.173044	0.940622	-0.150927
S_or	0.794786	0.16792	0.431132
Al	0.331744	0.863174	0.137613
As	0.276774	0.688862	-0.396211
Cd	-0.0113235	-0.175543	0.786637
Cr	0.751883	0.108789	0.510362
Mn	0.814823	0.402154	0.0619959
Ni	0.532629	0.138992	0.718033
Pb	0.97176	0.102766	-0.0905981
Cu	0.944975	0.0979661	0.0971609
Ti	0.634573	0.671258	-0.189588
V	0.210721	0.827925	0.134871

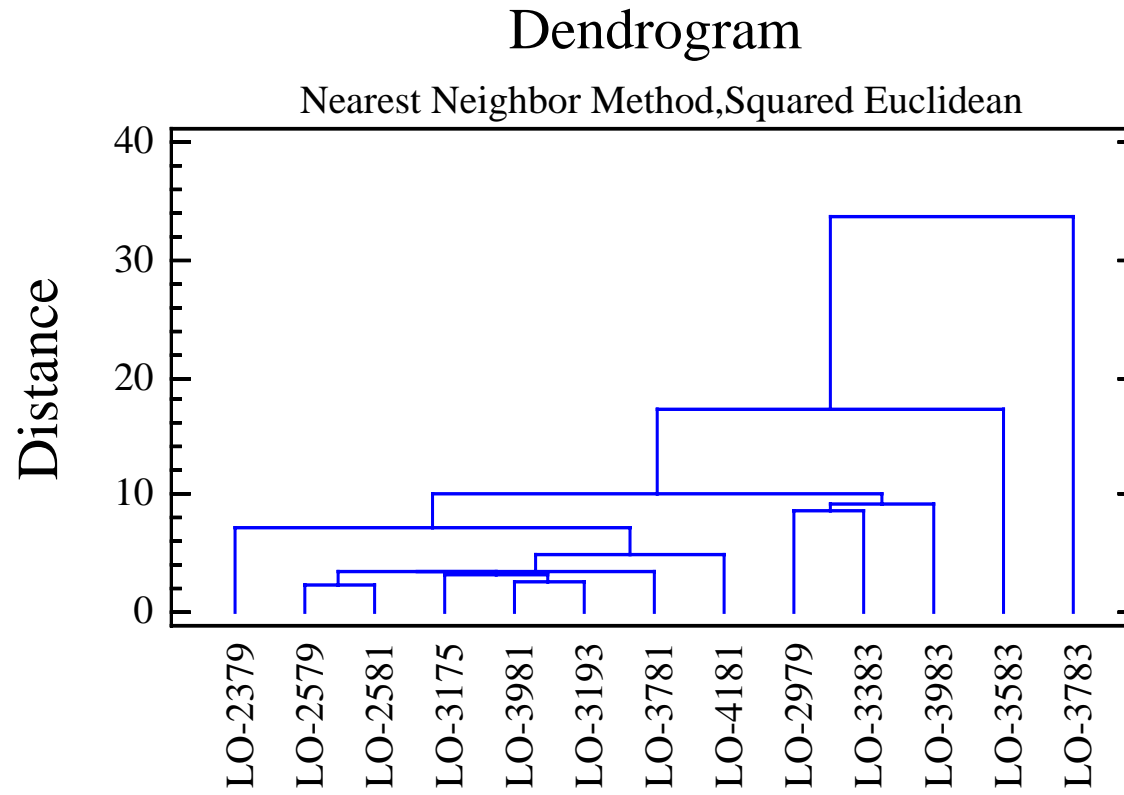


Figura 1. Dendrogramma ottenuto dalla classificazione delle stazioni in base ai dati di tabella 1 (lolium – 3° ciclo).

3.4 ANDAMENTO DEI VALORI DI ACCUMULO DURANTE L'ANNO

La presenza di più cicli di esposizione per il medesimo biosensore consente di acquisire informazioni anche su come varia l'accumulo di metalli nel corso dello stesso anno, sebbene sia opportuno notare che, per la brevità del ciclo di esposizione rispetto a quello di altri bioaccumulatori (licheni), i valori di concentrazione rilevati risentono maggiormente dei singoli eventi di scala locale (immediate vicinanze).

Il confronto tra i valori medi calcolati per ciascun metallo nei tre cicli di esposizione del lolium è reso più agevole dall'osservazione delle carte riportate in appendice.

Il confronto tra i valori medi calcolati per ciascun metallo nei tre cicli di esposizione evidenzia nel 3° ciclo concentrazioni medie superiori per tutti i metalli tranne arsenico e titanio, che risultano invece superiori nel 1° ciclo. Il 2° ciclo presenta invece i valori medi più bassi per la maggior parte dei metalli, soprattutto per l'alluminio dimezzato rispetto agli altri cicli. Il selenio nel 2° ciclo mostra un numero minore di valori inferiori al limite di rilevabilità.

Contrariamente alla tendenza generalizzata di valori più alti nel primo ciclo rispetto al secondo, piombo e vanadio mostrano situazioni molto simili tra questi due cicli, per poi crescere nell'ultimo.

Il manganese mostra anch'esso valori bassi nel secondo ciclo, concentrati soprattutto nelle stazioni meridionali.

3.5 VALORI DELLA RETE DI FUSINA A CONFRONTO CON ALTRE ESPERIENZE

Il confronto con altre esperienze condotte sul territorio nazionale può essere utile per valutare orientativamente la comparabilità delle concentrazioni rilevate nel sito di Fusina; occorre però considerare la possibile diversità delle condizioni microclimatiche ed ambientali generali, dei substrati di crescita e dei metodi analitici che può comportare variazioni, in alcuni casi anche sensibili, delle concentrazioni rilevate.

Nell'analisi delle concentrazioni dei metalli pesanti determinate sul biosensore Lolium, in primo luogo si è proceduto ad una comparazione con i risultati ottenuti in alcune campagne di biomonitoraggio, condotte anch'esse mediante l'esposizione di Lolium, effettuate per conto ENEL da Terra Viva a fine anni 90 (Fumagalli et al., 1997).

In particolare questo bioaccumulatore vegetale era stato esposto in alcune stazioni afferenti all'area metropolitana milanese. Per quanto riguarda le concentrazioni di metalli pesanti rilevate ed una comparazione di quanto trovato a Fusina, si evidenzia che per tutti gli elementi in traccia indagati (Al, V, Cd, Ti, As, Mn e Ni) i valori di concentrazione inerenti il sito di Fusina risultano superiori rispetto a quanto misurato a Milano, con differenze più marcate per il manganese e meno per il cadmio ed il nichel. Campagne di biomonitoraggio con Lolium sono state inoltre condotte da diversi autori in tre aree metropolitane concernenti le città di Bologna, Firenze e Modena. Nel primo caso (Della Mea et al., 1997), le 11 stazioni utilizzate hanno presentato concentrazioni di piombo in Lolium nel 1996 comparabili a quanto trovato a Fusina, mentre negli anni 1990, 1991 e 1992 il piombo misurato nella città emiliana era stato di un ordine di grandezza superiore. Se nella stessa città i valori di nichel sono comparabili ai siti di

Fusina, valori generalmente più bassi sono stati trovati per le concentrazioni di cadmio nel Lolium di Bologna rispetto ancora a Fusina.

Il biomonitoraggio condotto invece a Firenze nel 1996 (Ferretti et al., 1997), mediante l'esposizione di Lolium in 11 stazioni, non ha evidenziato differenze di rilievo tra quanto misurato in queste stazioni e nei siti di Fusina per quanto riguarda il rame, il nichel ed il cadmio. Leggermente più basse le concentrazioni di piombo di Firenze, mentre per il cromo sono comparabili i contenuti di metallo nel Lolium esposto a Firenze con quelli relativi ai primi due cicli di esposizione di Fusina. La terza esposizione a Fusina è stata caratterizzata invece da valori di cromo decisamente più alti. I valori di zolfo totale sono comparabili tra le due campagne di biomonitoraggio, da segnalare comunque livelli più alti nelle stazioni 3783, 3583 e 3387.

Nel caso di Modena (Sgarbi et al., 1997) le concentrazioni di nichel (tranne un caso isolato) e cadmio sono più basse nei campioni di Lolium esposti in questa città rispetto a quelli esposti a Fusina; comparabili invece zolfo, manganese e piombo. Anche per il cromo i contenuti nel bioaccumulatore esposto nelle due differenti indagini sono confrontabili tra Modena ed i primi due cicli di esposizione di Fusina. Nel terzo ciclo invece le concentrazioni di cromo a Fusina raggiungono livelli più elevati.

Una analoga esperienza di biomonitoraggio che ha visto l'utilizzazione di Lolium insieme ad altri bioindicatori e bioaccumulatori vegetali, è stata condotta in Toscana agli inizi degli anni 90 (Ferretti et al., 1992). In una decina di stazioni sono state posizionate piantine di Lolium in modo da coprire le varie situazioni ambientali presenti sul territorio (area industriale, aree urbane, aree rurali e forestali). Le concentrazioni di metalli pesanti determinate su Lolium hanno evidenziato livelli di cadmio e piombo comparabili con quanto trovato a Fusina, mentre per quanto riguarda il manganese le concentrazioni trovate a Fusina sono state sempre superiori del 30-40% rispetto alle misure condotte in Toscana. Il fenomeno è ancora più rilevante nella terza esposizione di Fusina, con i 240 mg/kg raggiunti nella stazione 3783. Sempre la stazione 3783, insieme alla 3983, si differenziano dai livelli registrati in Toscana per il contenuto di rame, mentre nel resto delle stazioni le concentrazioni di questo metallo sono confrontabili con quanto trovato in Toscana. Il cromo presenta in Toscana concentrazioni più alte se confrontato con i livelli misurati nelle prime due esposizioni di Lolium a Fusina, mentre nel terzo ciclo questo elemento presenta valori più elevati in quasi tutte le stazioni. Generalmente i valori di alluminio sono molto più alti a Fusina di quanto riportato per la Toscana; situazione opposta, al contrario per ciò che concerne lo zolfo totale, i cui valori sono spesso doppi (e a volte tripli) di quanto trovato a Fusina. Un'ulteriore comparazione è possibile tra i dati di Fusina e quelli rilevati in tre città toscane (Firenze, Pisa e Arezzo) relative a campagne di biomonitoraggio eseguite nel 1986 (Lorenzini et al., 1987). In questa indagine sono state studiate le concentrazioni di piombo, zinco, ferro e manganese in tessuti fogliari di piante di Lolium esposte nel periodo giugno-settembre. Per quanto riguarda i metalli confrontabili, ovvero manganese ed piombo, quest'ultimo presenta concentrazioni a Firenze da 3 a 10 volte superiori a quelle riscontrate a Fusina e doppie di quelle concernenti i siti di Pisa e Arezzo. Il manganese risulta invece superiore a Fusina rispetto a quanto misurato a Firenze, Pisa ed Arezzo.

Per concludere l'analisi dei dati inerenti il Lolium, sono state prese in considerazione alcune informazioni a complemento che potrebbero essere d'aiuto nello stilare un giudizio di massima sui risultati ottenuti. Per prima cosa si sono utilizzate indicazioni presenti su diversi lavori di Genevini e Sciaraffa sul contenuto di metalli in traccia di Lolium proveniente da pascoli italiani (79 campioni). In questo caso i contenuti di manganese sono circa la metà di quelli rinvenuti a Fusina, quelli di piombo 5 volte più alti, mentre il nichel presenta concentrazioni maggiori (circa di 2 volte) a quelle mediamente riscontrate nei siti di Fusina. Comparabili invece i contenuti di rame. Una elenco dei livelli medi di metalli pesanti riscontrati in una quindicina di indagini di biomonitoraggio effettuate con Lolium e condotte in Europa è riportata nell'ultimo lavoro preso in considerazione (Mezger, 1995). In questo caso i soli metalli per cui è possibile fare una comparazione con Fusina sono il piombo, il rame e il cadmio. Per questi elementi le concentrazioni relative al Lolium esposto nei siti di Fusina sono tutte comprese all'interno dei range di misura riportati nel lavoro sopra citato.

In conclusione possiamo quindi affermare che, per quanto riguarda un'analisi generale dei singoli elementi determinati sul Lolium, l'alluminio, l'arsenico, il vanadio e il titanio sono presenti a Fusina in concentrazioni maggiori che negli altri siti considerati. Il cadmio ha concentrazioni comparabili con quelle riscontrate durante tre diverse indagini, ma superiori se confrontate a quelle misurate nei siti di altri tre monitoraggi. Più differenziata la situazione per cromo e nichel, dato che il primo elemento è presente con concentrazioni comparabili a quelle di altre situazioni indagate se si considerano i contenuti di cromo relativi al primo e secondo ciclo, mentre nel terzo ciclo di esposizione si sono raggiunti livelli di cromo significativamente più elevati. Il nichel presenta invece un paio di situazioni comparabili a Fusina, una dove i livelli di questo metallo sono più bassi e altre due dove le concentrazioni di Fusina sono più alte. Oltre la metà delle comparazioni inerenti il piombo danno come risultato livelli più bassi di questo metallo a Fusina, mentre in sei casi su sette il manganese rilevato a Fusina ha concentrazioni superiori.

3.6 DATI SALIENTI.

In estrema sintesi si può concludere che per quanto riguarda il Lolium, questo sistema di biomonitoraggio ha evidenziato alcune stazioni che, sulla base delle valutazioni orientative prodotte dall'esame della bibliografia e del confronto con gli altri punti di campionamento di Fusina, presentano elementi di attenzione, da verificare nei prossimi anni di indagine, per i seguenti elementi:

⇒ Alluminio, titanio, vanadio e manganese per i livelli rilevati nella maggior parte delle stazioni;

⇒ Arsenico per la sua variabilità temporale;

⇒ Cromo per i livelli raggiunti in diverse stazioni nel terzo ciclo;

La formulazione di ipotesi inerenti l'origine delle emissioni, alla luce dei risultati forniti dall'analisi multivariata, non è allo stato supportata da un'adeguata conoscenza dei profili emissivi.

4. BIOSENSORI PASSIVI: BIOACCUMULO IN LICHENI

In tabella 1 sono riportati i dati di concentrazione relativi ai 12 metalli analizzati nei campioni di *Xantoria parietina* raccolti in 32 stazioni. Le analisi statistiche non sono state effettuate per il mercurio avendo 13 valori su 32 inferiori al limite di rilevabilità (0.03 mg/Kg) e 7 valori coincidenti con il limite di rilevabilità. Anche il selenio con 23 valori su 32 inferiori al limite di rilevabilità (0.05 mg/Kg) è stato escluso dalle elaborazioni statistiche. Arsenico, cadmio e vanadio hanno rispettivamente 7, 2 e 6 dati su 32 inferiori al limite di rilevabilità. Tali valori, ai fini dell'elaborazione statistica e cartografica, sono stati posti pari al valore del limite stesso (0.1 mg/Kg).

In tabella 2 sono riportati media, deviazione standard, minimo, massimo, range e coefficiente di variazione dei valori di concentrazione dei metalli analizzati.

Esaminando i dati secondo le classi di naturalità proposte da Nimis e Bargagli (vd. norma ANPA in appendice), si notano le seguenti dinamiche per i singoli elementi:

L'alluminio presenta un solo valore nella classe di alterazione molto alta (stazione 1973). Si notano poi tre stazioni contigue nella zona sud ovest con valori di alterazione da media ad alta (1571, 1573, 1575). Con l'eccezione di due situazioni isolate (3175 e 3571) tutte le altre stazioni presentano valori di alterazione inferiori.

L'arsenico presenta una situazione piuttosto complessa, mostrando la presenza di tutte le classi di alterazione ripartite quasi equamente tra tutte le stazioni. Dieci stazioni presentano valori che ricadono nelle classi di alterazione più elevata (cl.6 e 7) e nove stazioni, al contrario, nelle classi di massima naturalità (cl. 1 e 2). Spesso si riscontrano valori opposti in stazioni piuttosto vicine (cfr 1571 vs. 1575). E' possibile, tuttavia, individuare gruppi di stazioni contigue con valori relativamente simili. Per esempio, le stazioni 3983 e 3981 (Marghera), le stazioni 3393 e 3395 (Lido e S. Elena), e le stazioni 1571 e 1771 (zona meridionale).

Il cadmio mostra una prevalenza delle classi di naturalità/alterazione media, con ben 22 stazioni i cui valori sono compresi tra 3 e 5. Il solo valore in classe 7 è stato registrato nella stazione di Arzergrande (sud) 1771, mentre le quattro stazioni in condizioni di massima naturalità (classe 1) sono quelle di Rosara (1973), Sambruson (3373), Lido (3395) e Chirignago (4181).

Anche per il romo sono prevalenti le classi di alterazione media, in misura ancora più marcata rispetto a quanto appena visto per il cadmio. Sono infatti trenta su trentadue le stazioni i cui valori ricadono nelle classi comprese tra 3 e 5; ventiquattro di queste hanno valore 3 o 4. Le due sole stazioni che si discostano sono la 3977 (stazione in aperta campagna, vicino a Marano) e la 3193 (Lido), entrambe in classe 2 (naturalità alta).

Nel caso del manganese non si riscontrano stazioni in classi di alterazione da media ad alta e vi è una netta prevalenza, al contrario, di condizioni di naturalità, con diciassette stazioni comprese nelle classi 1 e 2 e altre undici in classe 3. Le quattro stazioni che ricadono in classe 1 sono le seguenti: 1581 (sud-est), 3193 (Lido), 3393 (S. Elena) e 4391AL (nord-est).

Il piombo evidenzia una situazione simile, con una ancor più forte tendenza alla naturalità. Anche in questo caso, addirittura, non vi sono stazioni classi di alterazione superiori alla 3 e ben trentuno stazioni su trentadue ricadono nelle classi 1 e 2.

Il niche presenta una dinamica simile a quella vista per il cromo. Assenti le classi superiori alla 4, dieci stazioni ricadono nelle classi 1 e 2 e tutte le rimanenti nelle classi di alterazione/naturalità media (3 e 4). I due valori di massima naturalità sono stati registrati nelle stazioni 1581 (sud-est) e 4391AL (nord-est).

Per quanto riguarda il rame si nota che ventinove stazioni ricadono nelle classi 3 e 4 (ventuno solo nella classe 3). Il valore di naturalità relativamente più alto (classe 2) è stato riscontrato nella stazione 1773 (zona sud), mentre il valore di massima alterazione (classe 6) si trova nella stazione 2575 (loc. Lova, Campagna Lupia).

Il titanio presenta valori di elevata naturalità in tutte le stazioni monitorate, 25 delle quali sono in classe 1 e le rimanenti in classe 2.

Situazione comparabile a quanto visto per manganese, nichel e cromo è quella, infine, del vanadio. Per questo elemento, infatti, ventidue stazioni su trentadue ricadono nelle classi di naturalità più elevata (1 e 2). Contrariamente agli altri elementi sopra indicati qui si ritrova anche una stazione in classe 5 (1973, Rosara) e una in classe 7 (2373). I dati di vanadio presentano nella stazione 2373 (loc. Lova, Campagna Lupia) un valore massimo di 18 mg/Kg, superiore di quasi 4 volte al valore dei due massimi secondari (circa 5 mg/Kg) delle stazioni 1973 e 2575, peraltro non lontane e di tipologia simile alla 2373 (rurale, piante su recinzione); in questa situazione è possibile ipotizzare l'influenza di una sorgente emissiva locale. La stazione 1973 presenta anche valori alti di alluminio, cromo e titanio; la stazione 2575 mostra concentrazioni più basse per questi metalli, mentre è molto elevato il dato di rame, anche rispetto a tutti gli altri siti. Dal momento che la stazione è situata vicino a colture orticole, è possibile che sia stato effettuato un trattamento con anticrittogamici contenenti tale metallo.

Nel campione 3983 si trovano i massimi valori di manganese, nichel e piombo, accompagnati da discrete concentrazioni di cromo e rame. Il sito 1573 presenta invece il massimo contenuto di titanio e rilevanti concentrazioni di alluminio, cromo, manganese e nichel.

L'arsenico è massimo nella stazione 3175 che mostra valori vicini ai massimi dei range anche di cromo, manganese, nichel e piombo. Infine il cadmio è particolarmente elevato nelle stazioni 1771, 1773 e 2175.

Una visione complessiva della distribuzione delle concentrazioni di ogni singolo metallo è offerta dalle mappe riportate in appendice (Carta n°1-10).

In tabella 3a e 3b sono presentate le matrici di correlazione di Pearson e Spearman. Entrambi i metodi hanno evidenziato coefficienti elevati e significativi per le correlazioni tra Al e Cr, Al e Mn, Al e Ni, Al e Ti, Al e V, Cr e Mn, Cr e Ni, Cr e Pb, Mn e Ni, Mn e Pb, Ni e Pb, Ti e V. Metalli quali l'arsenico e il cadmio non mostrano invece correlazioni con nessun altro elemento, sia nella matrice di Pearson che in quella di Spearman.

L'analisi delle componenti principali individua 4 fattori che spiegano l'85% della varianza complessiva (tab. 4). La prima componente ne spiega il 47% e ha factor loadings positivi ed elevati per Cr, Mn, Ni e Pb. La seconda componente spiega il 15% della

varianza e ha factor loadings positivi ed elevati specialmente per Al, Ti e V. La terza componente spiega il 13% della varianza con factor loadings massimi per Cd e As, ma di segno opposto. Infine la quarta componente spiega il 10% della varianza con factor loading positivo e molto elevato per Cu.

La figura 1 mostra il dendrogramma ottenuto dalla classificazione dei siti. Si nota una notevole omogeneità per circa metà delle stazioni (dalla 1341 alla 3977), che mostrano una distanza inferiore al 20% di quella massima. Un secondo gruppo di stazioni è formato dalla 1773, 2175 e 1771, caratterizzato soprattutto dai valori alti di cadmio. Altre stazioni abbastanza correlate tra loro sono la 1575, 3175, 4387 e 3571, con concentrazioni piuttosto elevate di arsenico, cromo e piombo. Un ultimo gruppo è costituito dalla coppia di stazioni 1573 e 1973 caratterizzato da contenuti di alluminio, manganese, nichel, titanio e vanadio vicini ai massimi dei rispettivi intervalli. Le stazioni che più si discostano dalle altre sono la 3983 e la 2575. La stazione 3983 è situata all'interno della zona industriale e mostra concentrazioni elevate per molti metalli, mentre la 2575 deve probabilmente la sua collocazione nel dendrogramma al dato del rame, come sopra descritto.

Tabella 1: Valori di concentrazione dei metalli analizzati nei campioni di licheni.

I dati sono espressi in mg/Kg di sostanza secca.

Stazione	Al	As	Cd	Cr	Mn	Hg	Ni	Pb	Cu	Se	Ti	V
Li4391AL	310	0,6	1,1	2,3	13	<0,03	0,6	2,4	13,0	0,1	5,8	0,1
Li-1571	1830	0,1	1,2	3,8	27	0,06	3,2	6,2	10,0	<0,05	15,0	0,8
Li-1573	2700	1,9	0,9	6,5	40	0,09	3,2	6,5	16,0	<0,05	25,0	3,3
Li-1575	1860	4,0	0,9	4,5	36	0,03	2,9	5,9	17,0	<0,05	22,0	1,0
Li-1581	890	2,2	1,6	3,0	19	<0,03	0,9	2,0	11,0	<0,05	12,0	2,1
Li-1769	770	0,8	1,8	3,3	21	<0,03	1,5	1,9	12,0	<0,05	7,5	0,8
Li-1771	910	0,1	2,6	5,0	24	<0,03	2,5	4,3	13,0	<0,05	9,0	0,1
Li-1773	1200	0,7	2,4	4,9	24	0,03	3,2	5,4	9,4	0,1	10,0	1,5
Li-1973	3200	1,0	0,1	7,0	40	0,08	4,5	8,0	18,0	0,12	23,0	5,5
Li-2175	1230	0,5	2,4	4,9	28	0,03	3,2	4,3	10,8	<0,05	12,0	2,6
Li-2373	1150	1,9	1,7	2,5	29	0,04	3,0	3,2	27,0	<0,05	8,0	18,0
Li-2575	1450	0,1	1,4	4,5	26	0,05	2,8	5,1	44,0	<0,05	11,0	5,0
Li-2971	1470	0,1	1,1	5,5	32	<0,03	3,1	7,7	19,0	<0,05	12,0	2,6
Li-2975	1120	2,2	1,1	2,6	23	<0,03	2,5	3,2	11,0	<0,05	11,0	2,6
Li-3175	1640	5,1	0,5	5,5	32	0,06	3,5	7,1	14,0	<0,05	13,0	1,4
Li-3193	470	1,0	0,6	2,0	16	<0,03	1,1	5,6	10,8	<0,05	4,2	0,1
Li-3373	810	2,0	0,1	3,6	21	0,06	1,1	6,5	14,0	<0,05	11,0	0,7
Li-3393	570	2,4	0,4	3,0	16	<0,03	1,7	1,6	14,0	<0,05	6,0	0,9
Li-3395	880	2,6	0,1	2,6	22	0,03	2,4	5,3	11,7	0,09	7,0	0,5
Li-3571	1600	3,7	0,3	6,0	23	<0,03	2,6	7,0	12,0	<0,05	15,0	3,6
Li-3781	770	0,1	0,3	3,2	23	<0,03	2,0	6,0	11,4	0,12	5,0	0,5
Li-4387	1280	4,0	0,4	4,0	23	0,03	3,3	9,7	14,0	0,11	11,0	2,4
Li-3977	530	0,1	0,3	2,0	28	<0,03	1,2	3,6	19,0	<0,05	4,5	0,3
Li-3981	890	1,9	0,4	4,4	28	0,05	2,8	6,1	15,0	<0,05	7,5	0,1
Li-3983	1120	2,8	1,4	6,3	59	<0,03	4,9	13,0	24,0	0,15	8,0	1,6
Li-4177	1080	1,6	0,6	6,0	29	0,03	2,7	9,5	13,0	<0,05	10,0	0,3
Li-4179	420	3,2	0,7	2,5	20	0,06	1,7	5,0	14,0	0,1	8,5	0,1
Li-4181	950	0,3	0,1	6,0	28	0,03	2,1	8,4	17,0	0,16	9,0	0,1
Li-4375	750	1,4	0,7	4,8	22	0,07	1,7	6,1	14,0	<0,05	6,0	0,1
Li-4381	1140	0,1	0,4	4,3	32	0,07	2,3	5,2	10,4	<0,05	9,0	0,3
Li-4391	930	2,6	0,5	3,2	21	0,04	1,8	5,6	13,0	<0,05	12,0	1,0
Li-4585	980	2,4	0,7	3,7	22	<0,03	2,0	4,0	12,0	<0,05	13,0	1,0

Tabella 2. Principali parametri statistici descrittivi dei valori di concentrazione (mg/Kg) dei metalli nei campioni di licheni.

	Al	As
Count	32	32
Average	1153.13	1.67188
Standard deviation	611.922	1.37142
Minimum	310.0	0.1
Maximum	3200.0	5.1
Range	2890.0	5.0
Coeff. of variation	53.0664%	82.0289%

	Cd	Cr
Count	32	32
Average	0.9	4.16875
Standard deviation	0.70253	1.43132
Minimum	0.1	2.0
Maximum	2.6	7.0
Range	2.5	5.0
Coeff. of variation	78.0589%	34.3344%

	Mn	Ni
Count	32	32
Average	26.4688	2.4375
Standard deviation	8.68437	0.98595
Minimum	13.0	0.6
Maximum	59.0	4.9
Range	46.0	4.3
Coeff. of variation	32.8099%	40.4492%

	Pb	Cu
Count	32	32
Average	5.66875	15.1406
Standard deviation	2.45494	6.55748
Minimum	1.6	9.4
Maximum	13.0	44.0
Range	11.4	34.6
Coeff. of variation	43.3066%	43.3105%

	Ti	V
Count	32	32
Average	10.7188	1.90625
Standard deviation	5.02493	3.26496
Minimum	4.2	0.1
Maximum	25.0	18.0
Range	20.8	17.9
Coeff. of variation	46.8798%	171.277%

Tabella 3a: matrice di correlazione di Pearson ottenuta dai dati di concentrazione dei metalli nei licheni.

	Al	As	Cd	Cr	Mn	Ni	Pb	Cu	Ti	V
Al	1									
As	0,11	1								
Cd	-0,03	-0,30	1							
Cr	0,70	0,05	0,08	1						
Mn	0,59	0,09	0,03	0,70	1					
Ni	0,72	0,18	0,14	0,74	0,80	1				
Pb	0,37	0,22	-0,26	0,66	0,69	0,68	1			
Cu	0,19	-0,12	0,01	0,24	0,35	0,26	0,23	1		
Ti	0,90	0,28	0,01	0,57	0,45	0,51	0,22	0,09	1	
V	0,73	0,07	0,10	0,47	0,33	0,53	0,17	0,48	0,62	1

Tabella 3b: matrice di correlazione di Spearman ottenuta dai dati di concentrazione dei metalli nei licheni.

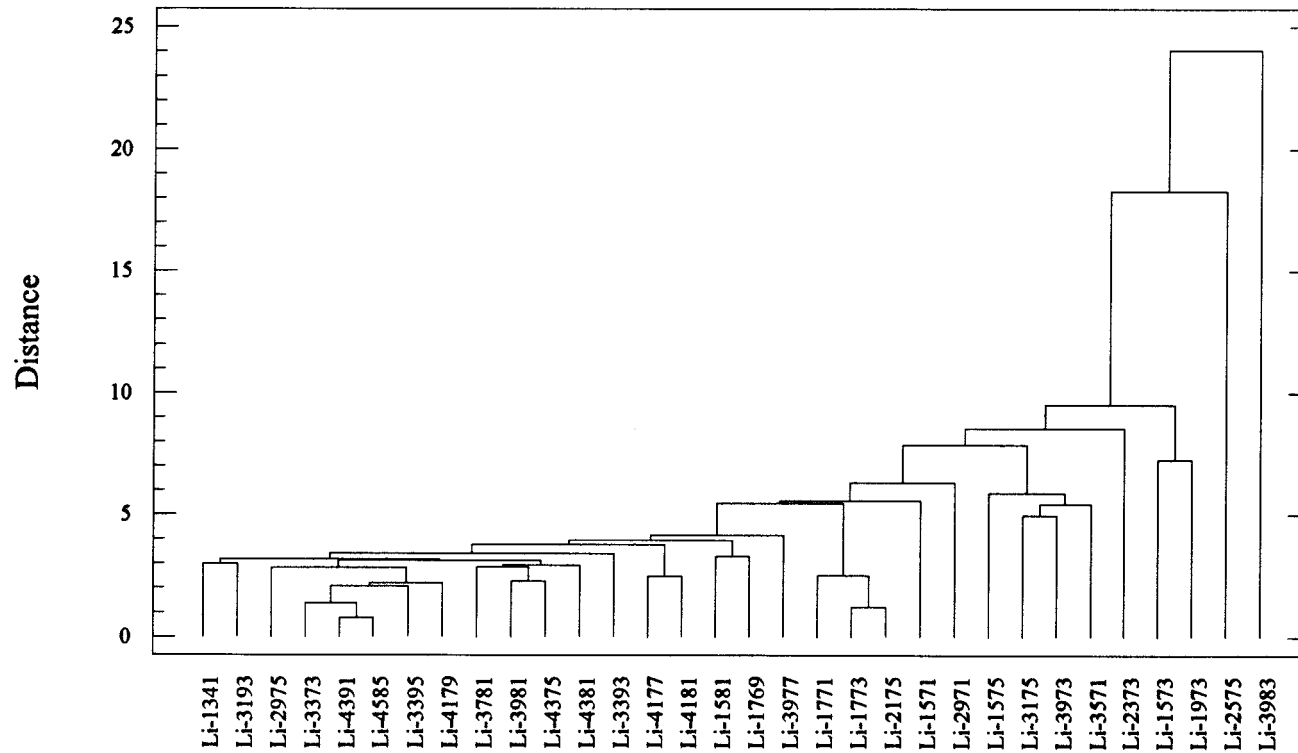
	Al	As	Cd	Cr	Mn	Ni	Pb	Cu	Ti	V
Al	1									
As	0,10	1								
Cd	0,13	-0,19	1							
Cr	0,72	0,00	0,08	1						
Mn	0,73	-0,13	0,01	0,75	1					
Ni	0,85	0,13	0,15	0,73	0,78	1				
Pb	0,51	0,18	-0,35	0,68	0,58	0,60	1			
Cu	0,14	0,12	-0,20	0,35	0,41	0,22	0,38	1		
Ti	0,85	0,27	0,14	0,54	0,43	0,56	0,32	0,07	1	
V	0,73	0,22	0,20	0,41	0,35	0,57	0,17	0,13	0,71	1

In **grassetto** sono evidenziati i coefficienti significativi per $p < 0.05$ e in **grassetto corsivo** i coefficienti significativi per $p < 0.01$.

Tabella 4. Sintesi dell'analisi delle componenti principali applicata ai dati di concentrazione dei metalli nei campioni di licheni. Sono indicati per ciascun fattore la percentuale di varianza complessiva spiegata e i factor loadings per metallo ottenuti dopo rotazione varimax.

Varianza(%)	Fattore 1 47	Fattore 2 15	Fattore 3 13	Fattore 4 10
Al	0.430189	0.857011	0.0347569	0.0577339
As	0.0901759	0.23205	0.714403	-0.287586
Cd	0.00795195	0.117955	-0.875278	-0.146849
Cr	0.773302	0.437402	-0.0816571	0.0507207
Mn	0.860577	0.250098	-0.0240702	0.148035
Ni	0.813652	0.439039	-0.0616936	0.0608218
Pb	0.892571	-0.0303321	0.297334	0.1112
Cu	0.188542	0.117197	-0.0388102	0.927371
Ti	0.241262	0.907342	0.10497	-0.0938196
V	0.124923	0.80524	-0.0485455	0.448439

Figura 1. Dendrogramma ottenuto dalla classificazione delle stazioni in base ai dati di tabella 1 (licheni).



4.1 VALORI DELLA RETE DI FUSINA A CONFRONTO CON ALTRE ESPERIENZE

Come riportato nelle statistiche descrittive, le concentrazioni di alluminio rinvenute nei talli lichenici prelevati a Fusina, variano da 340 a 3200 ppm nei differenti siti. Il limite inferiore è vicino a quanto riportato da alcuni autori come valori di fondo o come concentrazioni minime rilevate in differenti campagne di biomonitoraggio (Nimis et al., 1993; Castello et al., 1995; Nimis et al., 1996). In particolare il primo lavoro di Nimis citato si riferisce ad una campagna biomonitoraggio effettuata presso La Spezia. Comparando i dati quivi ottenuti con quanto risultato a Fusina si evince che l'alluminio presenta in alcune delle 32 stazioni (innanzi tutto la 1973 e la 1573) concentrazioni massime 2-3 volte superiori ai massimi di La Spezia, ma nella gran parte dei rilievi i livelli di alluminio sono piuttosto simili. Ugualmente comparabili le concentrazioni di vanadio, mentre per quanto riguarda il cromo, questo elemento si ritrova spesso in concentrazioni più alte a Fusina rispetto a quanto trovato nella zona di La Spezia. Per quanto riguarda l'arsenico, il confronto dei livelli di Fusina con La Spezia evidenzia due situazioni piuttosto comparabili fra loro, tranne per un paio di stazioni di Fusina (la 3175 e la 3571) che si caratterizzano per i massimi livelli di arsenico monitorati. Ugualmente comparabili i contenuti manganese e nichel, mentre il cadmio, il rame, il piombo ed il titanio sono decisamente più alti a La Spezia rispetto a quanto trovato a Fusina.

Il lavoro di Castello et al. del 1995 si riferisce invece a una campagna di biomonitoraggio con talli lichenici, condotta a Trieste. In questo sito le concentrazioni di alluminio riscontrate sui campioni analizzati hanno evidenziato livelli circa tre volte inferiori rispetto a quanto trovato a Fusina. Leggermente inferiori anche le concentrazioni di manganese riscontrate a Trieste, mentre le concentrazioni di rame, nichel e cromo sono decisamente superiori a Trieste rispetto a Fusina.

L'indagine descritta da Nimis nel 1996 ha riguardato la città di Treviso. In questo caso le concentrazioni di alluminio rilevate sono confrontabili con quanto visto a Fusina, mentre in quest'ultima località i talli lichenici hanno mostrato concentrazioni massime di manganese e cadmio leggermente superiori. Situazione analoga per il nichel, caratterizzato da livelli di poco più alti a Fusina rispetto ai valori ottenuti a Treviso. Comparando i dati relativi ad una campagna di biomonitoraggio con licheni condotta a Savona (Castello et al., 1994), si sono trovate concentrazioni di alluminio per la maggior parte confrontabili. Nel raffronto si distinguono comunque alcune stazioni della rete di Fusina, nelle quali si raggiungono livelli doppi di quanto determinato nella città ligure. A Fusina si riscontrano inoltre concentrazioni più alte di nichel e cadmio rispetto ai campioni prelevati a Savona, mentre il manganese si ritrova praticamente in eguale quantità nei due siti indagati. La cittadina ligure si caratterizza invece per livelli più alti di rame e decisamente superiori a Fusina per quanto riguarda il piombo.

Un interessante caso di applicazione di questa tecnica di biomonitoraggio è riportato da Dongarrà (Dongarrà et al., 1996) e basato su di un'analisi della dispersione di elementi in traccia in prossimità di centrali termoelettriche. Gli insediamenti interessati da questo studio sono quelli di Termini Imerese (PA) e di S. Filippo del Mela-Milazzo (ME) ubicati lungo la costa tirrenica siciliana. Pur essendo prelevati su substrato differente (tegole e rocce nel caso siciliano), si ritiene utile una comparazione con quanto rilevato a Fusina. Più in particolare nichel e piombo nei siti siciliani presentano concentrazioni di un ordine

di grandezza superiore rispetto a Fusina, il vanadio addirittura arriva a livelli 20-30 volte più alti di quelli riscontrati sempre a Fusina. Comparabili invece le concentrazioni di rame, mentre per l'alluminio le concentrazioni nettamente più alte a Milazzo e a Termini Imerese rispetto a Fusina potrebbero dipendere anche dal substrato di crescita.

Più simile alla metodologia adottata per Fusina è stata la campagna di biomonitoraggio dell'inquinamento atmosferico condotta con licheni epifiti nel settore veneto dell'Altopiano del Cansiglio (Dissegna et al., 1997). In questo caso i valori di cromo sono più che doppi a Fusina rispetto al Cansiglio, il piombo è comparabile, il titanio è invece più alto (2-3 volte) nel settore veneto dell'Altopiano del Cansiglio rispetto a Fusina.

Sempre nel Veneto sono state condotte indagini con licheni come bioaccumulatori nell'area di Schio-Thiene-Breganze (Vicenza) (Nimis et al., 1992). I risultati ottenuti in questo comprensorio hanno evidenziato valori di alluminio minori di 2-3 volte rispetto a quelli trovati a Fusina. Rispetto a Fusina anche elementi quali cadmio e nichel sono risultati presenti a livelli più bassi, mentre per cromo, manganese e rame le concentrazioni rinvenute nelle 2 indagini sono dello stesso ordine di grandezza. Per quanto riguarda il piombo, invece, le concentrazioni rinvenute da Nimis sono 5-10 volte più alte di quelle trovate nei talli lichenici a Fusina.

Un'analisi più generale per singolo elemento bioaccumulato nei licheni, in conclusione, porta ad evidenziare a Fusina concentrazioni più elevate di cadmio in tre comparazioni su quattro ed in metà delle situazioni monitorate per quanto riguarda nichel, cromo, rame e manganese. Nei rimanenti siti le concentrazioni di questi metalli sono comparabili con quanto rilevato a Fusina.

Per quanto riguarda titanio, vanadio e soprattutto piombo, questi elementi sono presenti sempre a livelli più bassi di quanto riscontrato negli altri siti d'indagine. La situazione più articolata riguarda l'alluminio, che a Fusina presenta concentrazioni più alte rilevate rispetto a La Spezia, Trieste, il comprensorio di Vicenza ed in certi casi Savona, comparabili con Treviso, e decisamente inferiori a quanto trovato a Palermo ed a Milazzo.

4.2 DATI SALIENTI

In estrema sintesi si può concludere che per quanto riguarda i licheni, questo sistema di biomonitoraggio ha evidenziato alcune stazioni che, sulla base delle valutazioni orientative prodotte dall'esame della bibliografia e del confronto con gli altri punti di campionamento di Fusina, presentano elementi di attenzione, da verificare nei prossimi anni di indagine, per i seguenti elementi:

- ⇒ Arsenico per i livelli rilevati nelle stazioni 3175 e 3571;
- ⇒ Cadmio per i livelli rilevati in diverse stazioni, con particolare riguardo alle stazioni 1771, 1773 e 2175;
- ⇒ Cromo, nichel e manganese per i livelli rilevati in molte stazioni, con particolare riguardo ai siti 3983 e 1973;

Riassumendo, le stazioni con alti livelli di più metalli pesanti misurati nei licheni esposti durante la sperimentazione a Fusina sono, in particolare, quelle denominate con la sigla 3983, 1973 e 1573.

La formulazione di ipotesi inerenti l'origine delle emissioni, alla luce dei risultati forniti dall'analisi multivariata, non è allo stato supportata da un'adeguata conoscenza dei profili emissivi.

5. BIOSENSORI PASSIVI: BIOACCUMULO IN FOGLIE DI TIGLIO

In tabella 1 sono riportati i dati di concentrazione relativi alla concentrazione dei 15 metalli analizzati nei campioni di tiglio esposti in 64 stazioni. Le analisi statistiche non sono state effettuate per mercurio, in quanto tale elemento presentava 53 valori su 64 inferiori al limite di rilevabilità (0.03 mg/Kg) e per il selenio avendo 32 valori su 64 inferiori al limite di rilevabilità (0.05 mg/Kg). Per il selenio, tuttavia, si è ritenuto di avere un numero di dati sufficiente per poter effettuare l'elaborazione cartografica, che viene riportata in appendice insieme alle altre carte tematiche. Il cadmio presenta 10 dati inferiori al limite di rilevabilità, posti quindi pari al limite stesso (0.1 mg/Kg). In tabella 2 sono riportati media, deviazione standard, minimo, massimo, range e coefficiente di variazione dei valori di concentrazione dei metalli analizzati.

Arsenico, cromo e piombo presentano la maggior variabilità dei dati nelle 64 stazioni. As presenta concentrazioni superiori a 1 mg/Kg nelle stazioni 3193, 2169, 3779, 3781 (valore massimo), 3581, 4391, 4385, 4185, 4585, 3785; il cromo mostra valori elevati soprattutto nelle stazioni ce, nella tab. 1, vanno dalla 3781 alla 4585, nella 3785 e nella 3985; alti contenuti di piombo si registrano nelle stazioni: 3979 e 3981, dalla 3781 alla 4179, 3785 e 3985. Molte di queste stazioni sono coincidenti per i tre metalli. La 3785 ha anche il massimo contenuto di zolfo inorganico.

Per quanto riguarda gli altri metalli le variazioni sono più contenute. L'alluminio è elevato soprattutto nelle stazioni 2977, 3373, 1573 e 3583. Il cadmio presenta il massimo valore nel sito 3783, seguito dalla 3983 e 3373. Nella 3783 si hanno anche i massimi di zolfo totale, titanio e vanadio. Il titanio è elevato inoltre nella 3983, 3981, 3393 e dalla 2173 alla 2375. Il manganese ha il massimo nella stazione 2171AF e concentrazioni piuttosto alte anche nella 2169, 3983, 4391, e 4381. Il nichel presenta valori elevati soprattutto nella 2975, 3783, 3379 e 3193. Il rame ha la massima concentrazione nel sito 2575 (si veda, al riguardo, quanto riportato per i licheni) seguito principalmente dalla 3783 e 3981.

Alcune stazioni mostrano contemporaneamente alte concentrazioni di più metalli, quali ad esempio la 3981, 3983, 3783 e 3785.

Una visione complessiva della distribuzione delle concentrazioni di ogni singolo metallo è offerta dalle mappe riportate in appendice (Carta n° 11-23).

In tabella 3a e 3b sono presentate le matrici di correlazione di Pearson e Spearman. I coefficienti di correlazione sono tutti abbastanza bassi. Il valore più alto è dato dalla correlazione tra arsenico e cromo (0.62) nella matrice di Pearson (tab.3a), che però si abbassa a 0.37 nella matrice di Spearman (tab. 3b). La significatività dei coefficienti è dovuta anche all'elevato numero di stazioni (64).

L'analisi delle componenti principali individua 4 fattori che spiegano solo il 63% della varianza complessiva (tab. 4). La prima componente ne spiega il 22% e ha factor loadings positivi e abbastanza alti per Cd, Pb e V. La seconda componente spiega il 18% della varianza e ha factor loadings positivi ed elevati specialmente per As e Cr. La terza componente spiega il 13% della varianza con factor loadings più alti per Al, S_{in},

Ni e Ti. Il titanio ha un factor loading di poco inferiore anche nella componente 1. Infine la quarta componente spiega il 10% della varianza con factor loading positivi e simili tra loro per S_{or} e Mn.

La figura 1 mostra il dendrogramma ottenuto dalla classificazione dei siti. Ancora una volta la stazione più dissimile dalle altre è la 3783 che presenta elevati valori soprattutto di S_{tot}, Al, Cd, Ni, Cu, Ti e V. Abbastanza distanti dalle altre sono anche le stazioni 3983 (per S_{org}, Cd, Mn, Ti, V), 3985 (per S_{in}, As, Cr, Cu) e 3785 (per S_{in}, Al, As). Si nota, in generale, una discreta omogeneità per circa due terzi delle stazioni, che mostrano una distanza inferiore al 20% di quella massima. All'interno di questo raggruppamento si possono individuare alcuni insiemi di stazioni. Il primo gruppo comprende le stazioni 3571, 3575, 3777, 3577 e 3975; un secondo gruppo è formato dalle stazioni 3977, 3377 e 3175; un terzo gruppo comprende infine la 1571, la 2775 e la 2975. Sono presente inoltre coppie di stazioni abbastanza correlate tra loro quali la 2169 e la 2171AF, la 3379 e la 3193, la 3979 e la 3981. In queste due ultime stazioni è particolarmente elevata la concentrazione di zolfo organico e piombo.

Tabella 1: Valori di concentrazione dei metalli analizzati nei campioni di foglie di taglio.

I dati sono espressi in mg/Kg di sostanza secca.

Stazione	S_tot	S_in	S_or	Al	As	Cd	Cr	Mn	Hg	Ni	Pb	Cu	Se	Ti	V
T-3571	2700	1340	1360	158	0,23	0,17	0,90	25	< 0,03	2,2	3,4	6,3	< 0,05	11,6	0,36
T-3575	3100	1450	1650	150	0,30	0,11	0,60	30	< 0,03	2,4	2,9	7,4	0,1	9,3	0,48
T-3577	3420	1780	1640	160	0,30	0,12	0,70	25	< 0,03	2,0	1,9	6,2	< 0,05	8,4	0,23
T-3777	2700	1100	1600	150	0,20	0,15	0,70	27	< 0,03	1,8	2,4	8,2	< 0,05	9,0	0,35
T-3775	2330	780	1550	160	0,14	0,10	0,40	25	< 0,03	1,3	2,8	5,3	0,1	10,0	0,40
T-3975	2350	900	1450	150	0,18	0,14	0,50	27	< 0,03	1,0	3,3	6,6	0,1	8,4	0,27
T-3977	2200	730	1470	130	0,22	0,26	0,30	32	< 0,03	1,9	1,7	12,0	< 0,05	3,8	0,25
T-3979	2870	980	1890	160	0,20	0,31	0,95	31	< 0,03	1,5	5,8	7,3	0,1	10,0	0,75
T-3981	3050	850	2200	190	0,24	0,28	0,40	31	< 0,03	2,1	6,2	10,2	< 0,05	14,0	1,20
T-4181	3150	980	2170	230	0,24	0,19	0,65	34	0,05	2,0	1,4	6,8	< 0,05	9,4	0,93
T-3983	2600	750	1850	220	0,16	0,40	0,70	54	< 0,03	2,1	3,2	9,8	< 0,05	17,0	1,40
T-3783	3700	1700	2000	336	0,10	0,47	0,40	21	0,03	3,1	3,5	11,6	< 0,05	17,0	2,30
T-2977	2700	1300	1400	520	0,75	0,23	0,62	20	0,09	1,8	2,3	6,3	0,1	12,0	1,00
T-3175	2080	750	1330	230	0,15	0,30	0,76	30	< 0,03	1,0	2,2	7,4	< 0,05	5,4	0,76
T-3373	2400	900	1500	420	0,96	0,37	0,83	37	< 0,03	1,0	2,7	9,1	< 0,05	7,3	0,68
T-3377	2200	600	1600	170	0,22	0,26	0,40	28	< 0,03	1,4	1,7	9,4	< 0,05	4,5	0,50
T-3379	2800	800	2000	270	0,85	0,18	0,70	18	< 0,03	3,1	2,0	4,3	0,1	5,2	0,66
T-3381	3500	1600	1900	395	0,32	0,17	0,35	47	< 0,03	1,3	0,4	4,3	< 0,05	5,8	0,33
T-3193	3000	1100	1900	280	1,70	0,10	0,25	20	< 0,03	3,2	2,4	8,2	< 0,05	7,8	0,82
T-3395	3050	1400	1650	300	0,21	0,05	0,30	23	< 0,03	1,9	2,8	5,3	< 0,05	7,4	0,78
T-3393	2450	800	1650	380	0,38	0,10	0,40	26	< 0,03	1,2	1,8	9,3	< 0,05	13,0	0,78
T-2169	2780	1240	1540	260	1,70	0,10	0,60	55	0,12	1,5	0,4	6,1	0,3	7,4	1,00
T-2171AF	3500	1500	2000	285	0,90	0,10	0,40	62	0,04	1,6	0,6	6,9	0,1	11,0	0,78
T-1573	2900	950	1950	460	1,00	0,12	0,60	28	< 0,03	2,0	0,3	6,3	0,2	8,5	0,65
T-1575	2300	600	1700	260	1,00	0,10	0,50	25	< 0,03	1,2	0,3	12,0	0,2	9,5	0,87
T-1579	2550	1100	1450	220	0,18	0,10	0,33	46	< 0,03	1,7	0,5	5,3	0,1	7,3	0,25
T-1571	3300	1750	1550	330	0,24	0,11	0,25	20	< 0,03	2,1	0,4	7,2	0,1	15,0	0,30
T-1769	2700	1600	1100	270	0,33	0,10	0,40	28	< 0,03	1,3	0,6	6,4	0,2	3,8	0,48
T-1771	2500	1300	1200	250	0,29	0,10	0,53	38	< 0,03	1,6	0,4	3,8	0,2	5,0	0,37
T-1973	3100	1400	1700	310	0,16	0,10	0,27	44	< 0,03	2,2	0,4	6,7	0,1	4,7	0,26
T-1969AF	2500	1000	1500	235	0,35	0,10	0,35	42	0,05	1,3	0,7	5,2	0,1	7,4	0,23
T-2173	2650	650	2000	308	0,43	0,18	0,28	22	0,1	1,4	0,8	8,3	< 0,05	14,0	0,30
T-2373	2700	1000	1700	330	0,18	0,10	0,18	23	< 0,03	1,7	0,3	3,6	0,3	13,0	0,22
T-2375	2200	800	1400	360	0,36	0,12	0,78	23	< 0,03	1,3	0,4	7,8	0,2	16,0	0,15
T-2575	2700	1100	1600	280	0,28	0,10	0,23	33	< 0,03	1,8	0,4	16,0	0,2	10,0	0,20
T-2573	2200	700	1500	290	0,24	0,10	0,32	31	< 0,03	1,4	0,3	6,8	0,2	11,0	0,30
T-2371AF	2700	1100	1600	250	0,32	0,14	0,40	44	0,04	1,6	0,4	7,4	0,1	12,0	0,18
T-2971	3000	1350	1650	270	0,40	0,10	0,28	45	< 0,03	1,4	0,3	8,2	< 0,05	3,9	0,25
T-2973	2400	800	1600	305	0,22	0,12	0,15	36	0,05	1,2	0,4	9,1	< 0,05	8,6	0,20
T-2775	3000	1800	1200	310	0,27	0,10	0,36	18	< 0,03	2,4	0,2	7,7	0,1	10,0	0,19
T-2975	3350	1800	1550	290	0,45	0,10	0,44	23	< 0,03	3,7	0,2	6,9	0,1	10,4	0,17
T-3779	2700	1000	1700	220	1,30	0,10	0,50	34	0,05	1,6	0,7	6,5	< 0,05	7,8	0,35
T-3781	2600	950	1650	180	2,30	0,14	2,50	33	< 0,03	1,3	2,7	3,7	0,1	6,0	0,80
T-3581	3000	1100	1900	205	1,70	0,11	2,00	23	< 0,03	0,8	3,3	4,5	0,1	7,8	0,67
T-4391	2500	850	1650	190	1,20	0,10	1,90	50	< 0,03	1,8	2,2	2,9	0,1	6,7	0,62
T-4387	2500	900	1600	180	0,73	0,10	1,70	28	< 0,03	1,4	1,8	2,2	< 0,05	8,6	0,83
T-4385	2450	750	1700	155	1,10	0,12	2,00	19	< 0,03	0,9	2,3	4,8	0,1	6,0	0,66
T-4185	3150	1000	2150	225	1,40	0,10	2,60	40	< 0,03	1,1	3,2	6,5	0,1	8,3	0,95
T-4585	2400	1000	1400	180	1,50	0,12	1,50	25	< 0,03	0,6	2,0	4,3	< 0,05	6,0	0,33
T-4785	2800	1300	1500	170	0,95	0,10	1,10	31	< 0,03	0,7	2,8	5,7	0,1	7,6	0,46

(segue tab. 1)

Stazione	S_tot	S_in	S_or	Al	As	Cd	Cr	Mn	Hg	Ni	Pb	Cu	Se	Ti	V
T-3177	2900	1650	1250	150	0,22	0,12	1,00	26	0,05	1,5	1,2	5,4	< 0,05	5,0	0,60
T-2773	2500	1050	1450	230	0,15	0,12	0,37	42	< 0,03	0,7	4,2	9,4	0,6	10,0	0,73
T-4375	2200	900	1300	230	0,65	0,10	0,90	40	< 0,03	1,0	2,2	4,2	< 0,05	6,0	0,70
T-3385	2300	1050	1250	280	0,18	0,10	0,60	12	< 0,03	1,6	2,4	5,8	< 0,05	6,6	0,65
T-3583	3000	1250	1750	430	1,00	0,13	0,33	22	< 0,03	1,3	3,2	7,7	< 0,05	9,6	0,82
T-3579	2200	1000	1200	250	0,78	0,10	0,50	34	< 0,03	0,9	1,9	3,8	0,1	7,2	0,76
T-4175	1800	550	1250	220	0,34	0,10	0,80	30	< 0,03	1,5	2,0	5,5	< 0,05	6,7	0,78
T-4179	2250	1100	1150	195	0,48	0,10	0,37	32	< 0,03	1,8	2,1	4,2	< 0,05	6,8	0,80
T-4383	2000	600	1400	170	0,84	0,12	0,40	30	< 0,03	1,4	0,3	7,3	< 0,05	5,0	0,80
T-4381	2300	780	1520	160	0,74	0,10	0,27	53	< 0,03	1,9	0,6	8,9	0,1	5,5	0,78
T-4183	2300	1000	1300	270	1,00	0,10	0,51	25	< 0,03	2,2	0,4	9,7	< 0,05	8,3	0,90
T-3785	3700	2600	1100	340	1,50	0,12	2,70	25	< 0,03	2,5	4,4	8,3	< 0,05	12,2	0,80
T-4177	2200	1050	1150	195	0,65	0,11	0,28	22	< 0,03	1,9	0,5	7,4	< 0,05	7,4	0,84
T-3985	2800	1800	1000	250	0,95	0,25	1,80	27	< 0,03	1,4	2,7	11,0	< 0,05	9,6	0,73

Nota: S_tot: zolfo totale

S_in: zolfo inorganico

S_or: zolfo organico

Tabella 2. Principali parametri statistici descrittivi dei valori di concentrazione (mg/Kg) dei metalli nei campioni di foglie di taglio.

	S_tot	S_in
Count	64	64
Average	2686.41	1115.0
Standard deviation	423.715	386.646
Minimum	1800.0	550.0
Maximum	3700.0	2600.0
Range	1900.0	2050.0
Coeff. Of variation	15.7726%	34.6768%

	S_or	Al
Count	64	64
Average	1571.41	251.672
Standard deviation	279.687	83.6632
Minimum	1000.0	130.0
Maximum	2200.0	520.0
Range	1200.0	390.0
Coeff. Of variation	17.7985%	33.243%

	As	Cd
Count	64	64
Average	0.609531	0.145469
Standard deviation	0.50267	0.0816872
Minimum	0.1	0.05
Maximum	2.3	0.47
Range	2.2	0.42
Coeff. Of variation	82.4684%	56.1544%

	Cr	Mn
Count	64	64
Average	0.720156	31.2422
Standard deviation	0.610611	10.3452
Minimum	0.15	12.0
Maximum	2.7	62.0
Range	2.55	50.0
Coeff. Of variation	84.7887%	33.113%

	Ni	Pb
Count	64	64
Average	1.64594	1.78188
Standard deviation	0.615536	1.39694
Minimum	0.62	0.18
Maximum	3.7	6.2
Range	3.08	6.02
Coeff. Of variation	37.3973%	78.3974%

	Cu	Ti
Count	64	64
Average	7.01094	8.67969
Standard deviation	2.48277	3.19057
Minimum	2.2	3.8
Maximum	16.0	17.0
Range	13.8	13.2
Coeff. Of variation	35.4129%	36.759%

(segue tab. 2)

	v
Count	64
Average	0.608437
Standard deviation	0.358175
Minimum	0.15
Maximum	2.3
Range	2.15
Coeff. of variation	58.8681%

Tabella 3a: matrice di correlazione di Pearson ottenuta dai dati di concentrazione dei metalli nei campioni di foglie diiglio.

	S_in	S_or	Al	As	Cd	Cr	Mn	Ni	Pb	Cu	Ti	V
S_in	1											
S_or	-0,22	1										
Al	0,23	0,10	1									
As	0,02	0,09	0,03	1								
Cd	-0,07	0,24	0,07	-0,20	1							
Cr	0,15	-0,02	-0,21	0,62	0,00	1						
Mn	-0,09	0,15	-0,12	0,04	0,00	-0,05	1					
Ni	0,39	0,18	0,14	-0,11	0,14	-0,21	-0,20	1				
Pb	0,04	0,19	-0,23	0,08	0,44	0,41	-0,16	-0,05	1			
Cu	0,00	0,09	0,12	-0,21	0,40	-0,29	-0,03	0,19	0,04	1		
Ti	0,14	0,28	0,34	-0,20	0,32	-0,08	-0,15	0,26	0,21	0,33	1	
V	-0,02	0,25	0,09	0,21	0,52	0,18	0,01	0,17	0,46	0,17	0,26	1

Tabella 3b: matrice di correlazione di Spearman ottenuta dai dati di concentrazione dei metalli nei campioni di foglie diiglio.

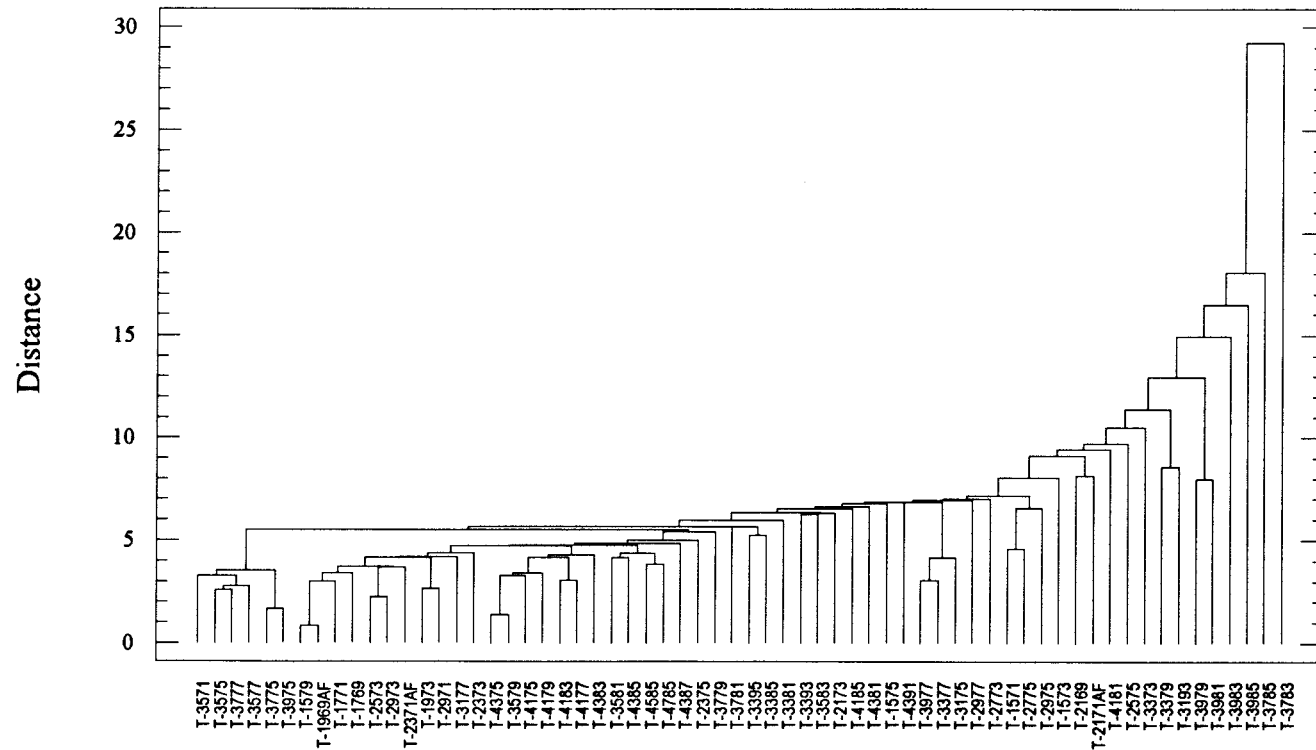
	S_in	S_or	Al	As	Cd	Cr	Mn	Ni	Pb	Cu	Ti	V
S_in	1											
S_or	-0,14	1										
Al	0,25	0,12	1									
As	0,00	0,06	0,10	1								
Cd	-0,09	0,22	-0,05	-0,13	1							
Cr	-0,04	-0,10	-0,33	0,37	0,28	1						
Mn	-0,11	0,07	-0,17	-0,02	-0,06	-0,04	1					
Ni	0,35	0,14	0,12	-0,16	0,07	-0,23	-0,19	1				
Pb	0,03	0,12	-0,33	-0,04	0,42	0,46	-0,10	-0,11	1			
Cu	-0,08	0,09	0,17	-0,17	0,39	-0,30	-0,04	0,20	0,01	1		
Ti	0,12	0,25	0,33	-0,15	0,22	-0,06	-0,25	0,24	0,13	0,37	1	
V	-0,14	0,14	-0,02	0,31	0,17	0,29	-0,01	0,05	0,44	0,10	0,05	1

In **grassetto** sono evidenziati i coefficienti significativi per $p < 0.05$ e in **grassetto corsivo** i coefficienti significativi per $p < 0.01$.

Tabella 4. Sintesi dell'analisi delle componenti principali applicata ai dati di concentrazione dei metalli nei campioni di foglie di taglio. Sono indicati per ciascun fattore la percentuale di varianza complessiva spiegata e i factor loadings per metallo ottenuti dopo rotazione varimax.

Varianza(%)	Fattore 1 22	Fattore 2 18	Fattore 3 13	Fattore 4 10
S_in	-0.0732238	0.193342	0.498158	-0.601856
S_or	0.384059	0.0591392	0.293162	0.618006
Al	-0.0927861	-0.0228671	0.771234	0.0972121
As	0.00469003	0.865631	0.0794043	0.164865
Cd	0.793555	-0.271396	0.0449297	0.0696631
Cr	0.261675	0.825051	-0.202792	-0.175587
Mn	-0.124949	0.0382305	-0.108641	0.646666
Ni	0.137512	-0.160501	0.619751	-0.268621
Pb	0.788294	0.221176	-0.250268	-0.226925
Cu	0.374019	-0.521551	0.21878	0.0342872
Ti	0.46216	-0.225105	0.528003	-0.0330418
V	0.738352	0.198578	0.173705	0.131329

Figura 1. Dendrogramma ottenuto dalla classificazione delle stazioni in base ai dati di tabella 1 (tigli).



5.1 VALORI DELLA RETE DI FUSINA A CONFRONTO CON ALTRE ESPERIENZE

Una valutazione dei risultati ottenuti con questo biosensore è stata effettuata partendo da quanto riportato in letteratura per esperimenti simili. Tenendo conto di lavori dove vengono confrontati e discussi i risultati di bioaccumuli fogliari di metalli pesanti attraverso l'interazione con l'atmosfera di specie arboree diverse, i dati ottenuti sono stati comparati anche con quelli inerenti applicazioni di tecniche di biomonitoraggio con specie vegetali specificatamente confrontabili (alberi appartenenti al genere *Quercus* quali *Q. pubescens*, *Q. cerris* e *Q. ilex*).

M. Paskova, per esempio, in un lavoro del 1988 ha studiato le concentrazioni di metalli pesanti presenti in foglie di alberi di diverse specie arboree (aceri, sambuchi, olmi, tigli, robinie, frassini, pioppi, querce etc.) cresciute in condizioni simili per terreno, esposizione agli inquinanti atmosferici e profili meteorologici in aree campione della ex Cecoslovacchia. In particolare lo scopo del lavoro era lo studio delle capacità delle differenti specie arboree di intercettare ed accumulare nelle foglie alcuni metalli pesanti (Mn, Zn, Cu, Pb, Cr, Cd, Ni e Hg).

Le concentrazioni dei metalli pesanti rilevate non si differenziavano molto tra le diverse specie e comunque rimanevano sempre dello stesso ordine di grandezza. In particolare le differenze delle medie di concentrazione tra tigli e querce erano tra le meno elevate e le medie stesse erano entrambe all'interno del range di misura dei singoli metalli analizzati.

Comparando comunque le concentrazioni dei metalli pesanti accumulate nelle foglie di taglio determinate nella campagna di biomonitoraggio di Fusina con quelle riportate nel citato lavoro, si possono trarre alcune indicazioni di massima.

Il Mn a Fusina è risultato essere presente con concentrazioni dalle 5 alle 10 volte più basse, mentre il rame arriva anche a presentare concentrazioni 20 volte inferiori rispetto a quanto misurato nei tigli della ex Cecoslovacchia. Per quanto riguarda Cd, Ni e Pb, questi metalli sono presenti con un ordine di grandezza inferiore a Fusina rispetto ai siti indagati da M. Paskova, mentre sono addirittura due gli ordini di grandezza di differenza per il cromo.

Altre esperienze di biomonitoraggio mediante l'accumulo in foglie sono state condotte nell'area metropolitana di Napoli utilizzando *Quercus ilex* in 25 stazioni nel corso degli anni 1989 e 1996 (Alfani et al., 2000).

In questa indagine i siti di campionamento erano caratterizzati da due diverse tipologie di inquinamento atmosferico. Un gruppo di stazioni di biomonitoraggio era allocato infatti in aree fortemente urbanizzate, un secondo invece in parchi ed in aree remote. Sulla base dei risultati riportati dagli autori, le concentrazioni di zolfo totale rilevate in entrambe le tipologie dei siti napoletani sono comparabili a quelle rilevate a Fusina. Anche metalli quali Cr, V e Ni sono comparabili come concentrazioni accumulate nelle foglie raccolte in entrambe le reti di biomonitoraggio. Per quanto riguarda il Pb, invece, le concentrazioni sono comparabili solo tra Fusina e le aree napoletane destinate a parco o a quelle dei siti remoti, mentre l'area urbana di Napoli presenta concentrazioni di piombo 7-10 volte più elevate di quanto emerso a Fusina. I livelli massimi di manganese a Fusina sono circa la metà delle concentrazioni riscontrate a Napoli, mentre sempre la maggior parte delle stazioni del nostro lavoro presenta valori dello stesso metallo 3-4 volte inferiori a quanto riportato per l'area napoletana. Per quanto

concerne il rame, questo elemento presenta a Fusina valori di concentrazione intermedi tra quelli misurati nelle aree pulite (parchi) e quelle tipiche dell'area urbanizzata di Napoli. Unico elemento presente in maggior quantità a Fusina rispetto ai siti napoletani è risultato essere il cadmio.

Indagini dello stesso tipo di quelle precedentemente riportate sono state quelle condotte sempre su *Quercus ilex* esposto in un sito pulito (un parco) ed in un sito più propriamente "urbano" a Firenze nel 1997 (Monaci et al., 2000).

In questo caso, mentre elementi quali Al, Cd e Ni sono comparabili in termine di concentrazione rilevata nelle foglie a quanto trovato a Fusina, per il Cr le concentrazioni determinate sui campioni fiorentini erano 5 volte superiori rispetto a quanto concerne Fusina. I livelli di rame riscontrati a Fusina sono invece comparabili a quanto trovato nel sito pulito a Firenze, ma non a quanto determinato nel sito "urbano", caratterizzato infatti da concentrazioni di rame 10 volte più alte. Il piombo è stato rilevato addirittura con concentrazioni 20-30 volte più alte a Firenze, mentre per il manganese le concentrazioni più alte (2-3 volte) sono quelle di Fusina. Per quanto riguarda il vanadio, i valori massimi riscontrati a Fusina sono comunque inferiori, anche se leggermente, alle concentrazioni medie rilevate a Firenze. La gran parte dei valori di vanadio a Fusina sono peraltro di un ordine di grandezza inferiori a quelli di Firenze.

Un'ulteriore confronto è stato fatto con un biomonitoraggio di elementi in traccia su foglie di *Quercus ilex* condotto in 5 siti afferenti a Genova e provincia (Valerio et al., 1989).

In quest'area le concentrazioni di Pb, Cu, Ni e Cr sono comparabili a quanto rilevato nei campioni fogliari di tiglio prelevati nel corso del biomonitoraggio a Fusina. Il cadmio determinato nei siti genovesi risulta comparabile con quanto misurato per lo stesso metallo nella maggior parte dei siti di Fusina; alcuni siti veneti mostrano, comunque, concentrazioni doppie rispetto a quelle misurate a Genova. Anche per il vanadio, se nella stragrande maggioranza di siti di Fusina le concentrazioni risultano della stessa entità rispetto a quanto trovato nell'area ligure, vi sono alcuni siti (soprattutto le stazioni 3983, 3783 e 3981) con concentrazioni 3-4 volte superiori a quanto misurato a Genova. Al contrario, le concentrazioni di manganese, pur essendo leggermente inferiori a Fusina, risultano sempre comunque comparabili nelle due campagne.

Sempre considerando il bioaccumulo su foglie di quercia, i valori di alluminio rilevati nell'ambito di indagini condotte dall'ENEL a Montalto di Castro (ENEL, 1997) si sono dimostrati generalmente comparabili con quanto rilevato a Fusina su tiglio. Alcuni siti di Fusina, tuttavia, presentano concentrazioni di alluminio fino a 2 volte più alti di quanto trovato nei siti di Montalto di Castro.

Per quanto riguarda il cromo, mentre le concentrazioni a Montalto arrivano ad essere fino a 10 volte maggiori. I livelli di cadmio e rame di Fusina e Montalto sono assai simili, mentre, mentre per il nichel Fusina ha presentato le concentrazioni massime minori e Montalto i livelli più alti. Il fenomeno si ripete per il manganese. Per quanto riguarda il piombo, i dati sono dello stesso ordine di grandezza per entrambe le situazioni, con concentrazioni piuttosto leggermente più basse a Montalto.

Si segnalano inoltre per il piombo 4 stazioni della nostra rete (3979, la 3979, 2773 e 3785) che presentano concentrazioni leggermente più alte delle altre. Anche per quanto riguarda il vanadio ci sono un paio di stazioni (la 3783 e la 3983) a Fusina con valori più

alti delle altre, ma nel complesso i dati per questo metallo sono comparabili a quelli di Montalto. Più alte invece le concentrazioni di titanio riscontrate nelle foglie a Fusina rispetto a quelle rinvenute a Montalto.

In conclusione, sulla base di quanto precedentemente esposto per quanto riguarda la comparazione dei dati di Fusina con quelli inerenti cinque diverse campagne di bioaccumulo fogliare, si possono fare le seguenti considerazioni. Rispetto a Fusina, per quanto riguarda l'unico raffronto possibile, l'alluminio è confrontabile con i dati raccolti nel fiorentino, mentre le concentrazioni di zolfo sono comparabili con quanto visto nel napoletano. Il cromo misurato a Fusina è comparabile con i valori relativi ai rilievi di Genova e Napoli, mentre a Firenze, Montalto e nell'area di Praga i livelli di questo metallo sono nettamente superiori. Per quanto riguarda il manganese tutti i raffronti hanno evidenziato, negli altri siti, livelli maggiori rispetto a Fusina, mentre il nichel proprio a Fusina ha presentato livelli comparabili con Napoli, Firenze e Genova e più bassi rispetto a Praga e Montalto.

Nell'unico confronto possibile, il titanio ha presentato a Fusina concentrazioni più alti rispetto a quelle rilevate a Rossano. Il rame nei siti afferenti alla campagna di biomonitoraggio condotta nel 2000 a Fusina è stato rilevato in concentrazioni comparabili a quelle delle riscontrate durante i rilievi che hanno interessato Napoli, Genova, Montalto, Rossano ed il sito pulito di Firenze. Nel sito "urbano" di Firenze e a Praga i valori di rame sono stati invece più alti. Situazioni differenziate per quanto riguarda infine il vanadio ed il piombo. Le misure di bioaccumulo a Fusina hanno evidenziato concentrazioni di piombo comparabili a quelle di Genova, Rossano Calabro e Napoli nei siti puliti (parchi e siti remoti); le concentrazioni di piombo erano invece più basse se confrontate coi siti di Firenze, Praga e Napoli (siti "urbani"). Il vanadio a Fusina presenta concentrazioni sostanzialmente comparabili con quelle rilevate a Napoli, Montalto e Rossano, più basse rispetto a Firenze e più alte rispetto a Genova.

5.2 DATI SALIENTI

In estrema sintesi si può concludere che per quanto riguarda l'accumulo sulle foglie di tiglio, questo sistema di biomonitoraggio non ha evidenziato stazioni con concentrazioni degli elementi analizzati particolarmente dissimili rispetto alla bibliografia. Si segnalano comunque alcune situazioni degne di rilievo per il titanio ed il vanadio (3983 e 3783), da verificare nei prossimi anni di gestione della rete.

La formulazione di ipotesi inerenti l'origine delle emissioni, alla luce dei risultati forniti dall'analisi multivariata, non è allo stato supportata da un'adeguata conoscenza dei profili emissivi.

BIBLIOGRAFIA

Alfani A., Baldantoni D., Maisto G., Bartoli G., Virzo De Santo A. (2000). Temporal and spatial variation in C, N, S and trace element contents in the leaves of *Quercus ilex* within the urban area of Naples. *Environmental Pollution*, Vol. n°109, pag.119-129.

Barkman J.J. (1958). *Phytosociology and Ecology of Cryptogamic Epiphytes*. Van Gorcum, Assen, 2 vv.

Bini G., Caldini G., Gavilli G., Cerbai A., Guazzini M. (1997). Monitoraggio dell'inquinamento da metalli pesanti mediante l'uso di licheni nell'aria urbana di Firenze. In " Ferretti M., Pellegrini M. (a cura di), 1998. Vegetali come bioindicatori di inquinamento atmosferico in città italiane: Risultati, Problemi e Prospettive. Pubblicato congiuntamente da Comune di Bologna, META spa Modena e Provincia di Firenze: pp.111."

Castello M., Nimis P.L., Alleteo D., Bellio M.G., (1994). Biomonitoring of SO₂ and metal pollution with lichens and barks in Savona (N Italy). Boll. Soc. Adr. Sc.

Castello M., Nimis P.L., Cebulec E., Mosca R., (1995). Air quality assessment by lichens as bioindicators of SO₂ and bioaccumulators of heavy metals in the Province of Trieste (NE Italy). Agr. Med., spec. Vol.:233-243.

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

Cenci R.M. (2001). Utilizzo di briofite indigene e trapiantate: esperienze italiane ed europee. In "L'utilizzo delle briofite nel monitoraggio ambientale: stato della ricerca in Italia". Edito da R.M. Cenci e M. Aleffi. Commissione Europea, Centro Comune di Ricerca di Ispra. Rapporto EUR 19817 IT, pag. 15-32.

Cislaghi (1996). Methodological aspects of an ecological study on the association between two biological indicators. Statis. Appl. 8 (1): 213-226.

Cislaghi & Nimis (1997). Lichens, air pollution and lung cancer. Nature, 387 (6632): 463-464.

Della Mea M., D'Erchia V., Cesaroni D., Bagni N. (1997). Ozone and trace elements. The use of bioindicators of Atmospheric pollution in the urban area of Bologna. In "Ferretti M., Pellegrini M. (a cura di), 1998. Vegetali come bioindicatori di inquinamento atmosferico in città italiane: Risultati, Problemi e Prospettive. Pubblicato congiuntamente da Comune di Bologna, META spa Modena e Provincia di Firenze: pp.111."

Dissegna M., Lazzarin G. (a cura di), 1997. Biomonitoraggio dell'inquinamento atmosferico con l'utilizzo di licheni epifiti come bioindicatori e bioaccumulatori nel settore veneto dell'altopiano del Cansiglio. Ed. Regione Veneto e Direzione Foreste ed Economia Montana. Pag.1-80.

Dongarrà G., Triscari M., Sabatino G., Ottonello D., Romano S. (1996). Dispersione di elementi in traccia in prossimità di centrali termoelettriche. Acqua e Aria, nov-dic 1996, pag. 873-878.

ENEL, 1997. Centrale di Montalto di Castro. Biomonitoraggio dell'ambiente terrestre ai sensi della convenzione tra Amministrazione provinciale di Viterbo ed ENEL spa. Indagine sul bioaccumulo fogliare. Anno 1996. ENEL spa PIN/SPL/UML-PC Relazione tecnica N°512MC46984.

ENEL 1997. Centrale termoelettrica di Rossano Calabro. Progettazione, Realizzazione e Gestione di una rete di stazioni per il Monitoraggio Biologico Integrato da utilizzarsi per il controllo della qualità dell'ambiente dell'area circostante la Centrale. Gestione del I anno.

ENEL 1997. Centrale termoelettrica di Rossano Calabro. Progettazione, Realizzazione e Gestione di una rete di stazioni per il Monitoraggio Biologico Integrato da utilizzarsi per il controllo della qualità dell'ambiente dell'area circostante la Centrale. Gestione del II anno.

Fernandez J.A., Carballeira A. (2000). Differences in the responses of native and transplanted mosses to atmospheric pollution: a possible role of selenium. *Environmental Pollution* vol. 110:73-78.

Ferretti M., Cenni E., Pisani B., Righini F., Gambicorti D., De Santis P., Bussotti F., (1992). Biomonitoraggio di inquinanti atmosferici: una esperienza integrata nella Toscana costiera. *Acqua e Aria* n° 8, 1992, pag. 747-758.

Fumagalli I. Sormani L. (1997). Realizzazione di una stazione multiparametrica di biomonitoraggio atmosferico. *Relazione ENEL-CRAM 1997-0095*, pag.73.

Herzig R. & Urech M. (1991). Flechten als bioindikatoren – Integriertes biologisches Messsystem der Luftverschmutzung für das Schweizer Mittelland. *Bibl. Lichenol*, 43, 283 pp.

Landolt E. (1977). Ökologische Zeigerwerte zur Schweizer Flora. *Veröff. Geobot. Inst. Rübel, Zürich*, 64: 1-208.

Lazzarin G., Roella V., Guidetti L. (1995) Biomonitoraggio dell'inquinamento atmosferico nella zona circostante il Lago Maggiore (province di Novara e Varese). *Ingegneria ed ambiente*, 4-5: 185-195, 267-276.

Lazzarin G., Dissegna M. (1997). Biomonitoraggio dell'inquinamento atmosferico con l'utilizzo di licheni epifiti come bioindicatori e bioaccumulatori nel settore veneto dell'altopiano del Cansiglio. *Giunta Regionale del Veneto*.

Liebendorfer L., Herzig R., Urech M., Ammann K. (1988). Evaluation und kalibrierung der Schweizer Flechten-Indikatormethode mit wichtigen Luftschadstoffen. *Staub - Reinhaltung der Luft*, 48: 233-238.

Lorenzini G., Panattoni A., Guidi L. (1987). Rilevamento biologico di ozono, fluoruri e metalli pesanti a Firenze, Arezzo e Pisa nell'estate 1986 con l'impiego di piante indicatrici e accumulatrici. In "Qualità dell'aria, Indicatori Biologici Api e Piante". Edit. Associazione Italiana Cultura e Sport, 1987, pag. 63.

Mezger U. (1995). Biomonitoring in Standardized Grass Cultures in Berlin (Germany) and Surrounding Region. *Limnologica* n° 25 (3/4) pag. 353-364.

Monaci F., Moni F., Lanciotti E., Grechi D., Bargagli R. (2000). Biomonitoring of airborne metals in urban environments: new tracers of vehicle emission, in place of lead. *Environmental Pollution*, Vol. n°107, pag.321-327.

Nimis P.L., Bargagli R., Benedet A., Castello M., Ciccarelli A., Gasparo D., Lausi D., Lazzarin G., Olivieri S. e Tretriach M., (1992). I licheni come bioindicatori di inquinamento atmosferico nell'area di Schio-Thiene-Breganze (Vicenza). *Atti Museo Civico Storia Naturale di Verona*, 16:1-154.

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 A., Lazzarin G., Gasparo D., (1996). Biomonitoring of SO₂ and metal pollution with lichens in the Province of Treviso (NE Italy). In: R. Azzoni et al. (ed.): Dalla tossicologia alla ecotossicologia, Pordenone, pag. 9-27.

Nimis P.L. (1990). Air Quality Indicators and Indices: the Use of Plants as Bioindicators for Monitoring Air Pollution. Ispra, J.R.C.: 93-126.

Nimis P.L. (1999). Linee guida per la bioindicazione degli effetti dell'inquinamento tramite la biodiversità dei licheni epifiti. Atti del Workshop: Biomonitoraggio della qualità dell'aria sul territorio nazionale, Serie Atti 2: 267-278.

Nimis P.L., Castello M., (1990). L'uso dei licheni nel biomonitoraggio dell'inquinamento atmosferico. Biol. Amb., 2: 5-25.

Nimis P.L., Ciccarelli A., Lazzarin G., Bargagli R., Gasparo D., Tretiach M. (1991). I licheni come bioindicatori di inquinamento atmosferico nell'area di Schio - Thiene - Breganze (VI). Bollettino del Museo Civico di Storia Naturale di Verona, 16, 1-154.

Nimis P.L., Lazzarin G., Gasparo D. (1991). Lichens as bioindicators of air pollution by SO₂ in the Veneto Region (NE Italy). Studia Geobotanica, 11: 3-76.

Orloci L. (1978). Multivariate analysis in Vegetation Science. 2nd ed. Junk; The Hague, 451 pp.

Palmieri F., Neri R., Cenci R.M. (1996). L'uso di licheni e muschi come bioindicatori per il monitoraggio dell'inquinamento dell'aria. Atti dell'VIII Congresso internazionale "Igiene e Territorio". Ordine Nazionale dei biologi. Isola di Capo Rizzuto (Crotone), ottobre 1995, pag. 251-285.

Paskova M.(1988). The study of the retention of heavy metals by assimilation organs of woody plants. Environmentalica, Vol. I, n° 2, pag.43-57.

Sgarbi B., Grillenzoni S., Sesti D., Medeghini Bonatti P. (1997). L'attuazione del progetto pilota europeo di monitoraggio nel territorio della città di Modena: prima valutazione dei risultati tecnico-scientifici ed educativi. In " Ferretti M., Pellegrini M. (a cura di), 1998. Vegetali come bioindicatori di inquinamento atmosferico in città italiane: Risultati, Problemi e Prospettive. Pubblicato congiuntamente da Comune di Bologna, META spa Modena e Provincia di Firenze: pp.111."

Valerio F., Brescianini C., Lastraioli S., Coccia S. (1989). Metals in leaves as indicators of atmospheric pollution in urban areas. Intern. J. Environ. Anal. Chem., Vol. n°37, pag. 245-251.

Walter H., Lieth H. (1960). Klimadiagramm - Weltatlas. Fischer Verlag, Jena.

Wildi O., Orloci L: (1984). Management and multivariate analysis of vegetation data. Swiss Federal Institute of Foresty Research, Report 215. Birmensdorf.

Wirth V. (1980). Flechtenflora. Ulmer. Stuttgart, 552 pp.

APPENDICE 1. CARTOGRAFIA TEMATICA.

APPENDICE 2. NORMATIVE DI RIFERIMENTO

METODOLOGIA PER LA BIOINDICAZIONE DELLA QUALITA' DELL'ARIA TRAMITE LICHENI EPIFITI BASATA SULLA MISURA DELLA BIODIVERSITA'

Pier Luigi Nimis

Dipartimento di Biologia, Università di Trieste, Via A. Giorgieri 10, 34127 Trieste

1. GENERALITÀ

Il metodo qui proposto si basa su una misura della biodiversità lichenica su tronchi d'albero, definita come la somma delle frequenze delle specie presenti entro un reticolo di dieci maglie di area costante. Esso deriva da quello sviluppato da Herzig & Urech (1991) per il territorio svizzero. La differenza principale consiste nelle dimensioni delle maglie del reticolo, che nel metodo svizzero variano con il diametro del tronco. Un campionamento su aree costanti trasforma il terminologicamente ambiguo "Indice di Purezza Atmosferica" (Index of Air Purity, I.A.P.) in una semplice misura di biodiversità (v. Badin & Nimis 1996; Nimis 1999). Un metodo simile è quello proposto da Wirth (1995), in cui si adotta un reticolo a maglie quadrate di 10 cm. Queste misure di biodiversità dipendono dalle due principali reazioni delle comunità licheniche all'inquinamento da gas fitotossici, in primo luogo SO₂ ed NOx (Nimis & al. 1990):

- a) diminuzione nel numero di specie,
- b) diminuzione della loro copertura/frequenza.

Questa metodica, proposta da Nimis et al. (1989) è stata ampiamente adottata in Italia, sia su aree ristrette che a scala regionale, come nel caso dell'intera Regione del Veneto, che è stata soggetta a monitoraggio due volte nell'arco di cinque anni (Nimis & al. 1991, Morandi 1998). I dati hanno dimostrato un'alta predittività rispetto a misure strumentali di inquinamento e a dati epidemiologici (Cislaghi et al. 1996; Cislaghi & Nimis, 1997). Essendo i licheni molto sensibili a sostanze gassose prodotte da combustioni generiche, i patterns geografici di biodiversità lichenica riflettono spesso quelli di molte altre sostanze gassose, o sotto forma di particolato molto fine, emesse assieme alle prime (Cislaghi & Nimis, 1997). Si utilizzano licheni epifiti, in quanto le scorze d'albero sono geneticamente omogenee, il che riduce la variabilità di parametri ecologici indipendenti dall'inquinamento (p. es. tenore in basi, capacità idrica ecc.), che potrebbero influenzare i valori di biodiversità.

I limiti principali di questa metodica sono i seguenti:

- a) non è applicabile in aree con scarsità di alberi adatti al campionamento,
- b) non permette di discriminare gli effetti dell'inquinamento in aree molto inquinate con assoluta assenza di licheni (deserto lichenico),
- c) non è ancora applicabile in alcune parti d' Italia (fascia Mediterranea arida), a causa della carenza di studi di calibrazione,

- d) non permette sempre di stabilire una relazione univoca e quantitativa tra biodiversità lichenica e concentrazioni di specifici inquinanti, a causa degli effetti sinergici di più inquinanti sui licheni,
- e) non permette di rilevare immediatamente fenomeni acuti di inquinamento, in quanto la reazione dei licheni richiede un certo tempo per essere apprezzabile.

I principali vantaggi sono:

- a) possibilità di ottenere rapidamente, a bassi costi, e con un'alta densità di campionamento, mappe degli effetti biologici di gas fitotossici a diverse scale territoriali,
- b) possibilità di individuare aree con potenziale superamento dei limiti-soglia per alcuni importanti inquinanti primari (soprattutto SO₂, e/o NO_x), per una localizzazione ottimale degli strumenti di misura dell'inquinamento,
- c) possibilità di stimare l'effetto sinergico di inquinanti di rilevanza biologica, anche per la salute umana,
- d) possibilità di individuare patterns di trasporto a lunga distanza e deposizione di inquinanti emessi in forma gassosa, o di particolato fine, assieme a SO₂, e/o NO₂, e di validare eventuali modelli diffusionali,
- e) possibilità di valutare, su lunghi periodi di tempo, l'efficacia di misure volte alla riduzione nelle emissioni di determinati inquinanti.

I dati di biodiversità possono venire interpretati in termini di deviazione da situazioni "naturali" sulla base di diverse scale di interpretazione, valide per diverse regioni bioclimatiche del Paese.

2. STRATEGIE DI CAMPIONAMENTO

2.1 – Obiettivi, scale territoriali e strategie di campionamento sono interrelati. Non è quindi possibile specificare rigidamente una strategia di campionamento unica.

Per un adeguato trattamento statistico dei dati, e per facilitare il confronto tra studi diversi, è consigliabile effettuare - ove possibile - un campionamento sistematico, basato su una suddivisione del territorio in Unità Geografiche Operazionali (OGUs), preferibilmente di forma regolare (quadranti).

2.2 - Sono preferibili griglie di campionamento già utilizzate a scala nazionale e/o internazionale. Di seguito (punti 2.3-2.7) si presenta un esempio, non vincolante, avente come base di riferimento il sistema di campionamento utilizzato per l'Inventario Nazionale Forestale (INF). Esso è costituito da una rete di punti con un maglia di 3x3 km. Di questi, un sottocampione selezionato secondo una maglia di 15x18 km afferisce alla rete europea EU-UN/ECE per il rilevamento dei danni alle foreste causati dall'inquinamento atmosferico sotto gli auspici del "European Union Scheme on the protection of forests against atmospheric pollution" - e "CLRTAP - Convention on Long-Range Transboundary Air Pollution". La rete di base di 3x3 km consente quindi la selezione di OGUs di forma ed area diversa, sia regolari (3x3, 6x6 km, ecc.), che allungati nel senso della latitudine (3x6, 3x9 km, ecc.), o della longitudine (6x3, 9x3 km, ecc.).

- 2.3 - Per indagini a scala territoriale ampia (generalmente provinciale o regionale) si consigliano OGUs di 9x9 km, o di 3x3 km. Le stazioni (unità) di campionamento, individuate all'intersezione dei punti di tali reticoli, hanno un'area prefissata di 1 km² definita da un quadrato di 1 km centrato sull'intersezione di cui sopra, che rappresenta le coordinate della stazione.
- 2.4 - Il primo albero selezionato per il campionamento sarà quello (con caratteristiche adeguate, v. oltre), più vicino alle coordinate della stazione; gli altri saranno i più vicini all'ultimo albero campionato.
- 2.5 - Se all'interno della stazione non ci sono sufficienti alberi idonei, la ricerca, sempre su superfici di 1 km², andrà effettuata all'intersezione distante 3 km da quella prefissata per i quadranti di 9 km di lato, o di 1 km per i quadranti di 3 km di lato, iniziando da quella posta a Nord. Se anche questa non fosse idonea, si passa all'intersezione posta Est, e così via in senso orario (N-E-S-O). La prima stazione che soddisfa le condizioni richieste diventa la nuova stazione, con nuove coordinate.
- 2.6 - Se non è possibile effettuare il campionamento, la stazione verrà trattata come dato mancante.
- 2.7 - Per indagini a scala territoriale più ristretta (aree comunali, urbane, etc) vanno utilizzati OGUs di 1x1 km, 500x500 m o 250x250 m. In questi casi le coordinate della stazione corrispondono al centro del quadrante, e la ricerca degli alberi va effettuata all'interno dell'intera superficie degli OGUs, iniziando dal centro.
- 2.8 - E' possibile utilizzare OGUs di dimensioni diverse quando gli obiettivi richiedano diversi gradi di dettaglio; si consiglia una più alta densità di campionamento in aree geomorfologicamente complesse.
- 2.9 - Per obiettivi particolari, o per situazioni con scarsità di alberi idonei, si possono adottare altri tipi di campionamento (lungo transetti per studi di gradiente, campionamento preferenziale, etc.). In particolare, un campionamento preferenziale può essere adeguato:
- a) quando l'obiettivo si limita alla descrizione della situazione in un singolo punto,
 - b) quando l'obiettivo richiede un'alta densità di campionamento in situazioni con scarsità di alberi adatti (il che richiede una ricerca esaustiva degli alberi su tutta la superficie degli OGUs),
 - c) quando l'obiettivo è la comparazione di una serie di siti a rischio già precedentemente individuati,
 - d) quando l'obiettivo è il ri-campionamento di un'area originariamente campionata in modo preferenziale, per evidenziare variazioni temporali.
- In questi casi, tuttavia, l'analisi statistica dei dati ed il confronto con altri studi possono divenire problematici.
- 2.10 In casi specifici può essere consigliata l'adozione di:

- a) un campionamento sistematico in una prima fase,
- b) l'elaborazione dei dati relativi a questo campionamento,
- c) un ulteriore campionamento su scala più ridotta, nelle aree con la maggiore variazione geografica dei valori di biodiversità.

3. SCELTA DEI FOROFITI

3.1 - La scelta dei forofiti (specie di albero-substrato) va effettuata dopo un'esplorazione preliminare dell'area di studio, per appurare la frequenza/distribuzione di alberi idonei.

3.2 - Le specie di albero si ripartiscono in tre gruppi, distinti in primo luogo dal pH della scorza, ma anche da altri parametri (ritenzione idrica, durezza, tipo di scorza, etc.), come segue:

Gruppo 1) pH neutro-basico: *Acer platanoides*, *Ceratonia siliqua*, *Ficus carica*, *Fraxinus excelsior*, *Fraxinus ornus*, *Juglans* spp., *Populus x canadensis*, *Sambucus nigra*, *Ulmus* spp., ecc.

Gruppo 2) pH subacido: *Acer pseudoplatanus*, *Fagus sylvatica*, *Olea europaea*, *Quercus cerris*, *Quercus pubescens*, *Quercus ilex*, *Quercus petraea*, *Tilia cordata*, *Tilia platyphyllos*, ecc.

Gruppo 3) pH acido: *Betula* spp., tutte le conifere.

A fini di monitoraggio possono essere utilizzate soltanto specie dei gruppi 1-2, escludendo alberi con scorza facilmente sfogliabile (es.: *Aesculus*, *Platanus*); si sconsiglia l'uso di *Sambucus* e *Robinia pseudacacia*, con elevata capacità idrica della scorza, e di specie di *Celtis* e *Populus alba*, che mantengono a lungo una scorza liscia scarsamente colonizzabile da licheni; l'utilizzo di *Fagus* è permesso soltanto nella fascia montana, e al di fuori di centri urbani. Studi basati su alberi di gruppi diversi non sono direttamente comparabili.

3.3 - Preferibilmente, va utilizzata una sola specie d'albero. Quando questo non sia possibile, si può ricorrere ad altre specie nell'ambito dello stesso gruppo. E' preferibile utilizzare alberi del gruppo 2), ed in particolare *Tilia*. In via eccezionale è possibile utilizzare specie di gruppi diversi, ma solo se si riesce ad individuare un congruo numero di stazioni con tutti i forofiti, per stabilire eventuali trasformazioni dei dati tramite adeguate giustificazioni statistiche.

3.4 - Gli alberi devono avere le seguenti caratteristiche:

- a) inclinazione del tronco non superiore ai 10 gradi, per evitare effetti dovuti all'eccessiva eutrofizzazione di superfici molto inclinate,
- b) circonferenza minima di 70 cm, per evitare situazioni con flora lichenica pioniera,
- c) assenza di fenomeni evidenti di disturbo (verniciature, gravi malattie della pianta, etc.).

- 3.5 – Quando all'interno della stazione sono presenti più alberi adatti (parchi, viali etc.), vanno sottoposti a rilevamento quelli che presentano il maggior numero di specie di licheni con maggiore copertura.
- 3.6 - Quando non espressamente richiesto dagli obiettivi dell'indagine, sono da evitare alberi presso strade ad alto traffico, e specialmente incroci ove i veicoli stazionano con il motore acceso (p. es. presso semafori); vanno anche esclusi alberi in condizioni anormali di luminosità (p.es. tronchi fortemente ombreggiati da muri, altri alberi etc.), ed alberi trattati con anticrittogamici
- 3.7 - Le aree forestali sono campionabili, escludendo però alberi in vegetazione boschiva chiusa, e scegliendo quelli siti in radure, margini di formazioni forestali, e margini di strade all'interno delle stesse.

4. RILEVAMENTO

- 4.1 – Il reticolo di rilevamento è di 30 x 50 cm, suddiviso in 10 unità minori di 15 x 10 cm.
- 4.2 - Il reticolo va posizionato verticalmente ad un'altezza di 100 cm (base del reticolo) dal suolo, con il centro nella parte del tronco ove massima è la densità lichenica, indipendentemente dall'esposizione; per fissare il reticolo al tronco vanno utilizzate delle cinghie elastiche, evitando l'uso di chiodi che potrebbero danneggiare l'albero.
- 4.3 - In aree particolarmente aride, e specialmente nei centri urbani, la copertura lichenica è spesso ristretta alla base degli alberi (maggiore umidità dovuta all'evaporazione dal suolo). In questi casi il rilevamento è permesso ad altezze sul tronco minori di 100 cm. Questi dati, tuttavia, non possono venire elaborati assieme a quelli previsti al punto precedente, ma vanno utilizzati separatamente, nelle forme ritenute più convenienti, per definire ulteriori zonazioni dell'area di studio.
- 4.4 - Nel posizionare il reticolo vanno evitate, anche se con forte copertura lichenica:
- a) parti del tronco danneggiate o decorticate,
 - b) parti con presenza di evidenti nodosità,
 - c) parti corrispondenti alle fasce di scolo con periodico scorrimento di acqua piovana,
 - d) parti con copertura di briofite superiore al 25% (eventuali licheni muscicoli vanno comunque considerati nel calcolo della biodiversità).
- 4.5 – Per permettere una ripetizione dello studio, nella scheda stazione vanno riportate, per ogni albero:
- a) esatta localizzazione dell'albero, possibilmente utilizzando un sistema satellitare, o tramite adeguato riporto cartografico eventualmente corredato da note e disegni schematici,

- b) esposizione esatta (in gradi) del centro del reticolo,
 - c) altezza dal suolo della base del reticolo
 - d) circonferenza del tronco a metà reticolo.
- 4.6 - Vanno annotate tutte le specie licheniche (inclusi i licheni crostosi sterili) presenti all'interno del reticolo e la loro frequenza, calcolata come numero di unità in cui ogni specie è presente (i valori di frequenza di ciascuna specie variano quindi tra 0 e 10); se lo stesso individuo di una data specie è presente in più di un'unità, la sua frequenza è pari al numero di unità del reticolo in cui è presente. Per ogni specie vanno inoltre annotati eventuali segni di evidente danneggiamento dei talli (decolorazione, necrosi, etc.).
- 4.7 – Vanno evitati l'asporto ed il danneggiamento dei licheni entro l'area del reticolo, per permettere un'eventuale ripetizione dello studio. Se l'esatta identificazione di una specie richiede analisi microscopiche in laboratorio, si consiglia di asportare un piccolo campione, quando presente, al di fuori del reticolo. Va comunque evitato l'asporto di specie incluse nella Lista Rossa dei licheni d' Italia (Nimis 1992).
- 4.8 - Quando l'identificazione di certi talli lichenici sia problematica in campo e/o in laboratorio, si consiglia di includere anche questi nel calcolo della biodiversità lichenica come "Sp. nr. x", previo accertamento che non si tratti di forme danneggiate o poco sviluppate di specie già presenti nel reticolo.
- 4.9 - Per ogni stazione si consiglia di effettuare i rilievi su almeno 5 alberi diversi, e comunque su non meno di 3 studi condotti su aree molto ristrette (es.: OGU di 250 x 250 m).

5. ELABORAZIONE DATI

- 5.1 - Per ogni albero va calcolata la somma delle frequenze delle singole specie, ottenendo il valore di Biodiversità Lichenica (BLr) del singolo rilievo.
- 5.2 - La Biodiversità Lichenica di una stazione (BLs) è la media aritmetica delle BLr. Per ogni valore di BLs vanno calcolati anche la deviazione standard e l' intervallo di confidenza (v. Wirth 1995).
- 5.3 - Si consiglia di sottoporre le matrici delle specie e dei rilievi e/o delle specie e delle stazioni ad analisi multivariata (classificazione ed ordinamento), per individuare le principali componenti vegetazionali, i principali gradienti di variazione floristico-ecologica, e la eventuale influenza del forofita sulla vegetazione lichenica e sulla BL. Sono preferibili dati binari per la matrice di specie e rilievi, dati quantitativi per quella delle specie e stazioni. Non vengono specificati gli algoritmi da utilizzare in quanto la scelta dipende dalla struttura dei dati.
- 5.4 - Si consigliano almeno due elaborazioni cartografiche:

- a) Carte relative alla distribuzione delle specie più frequenti, basate sui valori medi di frequenza di ciascuna specie in ogni singola stazione,
- b) Carte della Biodiversità Lichenica delle stazioni (BLs).

5.5 - Le elaborazioni cartografiche vanno preferibilmente effettuate con programmi di cartografia computerizzata in aree più o meno pianeggianti. La scelta tra diversi programmi ed algoritmi è a discrezione dell'operatore, che comunque dovrà considerare attentamente nella scelta:

- a) la densità dei punti di rilevamento,
- b) le caratteristiche geomorfologiche dell'area di studio.

L'uso di alcuni di questi programmi, e soprattutto di quelli che non permettono un'analisi di tipo geostatistico dei dati, non è consigliabile in aree a geomorfologia complessa. Ad esempio, in un'area montagnosa con pochi punti di campionamento in valli separate da alte montagne, l'utilizzo di questi algoritmi è sconsigliabile, ed è preferibile limitare la visualizzazione del dato (v. oltre) a singolo punto stazione.

6. INTERPRETAZIONE E PRESENTAZIONE DEI RISULTATI

6.1 - Nella valutazione dei valori di BL a fini di biomonitoraggio, si propone la seguente scala, ricavata da numerosi studi precedenti svolti in Italia, divisa in sette classi che esprimono il grado di deviazione da condizioni "naturali" (non inquinate):

- 1) naturalità molto alta: valori di BLs maggiori di 50.
- 2) naturalità alta: valori compresi tra 41 e 50.
- 3) naturalità media: valori compresi tra 31 e 40.
- 4) naturalità bassa/alterazione bassa: valori compresi tra 21 e 30.
- 5) alterazione media: valori compresi tra 11 e 20.
- 6) alterazione alta: valori compresi tra 1 e 10.
- 7) alterazione molto alta: BLs pari a 0 (deserto lichenico) .

Questa scala è valida per le aree site nella fascia submediterranea (vegetazione potenziale: boschi con querce decidue). Scale relative alla fascia mediterranea, a quella montana (vegetazione potenziale: boschi di faggio), o a eventuali ulteriori suddivisioni fitoclimatiche del Paese verranno introdotte non appena sufficientemente calibrate sulla base dei progressi della ricerca.

6.2 - La presentazione cartografica dei risultati ha due scopi principali:

- 1) fornire una suddivisione del territorio in aree con biodiversità lichenica diversa, ove le differenze tra fasce devono essere statisticamente significative;
- 2) visualizzare la struttura dei dati, evidenziando eventuali patterns geografici.

Per il primo scopo, il più rilevante a fini applicativi, non è sempre possibile suddividere il territorio in fasce corrispondenti esattamente alle classi riportate al punto precedente. L'ampiezza delle fasce dipende infatti dalla variazione della BLs nella specifica area di studio, dal numero di alberi esaminati per ogni stazione. Per fornire un prodotto affidabile, l'ampiezza delle fasce deve essere tale che fasce non contigue siano statisticamente diverse. Un esempio di

definizione corretta dell' ampiezza delle fasce, proposto da Wirth (1995), viene riportato nel punto seguente.

- 6.3 - L'ampiezza delle fasce va determinata sulla base della deviazione standard media di tutte le stazioni, e si ricava dalla seguente formula: l'ampiezza delle fasce tp si ricava dalla seguente formula:

$$t_p \frac{S_p}{\sqrt{n_p}}$$

dove:

S_p è la deviazione standard media di tutte le stazioni

n_p è il numero medio di rilievi per stazione

t_p è il valore critico della distribuzione di Student per $np-1$ gradi di libertà

Una carta che suddivida il territorio in fasce la cui ampiezza è stata determinata con questa procedura va sempre allegata ai risultati.

- 6.4 - La visualizzazione della struttura dei dati e l'evidenziamento di pattern più fini può prescindere dai limiti imposti al punto precedente; è quindi possibile allegare anche carte diverse (p.es. carte in cui le fasce corrispondono alle classi di cui al punto 6.1.).

- 6.5 - Per il riporto cartografico, ad ogni classe di naturalità/alterazione viene associato un colore, come segue:

- 1) blu
- 2) verde scuro
- 3) verde chiaro
- 4) giallo
- 5) arancione
- 6) rosso
- 7) cremisi

- 6.6 - Quando l' ampiezza delle fasce è minore degli intervalli delle classi, i colori rimangono gli stessi, e le suddivisioni più fini si ottengono utilizzando un tratteggio monocromatico di densità diversa. Quando invece l'ampiezza delle fasce è maggiore degli intervalli delle classi è necessario adattare le fasce alle classi nel modo più appropriato, utilizzando un tratteggio policromatico con i colori delle classi incluse in una data fascia, ed associando le espressioni verbali relative a dette classi. Di seguito si fornisce un esempio del secondo caso, con fasce di ampiezza 20 ed ampiezza 15, relativo ai colori:

BL	CLASSI QUAL. ARIA	FASCE (intervallo di 20)	FASCE (intervallo di 15)
>50	1 blu	1 blu-verde scuro	5 blu-verde scuro
45-50	2 verde scuro	1 “	5 “
41-45	2 verde scuro	1 “	4 verde scuro-verde chiaro
36-40	2 verde chiaro	2 verde chiaro-giallo	4 “
31-35	3 verde chiaro	2 “	4 “
26-30	3 giallo	2 “	3 giallo-arancione
21-25	4 giallo	2 “	3 “
16-20	4 arancione	3 arancione-rosso	3 “
11-15	5 arancione	3 “	2 rosso-arancione
6-10	6 rosso	3 “	2 “
1-5	6 rosso	3 “	2 “
0	7 cremisi	4 cremisi	1 cremisi

Nella terza colonna, il tratteggio bicromatico relativo alla fascia 5 avrà spessore uguale per i due colori, mentre per la fascia 4 il tratto verde chiaro avrà spessore doppio di quello verde scuro, e così via.

L' esempio successivo è analogo, e si riferisce alle espressioni verbali che descrivono le fasce:

BL	CLASSI	FASCE (intervallo di 20)	FASCE (intervallo di 15)
>50	1 nat. molto alta	1 nat. da alta a molto alta	5 nat. da alta a molto alta
46-50	2 nat. alta	1 “	5 “
41-45	2 nat. alta	1 “	4 nat. da media ad alta
36-40	2 nat, alta	2 nat. da bassa ad alta	4 “
31-35	3 nat. media	2 “	4 “
26-30	3 nat. media	2 “	3 nat. da bassa a media
21-25	4 nat./alter. bassa	2 “	3 “
16-20	4 nat./alter. bassa	3 alter. da bassa ad alta	3 “
11-15	5 alter. media	3 “	2 alter. da media ad alta
6-10	6 alter. alta	3 “	2 “
1-5	6 alter. alta	3 “	2 “
0	7 alter. molto alta	4 alter. molto alta	1 alter. molto alta

6.7 - Oltre ai riporti cartografici, in sede di presentazione dei risultati vanno fornite anche le seguenti informazioni:

- dimensione degli OGU (quando il campionamento è sistematico),
- coordinate di ciascuna stazione (meglio se Gauss-Boaga),
- numero di alberi utilizzati in ciascuna stazione,
- numero medio di alberi utilizzati per stazione,
- per ciascun albero: specie di albero e valore di BLr,
- valori di BLs per ciascuna stazione, deviazione standard e limiti di confidenza,
- ampiezza delle fasce utilizzate per la carta di cui al punto 6.3.

E' inoltre consigliabile presentare anche la matrice delle specie licheniche e delle stazioni, con i valori medi di frequenza di ogni specie in ogni stazione.

6.8 - Gli operatori saranno tenuti ad adeguarsi alle procedure per il controllo della qualità dei dati che verranno specificate dall' ANPA.

Riferimenti bibliografici

- Badin G. & P.L. Nimis 1996 - Biodiversity of epiphytic lichens and air quality in the province of Gorizia (NE Italy). - *Studia Geobotanica*, 15: 73-89.
- Cislaghi C. & P.L. Nimis 1997 – Lichens, air pollution and lung cancer. – *Nature*, 387: 463-464.
- Herzig R. & M. Urech 1991 - Flechten als Bioindikatoren - Integriertes biologisches Messsystem der Luftverschmutzung für das Schweizer Mittelland. - *Bibl. Lichenol.*, 43, 283 pp.
- 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.
- Nimis P.L. 1992 - Lista rossa dei Licheni d' Italia. - In: *Libro rosso delle Piante d' Italia*. WWF. Roma. pp. 501-556.
- Nimis P.L., Castello M. & M. Perotti 1990 – Lichens as biomonitors of sulphur dioxide pollution in La Spezia (Northern Italy). – *Lichenologist*, 22: 333-344.
- Nimis P.L., Lazzarin D and A. & D. Gasparo 1991 – Lichens as bioindicators of air pollution by SO₂ in the Veneto Region (NE Italy). *Studia Geobot.*, 11: 3-76.
- Nimis P.L., A. Ciccarelli, G. Lazzarin, R. Bargagli, A. Benedet, M. Castello, D. Gasparo, D. Lausi, S. Olivieri & M. Tretiach 1989 - I licheni come bioindicatori di inquinamento atmosferico nell' area di Schio-Thiene-Breganze (VI). - *Atti Mus. Civ. St. Nat. Verona*, 16: 1-154.
- Wirth V. 1995 - Ermittlung und Beurteilung phytotoxischer Wirkungen von Immissionen mit Flechten. Flechtenkartierung zur Ermittlung des Luftgütwertes (LGW). - *VDI-Richtlinien 3799 Blatt 1*.

METODOLOGIA PER L' UTILIZZO DI LICHENI EPIFITI COME BIOACCUMULATORI DI METALLI IN TRACCIA

Roberto Bargagli

*Dipartimento di Biologia Ambientale, Università di Siena, Via delle Cerchia 3, * Siena*

Pier Luigi Nimis

Dipartimento di Biologia, Università di Trieste, Via A. Giorgieri 10, 34127 Trieste

1. GENERALITÀ

I licheni, ottimi accumulatori di metalli in traccia, sono ampiamente utilizzati per il biomonitoraggio dei patterns di deposizione atmosferica di metalli in traccia. La metodica qui illustrata deriva da una sintesi di quelle adottate nei numerosi studi svolti in Italia e all' estero negli ultimi anni (p.es. Bargagli 1988, 1995, 1998; Nimis & al. 1993), sia su aree ristrette che a scala regionale, come nel caso dell' intera Regione del Veneto (Morandi 1998). Si utilizzano licheni epifiti, in quanto le scorze d'albero, contrariamente ai substrati litici, assicurano substrati geneticamente omogenei per composizione chimica.

I limiti principali della metodica sono i seguenti:

- a) non è applicabile in aree con generale scarsità di alberi,
- b) non è applicabile in aree molto inquinate da gas fitotossici con scarsità di licheni foliosi,
- c) non permette di stabilire una relazione univoca tra concentrazioni di metalli nei licheni e deposizioni di metalli/m², (principalmente a causa della assoluta scarsità di misure strumentali).

I principali vantaggi sono:

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

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

2. STRATEGIE DI CAMPIONAMENTO

- 2.1 - Obiettivi, scale territoriali e strategie di campionamento sono interrelati. Non ha quindi senso specificare rigidamente una strategia di campionamento unica. La scala territoriale può essere di tipo locale-puntiforme, o interessare aree vaste. L'inquinamento da metalli può avvenire sotto forma di particellato più o meno pesante, e quindi con ricadute su aree più o meno ristrette rispetto alla fonte, per cui un campionamento su un'area vasta con scarsa densità di punti-misura può rilevarsi inadeguato. Nella delimitazione dell'area di studio e nella scelta della densità di campionamento vanno considerati – ove possibile – i tassi di dispersione di specifici metalli a partire da presumibili fonti.
- 2.2 - Per consentire un adeguato trattamento statistico dei dati, e per facilitare il confronto tra studi diversi, è consigliabile effettuare - ove possibile - un campionamento sistematico, basato su una suddivisione del territorio in Unità Geografiche Operazionali (OGUs), preferibilmente di forma regolare (quadranti).
- 2.3 - Sono preferibili griglie di campionamento già utilizzate a scala nazionale e/o internazionale. Di seguito (punti 2.4-2.9) si presenta un esempio, non vincolante, avente come base di riferimento il sistema di campionamento utilizzato per l'Inventario Nazionale Forestale (INF). Esso è costituito da una rete di punti con un maglia di 3x3 km. Di questi, un sottocampione selezionato secondo una maglia di 15x18 km afferisce alla rete europea EU-UN/ECE per il rilevamento dei danni alle foreste causati dall'inquinamento atmosferico sotto gli auspici del "European Union Scheme on the protection of forests against atmospheric pollution" - e "CLRTAP - Convention on Long-Range Transboundary Air Pollution". La rete di base di 3x3 km consente diverse densità di campionamento, sia regolari (3x3, 6x6 km, ecc.), che a maggiore densità nel senso della latitudine (3x6, 3x9 km, ecc.), o della longitudine (6x3, 9x3 km, ecc.), a seconda delle esigenze.
- 2.4 - Per indagini a scala territoriale ampia (provinciale o regionale) si consigliano reticoli di 9x9 km, o di 3x3 km. Le stazioni (unità) di campionamento, vanno individuate all'intersezione dei punti di tali reticoli ed avranno un'area prefissata di 1 km² definita da un quadrato di 1 km centrato sull'intersezione di cui sopra, che rappresenta le coordinate della stazione.
- 2.5 - Il primo albero selezionato per il campionamento sarà quello (con caratteristiche adeguate v. oltre) più vicino alle coordinate della stazione; gli altri saranno quelli più vicini all'ultimo albero campionato.
- 2.6 - Se all'interno della stazione non ci sono alberi idonei in quantità sufficiente, la ricerca, sempre su superfici di 1 km², andrà effettuata all'intersezione distante 3 km da quella prefissata per i quadranti di 9 km di lato, o di 1 km per i quadranti di 3 km di lato, iniziando da quella posta a Nord. Se anche questa non fosse idonea, si passa all'intersezione posta Est, e così via in senso orario (N-E-S-O). La prima

stazione che soddisfa le condizioni richieste diventa la nuova stazione, con nuove coordinate.

- 2.7 - Se non è possibile effettuare il campionamento, la stazione verrà trattata come dato mancante.
- 2.8 - Per indagini a scala territoriale più ristretta (aree comunali, urbane, etc) vanno utilizzati i grigliati di 1x1 km, 500x500 m o 250x250 m. In questi casi le coordinate della stazione corrispondono al centro del quadrante, e la ricerca degli alberi va effettuata all'interno dei quadranti stessi, a partire dal centro.
- 2.9 - E' possibile utilizzare grigliati di dimensioni diverse quando gli obiettivi richiedano diversi gradi di dettaglio; si consiglia una più alta densità di campionamento in aree geomorfologicamente complesse.
- 2.10 – In alcuni casi è preferibile un campionamento lungo transetti a distanze crescenti rispetto alla fonte. Nei seguenti casi può essere adeguato anche un campionamento preferenziale:
- a) quando l'obiettivo si limita alla descrizione della situazione in un singolo punto,
 - b) quando l'obiettivo è la comparazione di una serie di siti a rischio già precedentemente individuati sulla base di altre informazioni,
 - c) quando l'obiettivo è il ri-campionamento di un'area originariamente campionata in modo preferenziale, per evidenziare variazioni temporali.
- 2.11 - In casi specifici può essere consigliata l'adozione di:
- a) un campionamento sistematico in una prima fase,
 - b) l'elaborazione dei dati relativi a questo campionamento,
 - c) un ulteriore campionamento su scala più ridotta, nelle aree con la maggiore variazione geografica nelle concentrazioni di determinati metalli.

3. CAMPIONAMENTO

- 3.1 - Il campionamento si può effettuare soltanto su licheni epifiti fogliosi a lobi relativamente larghi, e cioè sia su specie di *Parmelia s.lat.* che su *Xanthoria parietina*. Vanno esclusi licheni di tipo crostoso o fruticoso.
- 3.2 – E' consigliabile utilizzare una sola specie di lichene. Altrimenti è preferibile campionare il maggior numero possibile di specie, e sottoporre a misura un miscuglio derivante da tutti i talli.
- 3.3 - Il campionamento va effettuato su superfici che soddisfano le seguenti condizioni:
- a) alberi con tronco la cui inclinazione non superi i 10°,
 - b) alberi con assenza di segni evidenti di disturbo (verniciature, chiodi o puntine piantati sul tronco, ecc.),

- c) superfici non fortemente concave, e non interessate a periodico scolo d'acqua piovana,
- d) superfici non decorticate,
- e) superfici libere da briofite.

Se la stazione fa parte di un'indagine di bioindicazione tramite licheni, occorre evitare di campionare su alberi utilizzati in tale indagine.

3.4 – E' consigliabile localizzare alcune stazioni in aree con il minore impatto antropico e con presumibili bassi livelli di inquinamento, per ottenere dei valori minimi di riferimento. Se il campionamento adottato non prevede stazioni del genere, queste vanno utilizzate soltanto a scopo di confronto; se non reperibili nell'area di studio, possono venir localizzate in aree adiacenti con simili condizioni climatiche e soprattutto geologico-pedologiche.

3.5 - E' consigliabile campionare i talli tutt'attorno al tronco; nel caso però di alberi in prossimità di strade o altre fonti di disturbo, vanno campionati preferenzialmente talli sulle parti dei tronchi opposte ad esse, a meno che l'obiettivo non sia quello di monitorare gli effetti delle emissioni dovute al traffico veicolare..

3.6 - Quando l'obiettivo è il monitoraggio di deposizioni aerodiffuse, i talli devono essere campionati al di sopra dei 100 cm dal suolo, per evitare contaminazioni terrigene, salvo casi in cui il materiale non sia sufficiente, in cui è permesso arrivare ad un'altezza minima di 70 cm. Se invece l'obiettivo è valutare la contaminazione terrigena (p.es. nel caso di emissioni da discariche a cielo aperto) è invece preferibile campionare i talli alla base degli alberi. In uno stesso studio i licheni vanno comunque campionati ad altezze simili.

3.7 - I talli vanno prelevati con un temperino in acciaio inossidabile ed il materiale va inserito in una busta di carta da filtro, preventivamente analizzata per verificare l'assenza di contaminazione.

3.8 –Vanno campionate soltanto le parti periferiche dei talli, cioè quelle più recenti, corrispondenti a:

- a) quelle con colorazione più chiara della pagina inferiore dei lobi in *Xanthoria* (ca. 1.5-2 mm dal margine esterno del tallo),
- b) parte marginale, più chiara o con rizine assenti o più brevi, in *Parmelia* spp. vv. (ca. 2-4 mm dal margine esterno del tallo),

cioè le parti più recenti. Se possibile, questa operazione va effettuata in campo in maniera approssimata (per ridurre al minimo l'impatto sulla biodiversità lichenica); altrimenti il tallo lichenico viene raccolto in toto, ed i prelievi vengono effettuati in laboratorio.

3.9 - Per ottenere un dato più significativo, il campione deve provenire da almeno sei talli raccolti su non meno di tre alberi diversi.

3.10- Il materiale deve consentire, dopo la pulitura (v. oltre), di ottenere un campione, da sottoporre ad analisi spettrofotometrica, di peso non inferiore a 200 mg.

- 3.11- Il campionamento va effettuato in condizioni meteorologiche relativamente uniformi, e a più di una settimana da giorni con precipitazioni particolarmente intense.
- 3.12 – La scheda raccolta dati, oltre al numero, localizzazione, descrizione della stazione, e data del campionamento, include, per ciascun tallo campionato:
- a) specie di albero e specie di lichene,
 - b) circonferenza del tronco misurata nel punto di raccolta del tallo,
 - c) altezza dal suolo ed esposizione del tallo (per talli di forma irregolare dare una misura media),
 - d) eventuale presenza di danneggiamenti (S: scolorimento del tallo, D: danni meccanici, N: necrosi del tallo). L'intensità del danneggiamento va valutata con la seguente scala: 1 = debole, 2 = medio, 3 = forte.

4. PREPARAZIONE DEL MATERIALE

- 4.1 - In laboratorio, i talli vanno ripuliti al microscopio binoculare per eliminare materiali estranei (max 7 giorni dopo la raccolta); va prestata la massima attenzione per evitare ogni tipo di contaminazione da metalli in traccia.
- 4.2 – Anche quando siano state campionate soltanto le parti periferiche dei talli, è comunque necessario effettuare in laboratorio una accurata selezione di tutti i frammenti sotto il binoculare, curando che le distanze dal margine dei talli seguano le norme di cui al punto 3.8.
- 4.3 - Il campione da sottoporre ad analisi deve consistere in un miscuglio di materiale proveniente da tutti i talli campionati. Il materiale ripulito va essiccato a temperatura ambiente (H_2O residua < 3%), in quanto l'essiccamento in stufa determina la parziale volatilizzazione di alcuni metalli, quali il mercurio, con bassa tensione di vapore; alternativamente, si può utilizzare un essiccatore, senza superare la temperatura di 40°C.
- 4.4 - Prima del trattamento chimico, il materiale va tritato minuziosamente, ed omogeneizzato evitando frammenti maggiori di 0.25 mm. La triturazione va effettuata evitando contaminazione da metalli (p. es. in un mortaio d'agata).

5. ANALISI CHIMICA

- 5.1 - Non si deve procedere al lavaggio dei talli prima della mineralizzazione, per non togliere particelle non metabolizzate e per evitare la lisciviazione delle forme ionizzabili.
- 5.2 - Le concentrazioni degli elementi vanno determinate tramite spettrofotometria ad assorbimento atomico, seguendo procedure standard, quali quelle suggerite in Appendice. Per stimare la contaminazione terrigena è necessario analizzare anche Al e/o Ti, Si, etc. (Bargagli 1995).

5.3 - Per verificare l'attendibilità delle procedure di pretrattamento ed analisi, durante ogni ciclo di analisi va impiegato uno "Standard Reference Material", preferibilmente relativo a materiale lichenico, dotato di certificazione delle concentrazioni degli elementi (es.: CRM 482 - BCR, European Commission).

6. ELABORAZIONI DEI DATI

6.1 - Va effettuata, previa normalizzazione, un'analisi multivariata della matrice delle stazioni e dei metalli (ordinamenti e classificazioni), al fine di individuare clusters di metalli con simili patterns, e/o eventuali gradienti di deposizione.

6.2 - Vanno condotti semplici test di regressione lineare con programmi di analisi statistica per individuare possibili correlazioni tra metalli (alte correlazioni indicano un'origine comune), e quelle con Al, Ti o altri elementi prevalentemente litogeni, che indicheranno l'eventuale contaminazione terrigena.

7. INTERPRETAZIONE E PRESENTAZIONE DEI DATI

7.1 – L'utilizzo di programmi di cartografia computerizzata nella visualizzazione dei dati è consigliabile soltanto quando ciò sia giustificato dalla densità spaziale delle stazioni, dalle ipotesi sui tassi di dispersione dei metalli dalle presunte fonti, e dalla geomorfologia dell'area di studio. In aree geomorfologicamente complesse con bassa intensità di campionamento l'utilizzo di tali programmi può generare modelli inaffidabili, soprattutto per metalli emessi sotto forma di particellato grossolano con ambiti di ricaduta ristretti. In questi casi è consigliabile limitarsi ad una stima della contaminazione per ogni singolo punto-stazione, o OGU.

7.2 – Per valutare i livelli di naturalità/alterazione espressi dalle concentrazioni di metalli nei talli lichenici si consiglia di utilizzare la scala di seguito riportata, elaborata sulla base dell'analisi di centinaia di misure svolte in Italia, in aree con diverse situazioni geomorfologiche e con diversi tassi di inquinamento, seguendo procedure simili a quelle qui suggerite (Nimis et al., 1999). La scala si basa su un'analisi della distribuzione dei valori relativi a diversi percentili per metalli con almeno 100 misure in almeno tre aree diverse del Paese. Si consigliano anche i colori e le espressioni verbali per la visualizzazione e l'interpretazione dei risultati: Questa scala è una prima approssimazione, e sarà soggetta a modifiche ed integrazioni non appena ulteriori dati saranno disponibili. Essa non può venire utilizzata acriticamente in aree con forti anomalie geochemiche o geotermali, ove le concentrazioni minime naturali di alcuni elementi possono superare anche i valori della classe 5.

Nr. Misure			626	435	350	223
PERC.	NAT./ALTER.	COLORI	Al	As	Ba	Be
20°perc.	1- Nat.molto alta	Blu	<350	<0.2	<3.3	<0.04
50°perc.	2 –Nat. Alta	Verde scuro	600	0.6	6.0	0.08
75°perc.	3 –Nat. Media	Verde chiaro	1000	1.2	10.0	0.12
90°perc.	4 – Nat/Alter.basse	Giallo	1600	1.9	18.0	0.60
95°perc.	5- Alter. media	Arancione	2500	2.4	25.0	0.70
98°perc	6- Alter. alta	Rosso	3200	3.0	35.0	1.15
	7 –Alter. molto alta	Cremisi	>3200	>3.0	>35.0	>1.15
Max Italia			8390	5.53	78,7	1.62

626	654	656	647	606	649	655
Cd	Cr	Cu	Fe	Hg	Mn	Ni
<0.2	<1.2	<7.0	<290	<0.07	<20	<1.0
0.4	2.2	10.0	500	0.13	25	2.0
0.8	4.0	15.0	800	0.20	35	3.0
1.4	6.0	25.0	1200	0.29	60	5.0
2.0	9.0	34.0	1500	0.42	90	6.0
2.6	16.0	53.0	1800	0.74	140	8.0
>2.6	>16.0	>53.0	>1800	>0.74	>140	>8.0
9.04	60.5	161	4276	1.84	685	34.4

699	219	198	138	416	699
Pb	Se	Te	Ti	V	Zn
<4.0	<0.04	<0.05	<13	<0.63	<30
10.0	0.15	0.15	27	1.7	40
25.0	0.30	0.35	70	3.1	65
55.0	0.40	0.52	97	5.1	94
80.0	0.70	0.62	113	6.7	115
108.0	0.90	0.77	150	9.3	155
>108.0	>0.90	>0.77	>150	>9.3	>155
494	1.43	2.32	290	15.00	358

- 7.3 – Per i metalli non inclusi al punto precedente, in attesa di ulteriori dati che permettano di elaborare un'analogia scala, l'entità dell'alterazione antropogena può essere valutata come segue::
- a) comparando i valori di ogni stazione con quelli riscontrati nei talli raccolti nelle aree di riferimento di cui al punto 3.8, con i minimi locali, e/o con la media dei valori minimi riscontrati in Italia,
 - b) Comparando i massimi locali con i valori massimi registrati in altre parti d'Italia.

8. RIFERIMENTI BIBLIOGRAFICI

- Bargagli R. 1988 - Determination of metal deposition patterns by epiphytic lichens. - J. Toxicol. and 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.
- 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.
- Nimis P.L., Castello M. & M. Perotti 1993 - Lichens as bioindicators of heavy metal pollution: a case study at La Spezia (N Italy). - In: B. Markert (ed.): Plants as Biomonitoring - VCH Publishers - pp. 265-284.
- Nimis P.L., Skert N., Castello M. (1999, in stampa). Biomonitoraggio di metalli in traccia tramite licheni in aree a rischio nel Friuli-Venezia Giulia. Studia Geobot., 18

Bioaccumulo di elementi in traccia in foglie di specie arboree

Traduzione a scopo indicativo, per l'applicazione occorre fare riferimento alla norma VDI 3792 part 5 nella versione originale

1. SCELTA DEI SITI DI MISURA

I siti di misura devono essere rappresentativi per le zone da esaminare.

Se esistono riprese aerofotografiche della zona di studio, i siti di misura possono essere preselezionati. La scelta definitiva avverrà poi percorrendo la zona in questione. Le riprese aerofotografiche hanno inoltre il vantaggio di far vedere, soprattutto in ambiti cittadini poveri di vegetazione, alberi e altre piante dentro i cortili nascosti, ecc. La grandezza delle zone di misura e la densità dei siti di misura dipendono dal tipo di formulazione dell'ipotesi di lavoro. Si consiglia di attenersi alle indicazioni del Comitato Tecnico del Controllo della Qualità dell'Aria (Ta-Luft).

2. SCELTA DELLE SPECIE D'ALBERO

Valgono i seguenti presupposti: gli alberi delle specie da scegliere devono essere presenti nella regione d'esame con una certa conformità di età e con una sufficiente densità, devono accumulare bene la sostanza d'immissione dall'aria e poco quella dal terreno.

Se in una regione una specie non è rappresentata ovunque, si può anche passare ad un'altra specie; ma questo presuppone un prelievo contemporaneo delle due specie in alcuni siti di misura, per poter stabilire una correlazione dei valori di concentrazione rilevati nelle due specie.

3. SCELTA DEGLI ALBERI DA MISURARE

Gli alberi da misurare vengono scelti negli incroci del reticolo stabilito, poi marcati ed identificati, con dati di ubicazione, su di un apposito modulo. Le divergenze dai punti identificati dagli incroci del reticolo non dovrebbero superare il $\pm 10\%$ della distanza tra gli incroci.

Gli alberi prescelti non dovrebbero presentare sintomi di danneggiamento visibile, perchè un accumulo indisturbato di sostanze presenti nell'aria avviene soltanto in un tessuto intatto. Bisogna scegliere quegli alberi che sono esposti da tutti i lati o nella parte della chioma da cui si devono fare i prelievi (vedi paragrafo 5). Se più alberi sono disponibili in un sito di misura, ad es. in un bosco, bisognerebbe effettuare un prelievo da almeno tre alberi.

4. TEMPI DI PRELIEVO

Il periodo di prelievo è nella tarda estate fino all'autunno, prima che il fogliame cambi colore. Nelle conifere i prelievi sono possibili anche dopo, fino all'inizio dell'inverno. Se sono previste conifere e latifoglie insieme, allora i prelievi vanno effettuati contemporaneamente.

In generale il periodo di prelievo è da ridurre al minimo e non dovrebbe superare tre settimane. Nel caso di misure fatte in anni diversi, bisogna badare ad un prelievo effettuato in uno stato fisiologico paragonabile delle foglie.

5. PRELIEVO DI CAMPIONE

5.1. NOTE GENERALI

Il prelievo deve avvenire sempre alla stessa altezza della chioma esposta. I prelievi parziali dovrebbero essere della stessa quantità e, per motivi di rappresentatività, rendere un totale di almeno 6 gr di sostanza secca analizzabile. Il prelievo può essere eseguito con delle forbici su bastone oppure con un veicolo munito di impianto di sollevamento. I prelievi freschi, avvolti in sacchetti di polietilene, vanno portati il giorno stesso al laboratorio e quindi preparati. Se ciò non fosse possibile, bisogna tenerli al fresco (ca. 4°C); la preparazione deve comunque essere effettuata entro una settimana dal prelievo.

Inoltre vanno riportati i dati richiesti nel foglio di raccolta dati di campionamento (vedi appendice norma VDI 3792 part 5).

5.2. CONIFERE

Il prelievo viene effettuato sul 6° - 8° verticillo dall'alto, come si usa nell'ambito forestale. Possibilmente dovrebbe essere prelevato, oltre la prima annata degli aghi, anche la seconda e la terza, per ottenere un'informazione sull'influenza dei tempi di arricchimento prima dell'ultimo periodo di vegetazione.

5.3. LATIFOGIE

I rami vanno prelevati sempre alla stessa altezza dal suolo. Di questi rami si utilizzano poi sempre le foglie più vecchie delle diramazioni più forti, cioè quelle foglie che generalmente escono per prime e che risultano, dunque, esposte durante tutto il periodo di vegetazione.

6. PREPARAZIONE DEI CAMPIONI

Nel trattare i campioni, dal prelievo fino al momento dell'analisi, si dovrà prestare particolare attenzione a non contaminarli con gli stessi elementi da determinare (ad es. durante il procedimento della macinazione).

I campioni di conifere vanno divisi nei getti annuali da analizzare e poi trattati separatamente. Le foglie dei prelievi dalle latifoglie vengono liberate dai piccioli. A seconda dello scopo dell'indagine può essere necessario effettuare le determinazioni sui campioni lavati oppure non lavati. Nel primo caso, i prelievi vengono lavati due volte per 30 secondi con acqua di rubinetto e una volta con acqua. Il lavaggio avviene sui prelievi ancora freschi e turgescenti. Il materiale vegetale va poi essiccato in un armadio essiccatore con circolazione d'aria, generalmente a 80°C, e durante il processo di essiccazione deve essere rivoltato varie volte. Gli aghi delle conifere, dopo essiccamento sono facilmente staccabili dai rami.

I campioni vengono poi macinati (ad es. in un macinacaffè) e conservati in contenitore di polietilene.

Se le analisi non vengono effettuate immediatamente, i prelievi dovrebbero essere tenuti nel congelatore o almeno ad una temperatura di -5°C, per evitare eventuali perdite di sostanza. Prima della futura analisi si raccomanda una seconda essiccazione di ca. 1 ora generalmente a 80°C.

La finezza della macinazione dipende dal peso necessario per l'analisi, cioè più basso è il peso e più fine deve essere il materiale macinato (per il peso di 1 g. la grandezza del granello deve essere inferiore a 0,2 mm.).

Il macinacaffè va pulito dopo ogni operazione con un pennello e soffiato con aria compressa sotto uno sfogo. In tutte le manovre dal prelievo all'analisi bisogna stare molto attenti al pericolo di contaminazione dei campioni con gli elementi che si vogliono misurare (ad es. nella macinazione).

PROPOSTE DI NORMATIVE PER L'USO DI BRIOFITE QUALI BIOACCUMULATORI DI METALLI IN TRACCIA

Miris Castello
Dipartimento di Biologia, Università di Trieste

Roberto Michele Cenci
CCR, Ispra

Renato Gerdol
Dipartimento di Biologia, Sezione di Botanica, Università di Ferrara

1. GENERALITÀ

Tessuti di briofite possono essere efficacemente utilizzati per il monitoraggio di metalli in traccia depositi in un arco di tempo variabile da alcune settimane ad alcuni anni. Le briofite rappresentano infatti eccellenti accumulatori passivi di metalli in traccia in virtù dell'elevata capacità di scambio cationico della loro parete cellulare. Inoltre, le briofite presentano spesso una forma di crescita a tappeto che può dar vita a tappeti muscinali anche molto estesi. Infine, alcune specie di muschi del suolo vivono comunemente in ambienti privi di una rilevante copertura di vegetazione vascolare, sia legnosa che erbacea.

Le caratteristiche sopra ricordate garantiscono una serie di vantaggi nell'uso di questa tecnica:

- a) effettuando il campionamento su muschi del suolo in aree non direttamente coperte da chiome di alberi o da vegetazione erbacea viene monitorato esclusivamente l'apporto diretto di metalli in traccia ad opera della precipitazione atmosferica, annullando il disturbo dovuto a percolazione dalle chiome;
- b) rispetto a tecniche di bioaccumulo basate sull'uso di foglie di alberi o di licheni epifiti, è possibile effettuare il monitoraggio basato su muschi anche di aree del tutto prive di vegetazione arborea (ad esempio i territori extrasilvatici a clima freddo);
- c) è talora possibile effettuare il monitoraggio anche in aree soggette a marcato inquinamento utilizzando specie muscinali tossi-tolleranti;
- d) la concentrazione dei metalli in traccia nei tessuti di muschio è correlata con il tasso di apporto atmosferico dei medesimi.

La principale limitazione all'utilizzo di briofite autoctone per il monitoraggio di metalli in traccia consiste nel fatto che non sempre risulta possibile reperire tappeti di muschi spontanei in aree aperte. In tali casi si può in parte ovviare a questo inconveniente facendo ricorso alla cosiddetta tecnica dei "moss bags".

2. STRATEGIA E SCALA DI CAMPIONAMENTO

Il monitoraggio di metalli in traccia nei tessuti muscinali ha l'obiettivo di valutare la deposizione di metalli in rapporto a potenziali fonti di inquinamento. A seconda della scala geografica perseguita sarà opportuno definire griglie di campionamento a diversa densità. Di conseguenza l'effetto dell'emissione e del trasporto degli inquinanti sui livelli di deposizione rilevati nel monitoraggio sarà valutato a livelli di dettaglio compatibili con la scala e con la densità dei punti di campionamento.

Per la localizzazione dei punti di campionamento è preferibile fare riferimento a griglie già utilizzate a scala nazionale o internazionale, come ad esempio il sistema di campionamento utilizzato per l'Inventario Nazionale Forestale. Tale sistema è costituito da una rete di punti situati sul territorio secondo una maglia di 3x3 km. Di questi punti, un sottocampione selezionato secondo una maglia di 15x18 km afferisce alla rete europea EU-UN/ECE per il rilevamento dei danni alle foreste causati dall'inquinamento atmosferico sotto gli auspici del "European Union Scheme on the protection of forests against atmospheric pollution" - e della CLRTAP "Convention on Long-Range Transboundary Air Pollution". La rete di base di 3x3 km consente quindi diverse densità di campionamento, sia regolari (3x3, 6x6 km, ecc.), che a maggiore densità nel senso della latitudine (3x6, 3x9 km, ecc.), o della longitudine (6x3, 9x3 km, ecc.).

A) *Monitoraggio a scala regionale o nazionale.* Di norma ha l'obiettivo di delineare tendenze ad ampia scala nei livelli di deposizione atmosferica di metalli in traccia. Indagini di tale tipo risultano in genere inadeguate per un monitoraggio dettagliato di fonti locali di inquinamento, ma possono rivelarsi essenziali per rivelare fonti di inquinamento a lunga distanza.

Le stazioni corrisponderanno ciascuna a un quadrato di 1 km². Qualora venga adottata la griglia dell'Inventario Nazionale Forestale, ogni punto potrà essere centrato all'intersezione delle maglie del reticolo. A seconda della scala e delle caratteristiche del territorio la griglia potrà corrispondere alla rete di base (3x3 km; vedi sopra) o a un reticolo più ampio (fino a 15x18 km nei progetti nazionali ed internazionali). Qualora la stazione non possieda popolazioni autoctone di muschi si potrà, se del caso, utilizzare la tecnica dei moss bags. Altrimenti la stazione verrà trattata come dato mancante.

Nelle indagini di bioaccumulo a scala regionale è importante collocare i punti di campionamento a debita distanza da sorgenti puntiformi di emissione. Si propone pertanto di seguire l'indicazione dell'European Heavy Metal Survey (EHMS), effettuando il campionamento ad almeno 200 m da strade di grande traffico e almeno 50 m da abitazioni e strade minori.

B) *Monitoraggio a scala locale.* Di norma, ha l'obiettivo di seguire in dettaglio il percorso di ricaduta di metalli in traccia emessi da sorgenti puntiformi (ad esempio inceneritori, centrali termoelettriche, impianti manifatturieri, strade e autostrade). In questo caso le stazioni andranno riferite a una griglia più stretta rispetto alla rete di base. Ad esempio, quest'ultima potrà essere suddivisa in quadrati di 250 × 250 m entro i quali effettuare il campionamento. Questo verrà effettuato utilizzando popolazioni naturali di muschio o, in alternativa, ricorrendo alla tecnica dei moss bags.

In casi particolari, potrà essere opportuno dislocare le stazioni in punti particolari (ad esempio lungo transetti secondo un'ipotetica linea di ricaduta delle emissioni), anche svincolati da un particolare reticolo.

Nelle indagini di bioaccumulo a scala locale non è essenziale - e a volte non risulta nemmeno possibile - effettuare il prelievo dei campioni di muschio a una distanza minima da strade ed edifici. Qualora possibile, è comunque opportuno evitare che il sito di campionamento sia posto al bordo di strade a intenso traffico. Le emissioni dei gas di scarico potrebbero infatti alterare i livelli di deposizione provenienti dalla fonte oggetto del monitoraggio.

3. TAPPETI MUSCINALI COME BIOACCUMULATORI DI METALLI IN TRACCE

Le tecniche di campionamento e preparazione dei campioni seguono essenzialmente il protocollo adottato nell'EHMS (Rühling, 1994). Ulteriori indicazioni si possono reperire in Zechmeister (1997).

Campionamento

1) Bisogna assolutamente evitare che il tappeto muscinale subisca il percolamento delle chiome degli alberi o, comunque, del fogliame di arbusti o erbe. E' pertanto indispensabile che il campionamento venga effettuato a una distanza minima di 3 m dal limite della proiezione al suolo della chioma dell'albero più vicino, in aree a modesta copertura di vegetazione vascolare.

2) Il campionamento va effettuato su tappeti muscinali costituiti da un'unica specie. Potranno essere utilizzate le seguenti specie: *Hylocomium splendens*, *Pleurozium schreberi* (queste due specie limitatamente ai territori montuosi del Nord Italia); *Hypnum cupressiforme*, *Scleropodium purum*, *Abietinella abietina* (diffuse più o meno regolarmente su tutto il territorio nazionale). L'utilizzo di altre specie (ad esempio *Brachythecium* spp., *Eurhynchium* spp, *Thuidium tamariscinum* e *Ctenidium molluscum*) è sconsigliato e, comunque, consentito solo qualora vengano forniti dati di confronto con analisi effettuate su una delle specie sopra citate.

3) Il campionamento va effettuato in un'area di alcune decine di m². Qualora non siano presenti popolazioni muscinali così estese, può essere sufficiente un tappeto continuo di 1 m². In ogni caso è indispensabile raccogliere nel tappeto muscinale 5-10 subcampioni scelti a caso, oppure secondo una griglia a numeri randomizzati, in modo da annullare possibili distorsioni prodotte da variazioni a piccola scala nelle concentrazioni di metalli in traccia (sperimentalmente valutate attorno al 20%).

4) Il materiale complessivamente raccolto nell'area campionata dev'essere pari a un volume di 1-2 litri, corrispondente a un peso fresco di 50-100 g (gli ambiti di variazione dipendono dal portamento della specie campionata e dal grado di idratazione dei tessuti). Il campionamento va limitato alla parte superiore del tappeto muscinale per minimizzare l'effetto suolo.

5) Per la raccolta vanno usati guanti in lattice. Va evitato l'uso di guanti in vinile, spesso cosparsi di talco. Durante il campionamento è assolutamente vietato fumare. Al

momento del campionamento è opportuno effettuare una prima pulitura del materiale eliminando foglie, terriccio, ramoscelli e altro materiale estraneo. Il campione cumulativo va riposto in un sacchetto di nylon pulito, non traforato, da sigillare accuratamente al termine del campionamento.

Preparazione dei campioni

6) Il campione va rimosso quanto prima dal sacchetto e posto ad asciugare all'aria per 3-4 giorni. Va poi trasferito in un sacchetto di carta che andrà custodito in un ambiente asciutto. Se si avrà cura di osservare scrupolosamente queste semplici regole, il campione potrà essere conservato per molti mesi qualora non sia possibile prepararlo in tempi brevi.

7) In laboratorio il campione precedentemente seccato va disposto su un piano di PVC o ceramica e ripulito da ogni impurità avendo cura di utilizzare sempre guanti di lattice.

8) Ai fini delle analisi vanno considerati solo i tessuti più recenti, comprendenti la parte apicale verde e i tessuti sottostanti non ancora soggetti a decomposizione. Di norma il campione così selezionato corrisponde ai tessuti formati nei 3-4 anni precedenti il campionamento. A seconda della specie e dell'habitat questi possono corrispondere a un segmento di lunghezza molto variabile (da 2 a 10 cm). La selezione del materiale potrà essere effettuata facilmente strappando i tessuti più recenti con le mani opportunamente protette da guanti in teflon.

4. “MOSS BAGS” COME BIOACCUMULATORI DI METALLI IN TRACCE

La tecnica qui proposta, introdotta da Goodman & Roberts (1971), si basa sulle capacità di accumulo dei muschi e prevede l'esposizione di sacchetti di muschio, opportunamente preparati, per un periodo massimo di 9 settimane. Di seguito si fornisce una breve descrizione della metodica, che si ispira alle numerose esperienze realizzate soprattutto nell'Europa settentrionale, con alcune modifiche che tengono conto della realtà italiana (Castello, 1996). La specie impiegata per lo studio del bioaccumulo di metalli tramite moss bags sarà *Hypnum cupressiforme*, un muschio molto comune in Italia. Verrà scelta, in particolare, la varietà *filiforme*, facilmente reperibile soprattutto sui tronchi d'albero.

Campionamento

1) La raccolta del materiale per la preparazione dei moss bags va fatta preferibilmente in una giornata e in un'unica stazione di campionamento, posta in aree possibilmente naturali, lontane da evidenti fenomeni di inquinamento.

2) I tappetini di muschio vengono prelevati dal tronco di uno o più alberi, che possono appartenere anche a generi diversi.

- 3) Si devono evitare situazioni di campionamento disomogenee o situazioni di evidente disturbo, costituite da:
- 3a) tronchi d'albero eccessivamente inclinati o contorti;
 - 3b) parti del tronco con periodico percolamento di acqua;
 - 3c) presenza di fili metallici, verniciature, ecc.
- 4) E' consigliabile effettuare numerosi prelievi di tappetini di muschio in punti diversi dei tronchi. In questo modo il materiale risulterà più omogeneo e meno influenzato dalla variabilità naturale nella concentrazione di metalli nei tessuti muscinali.
- 5) I prelievi vanno effettuati ad un'altezza da terra superiore ai 100 cm per evitare forti contaminazioni da materiale terrigeno.
- 6) Le dimensioni dei tappetini possono essere diverse; i tappetini vengono prelevati in toto, senza distinguere le parti basali più vecchie, di colore bruno, dalle parti apicali più giovani, di colore verde.
- 7) I tappetini di muschio vengono asportati dai tronchi con l'uso di un temperino in acciaio inossidabile. Il materiale viene poi inserito in una o più buste di carta da filtro.
- 8) La quantità di materiale da campionare va stimata considerando i seguenti punti:
- 8a) la quantità di muschio di un moss-bag corrisponde a 400 mg di materiale secco;
 - 8b) si deve stabilire in anticipo il numero totale di campioni di moss-bags che verranno successivamente esposti nell'area di indagine;
 - 8c) per effettuare una valutazione dei valori contaminazione dei campioni di muschio prima dell'esposizione, vanno analizzati almeno 5 campioni (ca. 200 mg ciascuno), prelevati dal materiale pronto per l'esposizione;**

Realizzazione dei moss-bags

- 9) I tappetini di muschio vengono portati in laboratorio per la preparazione entro 1-2 giorni dal campionamento. I campioni vengono sottoposti ad una pulizia grossolana, volta alla rimozione di terriccio, pezzi di corteccia d'albero o di foglie ed altri elementi estranei; è consigliabile effettuare la pulizia al microscopio binoculare con l'aiuto di pinzette in acciaio inossidabile. Non si separano i tessuti verdi più giovani da quelli senescenti di colore bruno, ma vanno rimosse le parti molto sporche di terriccio.
- 10) I tappetini di muschio ripuliti vengono riuniti, formando un unico campione da sottoporre al lavaggio.
- 11) La procedura del lavaggio prevede l'esecuzione di ripetuti brevi lavaggi del materiale in acqua distillata. Ogni lavaggio dura alcuni minuti (5-10 minuti): il materiale viene posto in un unico recipiente contenente acqua distillata, delicatamente agitato e quindi rimosso, per essere poi sottoposto al lavaggio successivo con altra acqua. Si consiglia l'effettuazione di 7 lavaggi successivi, che assicurano una migliore efficienza di rimozione dei metalli, ed in particolar modo dei metalli associati al particolato.

12) Il materiale viene fatto asciugare all'aria.

13) L'allestimento dei moss bags avviene entro 1-2 giorni dalla fine del trattamento, secondo la seguente procedura:

13a) si utilizzano pezzi di reticella di nylon di 10 x 10 cm, con maglia di 1-2 mm, chiusi con un filo di nylon per formare sacchetti sferici aventi diametro di 3-4 cm;

13b) in ciascun sacchetto viene posta una quantità di muschio pari a 400 mg; il materiale non deve venir compresso nel sacchetto, per consentire una circolazione d'aria anche nelle parti centrali del campione.

Esposizione dei moss-bags

14) I moss-bags vanno collocati ad un'altezza di 1,5-2 m dal suolo. Essi vengono fissati tramite filo di nylon direttamente ai rami di alberi isolati o su supporti adeguati, evitando la prossimità di edifici, boscaglie e siepi fitte. Si deve inoltre evitare di posizionare i campioni in prossimità di strade, a meno che non sia previsto un monitoraggio specifico di tali aree. Può essere utile collocare un campione di controllo anche nella stazione di raccolta del materiale. Se il supporto per i moss-bags è costituito da alberi, il campione va attaccato sui rami più esterni di alberi possibilmente isolati, evitando le zone ad elevata densità fogliare. Alternativamente, è possibile rimuovere la copertura fogliare sovrastante; durante la stagione invernale sono quindi da preferirsi le latifoglie. I sacchetti devono venir collocati in posizioni distanti dal tronco e dai rami principali. Va inoltre garantita una distanza di 5-10 cm dal ramo periferico su cui sono appesi.

15) Bisogna evitare di esporre i moss bags durante periodi con forti precipitazioni temporalesche.

16) Prima dell'esposizione, ogni moss-bag va accuratamente bagnato con acqua deionizzata.

17) In ciascuna stazione di campionamento è bene esporre almeno 3 moss bags per ridurre possibili effetti di disturbo determinati da variazioni a piccola scala nelle concentrazioni di metalli in traccia (si veda quanto detto al punto 3.3).

18) La collocazione dei moss-bags deve avvenire nel più breve tempo possibile (1-3 giorni). Il periodo di esposizione dei moss-bags va da un minimo di 4 ad un massimo di 9 settimane. La raccolta dei campioni deve seguire la stessa sequenza temporale della collocazione, affinché ogni moss bag rimanga esposto per lo stesso periodo di tempo.

Preparazione dei campioni

19) Le analisi vanno effettuate su tutto il materiale incluso nel moss bag. Le fasi di preparazione e analisi seguono le procedure indicate per il trattamento dei campioni di muschio autoctono.

5. ANALISI CHIMICA

Il materiale preparato secondo le metodiche descritte nei capitoli 3 e 4 va seccato a 45 °C per 48 hr. Un sottocampione va seccato a 105 °C per valutare la perdita d'acqua e potere in seguito riferire le concentrazioni degli elementi in traccia al peso secco.

I tessuti seccati a 45 °C vanno poi macinati in un mulino con corpo in agata. La granulometria del macinato deve essere inferiore a 125 µm. Circa 500 mg del campione così macinato vanno accuratamente pesati con una bilancia analitica.

Al campione macinato vanno aggiunti 7 ml HNO₃ e 3 ml H₂O₂. Si procede successivamente alla mineralizzazione (solubilizzazione) in forno a microonde con le seguenti condizioni operative:

Potenza (W)	Tempo (minuti)
250	1
0	2
250	5
400	5
600	5
Ventilazione	2

Al termine del trattamento di mineralizzazione il campione va raffreddato in bagno ad acqua, aperto con cautela per evitare il rilascio di vapori acidi. La soluzione va portata a volume finale di 50 ml con acqua deionizzata.

I metalli in traccia nella soluzione così ottenuta possono essere determinati con le seguenti tecniche analitiche:

- AAS fiamma;
- AAS con fornetto in grafite;
- AAS solido/liquido per la determinazione di Hg;
- ICP-MS;
- FRX.

Una prova in bianco deve essere preparata trattando le stesse quantità di reagenti utilizzati per i campioni secondo la procedura sopra descritta.

E' necessario assicurare che tutte le operazioni di laboratorio siano effettuate usando vetreria di classe A, adottando le tecniche adeguate a limitare possibili contaminazioni del materiale da analizzare.

La verifica dell'accuratezza dei dati analitici va effettuata mediante l'analisi di almeno tre aliquote di materiale certificato standard. E' raccomandabile acquisire gli standard presso le seguenti istituzioni:

- CRM (Certified Reference Material);
- NBS (National Bureau of Standards).

E' per altro possibile fare riferimento ad altre organizzazioni, purchè riconosciute a livello internazionale.

6. ELABORAZIONE E PRESENTAZIONE DEI DATI

1) I valori di concentrazione dei metalli in traccia vanno sottoposti ad analisi statistica. Sono particolarmente indicate tecniche di analisi multivariata di ordinamento (PCA, DCA, CCA, multidimensional scaling, RDA) diretti a individuare correlazioni positive o negative tra i vari metalli che possono riflettere patterns corrispondenti, o contrastanti, di deposizione.

2) Ai fini di valutare l'entità dell'apporto terrigeno può essere opportuno determinare la regressione fra le concentrazioni di vari metalli e quelle di Al, la cui origine è pressochè totalmente dovuta ad apporto terrigeno.

3) Nel caso di indagini a scala regionale o sovraregionale è opportuno indicare aree di riferimento non soggette a fonti locali di inquinamento al fine di definire i livelli di concentrazione di fondo dei vari metalli.

4) I dati di concentrazione vanno sintetizzati in mappe da produrre utilizzando opportuni software di cartografia computerizzata.

7. BIBLIOGRAFIA

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

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

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

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

APPENDICE 3. SCHEDE STAZIONE.