

## **ALLEGATO 14**

**Indagine sul bioaccumulo di elementi in traccia  
nelle foglie e nei Licheni**



DIVISIONE PRODUZIONE  
INGEGNERIA

---

POLO ENERGETICO DI CIVITAVECCHIA

DECRETO M.I.C.A. DEL 16/11/92. RETE DI MONITORAGGI  
BIOLOGICO TERRESTRE.  
INDAGINE SUL BIOACCUMULO DI ELEMENTI IN TRACCIA  
NELLE FOGLIE E NEI LICHENI  
RELAZIONE FINALE

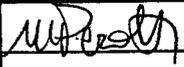
---

## **SUPPORTO TECNICO SPECIALISTICO**

POLO AMBIENTE, MATERIALI E LABORATORIO CHIMICO

**Impianto:** POLO ENERGETICO DI CIVITAVECCHIA

**Titolo:** DECRETO M.I.C.A. DEL 16/11/92. RETE DI MONITORAGGIO  
BIOLOGICO TERRESTRE.  
INDAGINE SUL BIOACCUMULO DI ELEMENTI IN TRACCIA  
NELLE FOGLIE E NEI LICHENI  
RELAZIONE FINALE

REV	DESCRIZIONE DELLE REVISIONI							
0	10/06/99	 Maurizio Perotti	 MP					 Maurizio Perotti
REV	DATA	INCARICATO	RD	INCARICATO	RD	INCARICATO	RD	RC

**SOMMARIO**

In ottemperanza alle prescrizioni del Decreto M.I.C.A. del 16/11/92, che autorizza il risanamento ambientale del polo energetico di Civitavecchia, è stata progettata una rete di monitoraggio biologico nell'area interessata dall'insediamento termoelettrico, sulla base dei criteri approvati dal Ministero dell'Ambiente (M.A.).

Il progetto prevede la costituzione di stazioni di biomonitoraggio permanenti in cui eseguire:

- indagini fitosanitarie sul verde urbano e su specie arboree spontanee in tre aree extracittadine,
- indagini basate sulla bioindicazione (licheni) ed il bioaccumulo (licheni e foglie di specie arboree) in 35 stazioni ubicate nel comprensorio tolfetano.

La presente relazione riporta i risultati e le elaborazioni dei dati ottenuti dall'utilizzo dei bioaccumulatori (licheni e foglie), relativamente ai tre anni di esercizio della rete (1995, 1996 e 1997 per le foglie e 1996 per i licheni).

Commessa N°: 

		2	4	/	9	5
--	--	---	---	---	---	---

**Vincoli di riservatezza**

Riservato

ENEL

Libero

Richiedente PDT MTI

**LISTA DI DISTRIBUZIONE**

Ente / Società	Nominativo	N°
STS-PC: Archivio Generale		1
PIN AMB		6
PDT MTI		2
ATR		1

## INDICE

<b>1.</b>	<b>INTRODUZIONE</b>	<b>5</b>
<b>2.</b>	<b>AREA DI INDAGINE E CARATTERISTICHE DI INQUADRAMENTO</b>	<b>5</b>
<b>2.1.</b>	<b>INQUADRAMENTO GEOMORFOLOGICO</b>	<b>6</b>
<b>2.2.</b>	<b>CLIMA E INQUADRAMENTO BIOCLIMATICO</b>	<b>7</b>
<b>2.3.</b>	<b>VEGETAZIONE</b>	<b>8</b>
<b>2.4.</b>	<b>BOSCAGLIE E BOSCHI SEMPREVERDI (MACCHIA MEDITERRANEA)</b>	<b>9</b>
<b>2.5.</b>	<b>BOSCAGLIE E BOSCHI DECIDUI A ROVERELLA, ACERO TRILOBO E ALBERO DI GIUDA</b>	<b>10</b>
<b>2.6.</b>	<b>LE FITOCENOSI A CERRO</b>	<b>11</b>
<b>2.7.</b>	<b>LE FITOCENOSI A ROVERE</b>	<b>11</b>
<b>2.8.</b>	<b>LE FITOCENOSI A CASTAGNO</b>	<b>12</b>
<b>2.9.</b>	<b>LE FITOCENOSI A FAGGIO</b>	<b>12</b>
<b>2.10.</b>	<b>I CESPUGLIETI</b>	<b>13</b>
<b>2.11.</b>	<b>PASCOLI</b>	<b>13</b>
<b>3.</b>	<b>MATERIALI E METODI PER LA DETERMINAZIONE DEL BIOACCUMULO FOGLIARE</b>	<b>14</b>
<b>3.1.</b>	<b>SCELTA DELLE STAZIONI PER IL BIOACCUMULO FOGLIARE</b>	<b>14</b>
<b>3.2.</b>	<b>SCELTA DEGLI ALBERI</b>	<b>15</b>
<b>3.3.</b>	<b>CAMPIONAMENTO E PREPARAZIONE DEI CAMPIONI</b>	<b>16</b>
<b>3.3.1.</b>	<b>Foglie</b>	<b>16</b>
<b>3.3.2.</b>	<b>Suoli</b>	<b>17</b>
<b>3.4.</b>	<b>METODOLOGIE ANALITICHE</b>	<b>17</b>
<b>3.4.1.</b>	<b>Foglie</b>	<b>17</b>
<b>3.4.2.</b>	<b>Suoli</b>	<b>19</b>
<b>4.</b>	<b>RISULTATI RELATIVI AL BIOACCUMULO FOGLIARE</b>	<b>21</b>
<b>4.1.</b>	<b>CARATTERIZZAZIONE PEDOLOGICA DELLE STAZIONI</b>	<b>21</b>
<b>4.2.</b>	<b>CONDIZIONI FITOSANITARIE DEGLI ALBERI SOTTOPOSTI A PRELIEVO</b>	<b>23</b>
<b>4.3.</b>	<b>ELEMENTI IN TRACCIA ASSIMILABILI NEL SUOLO</b>	<b>23</b>
<b>4.4.</b>	<b>ELEMENTI IN TRACCIA NELLE FOGLIE</b>	<b>28</b>
<b>4.4.1.</b>	<b>Metodi di elaborazione dei dati</b>	<b>28</b>
<b>4.4.2.</b>	<b>Valori di riferimento disponibili in letteratura</b>	<b>29</b>
<b>4.4.3.</b>	<b>Risultati relativi all'anno 1995 (1° anno di monitoraggio)</b>	<b>36</b>

<b>Risultati relativi all'anno 1996 (2°anno di monitoraggio)</b>	<b>43</b>
<b>4.4.5. Risultati relativi all'anno 1997 (3°anno di monitoraggio)</b>	<b>51</b>
<b>4.5. CONCLUSIONI RELATIVE AI TRE ANNI DI MONITORAGGIO</b>	<b>58</b>
<b>5. MATERIALI E METODI PER LA DETERMINAZIONE DEL BIOACCUMULO NEI LICHENI</b>	<b>60</b>
5.1. SCELTA DEGLI ALBERI (FOROFITI) E DELLA SPECIE LICHENICA	60
5.2. CAMPIONAMENTO E PREPARAZIONE DEI CAMPIONI	60
5.2.1. Licheni	60
5.2.2. Suoli superficiali	61
5.3. METODOLOGIE ANALITICHE	61
5.3.1. Licheni	61
5.3.2. Suoli	62
<b>6. RISULTATI RELATIVI AL BIOACCUMULO NEI LICHENI</b>	<b>63</b>
6.1. ELEMENTI IN TRACCIA NEI SUOLI SUPERFICIALI	63
6.2. ELEMENTI IN TRACCIA NEI LICHENI	64
6.2.1. Metodi di elaborazione	64
6.2.2. Valori di riferimento disponibili in letteratura	66
6.2.3. Risultati relativi all'indagine sul bioaccumulo nei licheni	69
6.2.4. Verifica dell'origine di As, Cr, Ni e V	84
6.2.5. Conclusioni	86
<b>7. CONFRONTO TRA BIOACCUMULO FOGLIARE E BIOACCUMULO NEI TALLI DI <i>P. CAPERATA</i></b>	<b>87</b>
<b>8. CONCLUSIONI RELATIVE ALLE ATTIVITÀ DI MONITORAGGIO MEDIANTE IL BIOACCUMULO</b>	<b>88</b>
<b>9. BIBLIOGRAFIA</b>	<b>90</b>

## 1. INTRODUZIONE

In ottemperanza alle prescrizioni del Decreto M.I.C.A. del 16/11/92, che autorizza il risanamento ambientale del polo energetico di Civitavecchia, è stata progettata una rete di monitoraggio biologico nell'area interessata dall'insediamento termoelettrico, sulla base dei criteri approvati dal Ministero dell'Ambiente (M.A.).

Il progetto prevede la costituzione di stazioni di biomonitoraggio permanenti in cui eseguire:

- indagini fitosanitarie sul verde urbano e su specie arboree spontanee in tre aree extracittadine,
- indagini basate sulla bioindicazione (licheni) ed il bioaccumulo (licheni e foglie di specie arboree) in 35 stazioni ubicate nel comprensorio tolfetano.

La presente relazione riporta i risultati e le elaborazioni dei dati ottenuti dall'utilizzo dei bioaccumulatori (licheni e foglie), relativamente ai tre anni di esercizio della rete (1995, 1996 e 1997 per le foglie e 1996 per i licheni).

Durante il 1995 sono state costituite 35 stazioni per il bioaccumulo fogliare; durante il 1996 si è aggiunta una nuova stazione per il bioaccumulo fogliare alle 35 precedenti e si sono costituite 35 stazioni per il bioaccumulo nei licheni.

Nelle stazioni distribuite in modo uniforme, compatibilmente con la disponibilità di alberi aventi le caratteristiche richieste, si è proceduto ai campionamenti delle seguenti materiali:

1. foglie di alberi appartenenti al genere *Quercus* (*Q. pubescens* e *Q. cerris*),
2. suolo degli orizzonti esplorati dalle radici degli alberi al fine di valutare il possibile contributo dell'assorbimento radicale al contenuto degli elementi in traccia ricercati nelle foglie,
3. talli lichenici della specie *Parmelia caperata*,
4. suolo superficiale al fine di valutare la contaminazione terrigena locale nei talli lichenici prelevati.

Sui materiali ai punti 1, 3 e 4 si è proceduto alla determinazione del loro contenuto totale di As, Be, Cd, Cr, Cu, Ni, Pb, V, Al, Mn, Ti, Zn e Hg, mentre sul suolo esplorato dalle radici si è proceduto alla determinazione della frazione assimilabile degli elementi suddetti.

Gli elementi in traccia sono stati individuati sulla base delle seguenti considerazioni:

- Ni e V sono gli elementi che maggiormente caratterizzano le emissioni degli impianti termoelettrici che utilizzano olio combustibile (Tuba Z. e Csintalan Z., 1993), anche se è possibile che essi vengano singolarmente emessi da altre sorgenti naturali o antropiche,
- Al e Ti sono in generale elementi tipicamente terrigeni, anche se esiste la possibilità della loro immissione nell'ambiente a seguito di attività antropiche specifiche,
- As, Be, Cd, Cr, Cu, Pb, Mn, Zn e Hg sono elementi che caratterizzano le emissioni di diverse attività antropiche; anche per questi elementi occorre considerare la provenienza da sorgenti naturali (es. terreno).

Le attività sono state condotte a cura dell'ENEL Divisione Produzione - Ingegneria - Supporto Tecnico Specialistico - Unità di Supporto Tecnico di Piacenza con la collaborazione della Direzione Termoelettrica Medio Tirreno di Civitavecchia.

## 2. AREA DI INDAGINE E CARATTERISTICHE DI INQUADRAMENTO

Le indagini di bioaccumulo sono state condotte nell'ambito del comprensorio tolfetano in considerazione della sua importanza ecologico-naturalistica così ampiamente documentata.

In particolare, la rete di biomonitoraggio (fig.1) include gli ambiti di territorio dei comuni di Civitavecchia, Allumiere, Tolfa e Santa Marinella ricadenti nell'area individuata da Contoli et al. (1980) per la costituzione di un parco naturale e influenzabili dalle emissioni gassose del polo energetico di Civitavecchia.

La maggior parte delle informazioni di seguito riportate sono state estratte dalla pubblicazione di Contoli et al., (1980) "Piano per un Parco naturale nel territorio di Allumiere e Tolfa (Lazio)" edito dall'Amministrazione Provinciale di Roma.

## 2.1. INQUADRAMENTO GEOMORFOLOGICO

Col nome di Monti della Tolfa si designa quale sistema collinoso, situato ad est di Civitavecchia e a Ovest di Manziana e delimitato a Sud dalla costa Tirrenica (S. Marinella, S. Severa), e a Nord dalla valle del fiume Mignone.

Esso viene considerato, col gruppo dei Monti Ceriti, come il prodotto della più antica manifestazione dell'attività vulcanica nel Lazio e consta essenzialmente di trachiti, ora quasi totalmente smantellate.

Tutto il sistema, perciò, appare oggi non solo demolito ma anche smembrato, tanto da potersi distinguere in tre complessi principali:

- il gruppo centrale del Monte delle Grazie (616 m s.l.m.)
- a Nord i Sassicari (526 m s.l.m.)
- a Sud la Tolfaccia (572 m s.l.m.)

Rupi trachitiche che hanno offerto maggior resistenza ai processi demolitori emergono, con forme aspre e bizzarre, dette "domi", a pareti ripidissime, dal morbido paesaggio circostante, costituito in prevalenza da depositi Terziari sedimentari del Pliocene e dell'Eocene. Per questi motivi il Paese di Tolfa desta meraviglia a chi lo guarda da lontano, abbarbicato com'è su una rupe imponente e spettacolare. Le collinette ed i pianori che fanno cornice alle masse vulcaniche, sono solcate da valli radiali, defluenti verso il Tirreno, percorse da torrentelli, chiamati localmente "fossi", come il Mignone, il Marta, il Malpasso, il Marangone, il Quartaccio, Rio Fiume e il Norcino, in genere tutti di portata assai modesta.

Dal punto di vista più strettamente geologico, possiamo dire che l'assetto strutturale di questa regione tolfetano-cerite è stato determinato dalla sovrapposizione di tre differenti fasi tettoniche verificatesi in tempo diversi:

- la I<sup>a</sup> fase, compresa tra l'Oligocene ed il Miocene medio-inferiore (38-7 milioni di anni fa) ha visto il trasporto e la messa in posto, su base autoctona calcarea, di coltri alloctone flyscioidi marnoso-calcaree ed argilloso-arenacee, caratterizzate, però, a causa della plasticità di questi materiali, da struttura complicata con spiegazzamenti, rovesciamenti dei pacchi della serie e locali sovrapposizioni anomale interne, e quindi assetto tormentato, facile preda di dissesto e franosità, qualora manchi la copertura vegetale.
- la II<sup>a</sup> fase (Pliocene - 7 milioni di anni fa) è stata caratterizzata da fenomeni di fagliamento distensivo, che individuano una serie di blocchi irregolari reciprocamente sollevati e abbassati.
- la III<sup>a</sup> fase tettonica (anch'essa iniziata nel Pliocene, posteriormente alla precedente) è direttamente collegata al manifestarsi dell'attività vulcanica tolfetana-cerite, con un sollevamento generale e la deposizione di prodotti eruttivi sovrapposti al materiale sedimentario precedente. In particolare questi prodotti magmatici sono riferibili a tre diversi cicli eruttivi:
  - a) ciclo legato al gruppo vulcanico Vulsino, caratterizzato da magmatismo acido, risalente al tardo Pliocene quaternario, che rappresenta la quantità maggiore di materiale presente qui;

- b) ciclo legato al gruppo vulcanico Sabatino, con colate piroclastiche, e lave trachitiche (i sopracitati "domi" e "dossi"), lave tefritiche e lave leucititiche, posteriore al precedente;
- c) ciclo legato all'apparato vulcanico Vicano (con pochi affioramenti in questa zona), con formazione di coltri ignimbristiche e deposizione di materiale piroclastico (quaternario).

## 2.2. CLIMA E INQUADRAMENTO BIOCLIMATICO

Il clima del comprensorio dei monti della Tolfa si presenta abbastanza vario, tanto che spesso a pochi chilometri di distanza si riscontrano situazioni contrastanti accompagnati da altrettanti aspetti vegetazionali.

La zona costiera è caratterizzata da una clima di tipo Mediterraneo, con modesta piovosità, escursioni termiche limitate ed un netto periodo di aridità estiva mentre la parte più interna presenta un clima caratterizzato da una riduzione del periodo di aridità e maggiore piovosità.

Allumiere e Tolfa rientrano nel clima "Mediterraneo - umido" e Civitavecchia in quello "Mediterraneo - temperato", secondo i diagrammi di Emberger. Infatti, nel comprensorio tolfetano l'isoieta dei 1000 mm annui di precipitazioni si avvicina maggiormente al mare, e questo è in rapporto anche alla morfologia del territorio. Si ha quindi un notevole accostamento al mare del bioclina "temperato" ed un contemporaneo restringimento del bioclina più strettamente "mediterraneo", limitato ad una stretta fascia del litorale.

Nella fascia continentale è pur sempre un fattore determinante l'afflusso continuo di umidità proveniente dal mare, il che determina il cosiddetto "effetto Colchico" (si riproduce, cioè, ciò che avviene sulla costa del Mar nero, in Colchide, dove le masse d'aria umida, procedenti dal mare incontrano, in direzione Nord Est, territori freschi per elevata altitudine), che assicura un'umidità permanente ed abbondanti precipitazioni. Infatti il gruppo montuoso tolfetano, con la sua posizione topografica e con un'altitudine di 400-500 m, si accosta al mare sotto la permanente azione dei venti carichi di vapor d'acqua.

Per quanto riguarda la pluviometria talvolta viene modificata nei risultati dall'azione dei venti dominanti che asciugano rapidamente l'acqua di piogge leggere e brevi, specialmente nelle zone a "suolo caldo". La copertura vegetale comunque mantiene al suolo una temperatura moderata (pur sempre considerando la natura del suolo stesso), evitandone il contatto diretto con la radiazione solare e assorbendo il calore per la evaporazione continua dell'acqua trattenuta dal manto vegetale e dallo humus.

Il regime anemologico è caratterizzato dalla prevalenza di venti da SE e da NW, mentre i venti che spirano da Civitavecchia verso la zona di studio risultano decisamente meno frequenti e con velocità inferiori.

Secondo la "carta bioclimatica d'Italia" (di Tomaselli et al. 1973) il vero e proprio territorio dei Monti della Tolfa rientra nella "sotto-regione Mesomediterranea di tipo D", cioè con aridità estiva di circa due mesi, concentrata in un unico periodo (clima "xerico"), durante il quale i fenomeni di evapotraspirazione prevalgono su quelli di precipitazione e con piovosità che raggiunge il massimo in Novembre ed il minimo in Luglio. Un tale regime climatico permette la presenza di formazioni vegetali termo-mesofile con buona potenzialità per la roverella (*Quercus pubescens*) sempre però nel climax del leccio (*Quercus ilex*).

Questa sottoregione è delimitata nelle zone più interne da quella denominata "Ipomesoxerica di tipo B appenninica". Tale zona climatica presenta uno sdoppiamento della stagione piovosa in due massimi (primaverile e autunnale), alternati a due periodi aridi (estivo e invernale) e

precipitazioni superiori a 1100 mm annui. Tutto ciò contribuisce al mantenimento di un discreto valore dell'umidità atmosferica, con formazioni di nebbie anche estive. Qui il climax è a roverella con formazione di latifoglie mesofile, quasi tutte decidue; è comunque il climax più termofilo della zona temperata ed è soggetto ad infiltrazioni della macchia Mediterranea.

La zona costiera Tosco-laziale è stata invece classificata come "sotto-regione Mesomediterranea di tipo A"; essa è caratterizzata da un periodo di aridità di tre o quattro mesi, un periodo subsecco ancora più accentuato e precipitazioni autunnali e invernali inferiori ai 900 mm annui, con andamento quasi "xerico". La vegetazione è di tipo sempreverde a latifoglie xerofile tipiche di macchia Mediterranea con dominanza di leccio.

Da questa situazione climatica così eterogenea ci si può quindi spiegare la presenza di formazioni termofile accompagnate nelle zone più temperate a formazioni di tipo termo-mesofilo (castagno, nocciolo) o addirittura mesofilo come il faggio, in associazione con l'agrifoglio, che si presenta ad un più basso limite altimetrico, o la particolare situazione microclimatica che in zone di umidità costante permette lo sviluppo di felceti con *Osmunda regalis*, *Blechnum spicant*, *Phyllitis scolopendrium*.

Sono inoltre da tener presente i caratteri orografici, l'esposizione dei versanti e dei venti dominanti, le situazioni pedologiche e vegetazionali che concorrono a creare un complesso di microclimi pur nella generale impronta di tipo mediterraneo.

### 2.3. VEGETAZIONE

L'esistenza di una serie di valori botanici "puntiformi" nel territorio Tolfetano era stata resa nota dai lavori di Anzalone (1961) e Montelucci (1962).

In seguito, attraverso un primo tentativo di sintesi cartografica e vegetazionale (Spada, 1979 e nuove indagini su argomenti specifici (Montelucci, 1977) emerse una nuova configurazione dei caratteri del patrimonio botanico del Comprensorio che identificava la presenza di valori "estensivi" (grandi superfici boscate, fasce di vegetazione a carattere conservativo, ampia serie di piani vegetazionali corrispondenti ad un elevato numero di fitoclimi). Di conseguenza venivano riconosciuti a tutto il popolamento vegetale della zona caratteri di notevole peculiarità nell'ambito della vegetazione appenninica.

Allo stato attuale delle conoscenze floristiche sul Lazio non è comunque ancora possibile identificare nella zona la presenza di popolazioni di particolare rilevanza sistematica nell'ambito delle specie di appartenenza. Prevalgono nell'insieme le specie a carattere Centro-Sudeuropeo; il contingente orientale domina fra le entità submediterranee, mentre quello occidentale sub-atlantico caratterizza le specie dell'elemento mediterraneo.

Questi caratteri della Flora, la presenza cioè di specie a distribuzione più settentrionale accanto ad entità di impronta continentale, indicano nella notevole complessità della vegetazione che ne deriva l'elemento caratterizzante dell'interesse del patrimonio botanico della zona.

Il tipo climatico dominante nel gruppo dei Monti della Tolfa è infatti quello mediterraneo. La presenza però di una fascia di foresta sempreverde di estensione relativamente limitata accanto ad una fascia a querce caducifoglie ampia ed articolata rivela la massiccia interferenza di fattori meso- e microclimatici nella determinazione del paesaggio vegetale.

Fattori quali il rilievo e il drenaggio di masse d'aria fredda verso i profondi valloni dell'acrocoro determinano un notevole abbassamento dei limiti climatici inferiori di tutta la vegetazione caducifoglia. A questo ed a altri fattori locali dovuti alla esistenza di un mosaico di substrati a diversa composizione litologica va imputata la presenza di cenosi disgiunte, "sottoquota",

“abissali” a Faggio, e il costante fenomeno dell’inversione climatica (Monti S. Angelo, Sassicari, Rovello) che provoca, nella zona più interna, lo smistamento della flora sempreverde alla sommità dei rilievi, e la vegetazione caducifoglia a gradiente di mesofilia crescente verso il basso, nel fondovalle.

L’insieme delle comunità vegetali (fitocenosi) che le specie della flora locale vengono a costituire, si presenta perciò molto vario. Accanto all’alternanza fra prati e boschi che rappresenta una delle più immediate e vistose conseguenze dell’azione modificatrice dell’uomo sulla vegetazione, esiste nella zona un’ampia gamma di fitocenosi dominate da specie legnose distinguibili sia per la differenza di fisionomia (cespuglieti, boscaglie, boschi, macchia), che di struttura (boschi cedui, boschi d’alto fusto) che soprattutto per la diversità di composizione floristica.

Sono riconoscibili pertanto in successione altitudinale e di lontananza dalla linea di costale le seguenti fasce di vegetazione:

- boscaglie e boschi sempreverdi (macchia mediterranea) (localmente “il marino”);
- boscaglie e boschi decidui a Roverella (loc. Cerqua), Acero trilobo (loc. Stucchio) e Albero di Giuda;
- boschi di Cerro;
- boschi di Castagno;
- boschi di Rovere (loc. Farnia)
- boschi di Faggio.

A questa seriazione si aggiungono forme di vegetazione derivate dalla degradazione progressiva della copertura vegetale forestale, che in condizioni di mancato intervento umano dovrebbe occupare tutto il territorio, eccezion fatta per le emergenze rupestri (domi) e zone legate alle manifestazioni idrotermali. Si tratta dei cespuglieti e prati, ottenuti nel corso del tempo per far posto a colture e al bestiame pascolante.

Distingueremo perciò in una serie a parte di paesaggi vegetali più intensamente antropizzati:

- cespuglieti mediterranei;
- cespuglieti submediterranei;
- pascoli.

#### **2.4. BOSCAGLIE E BOSCHI SEMPREVERDI (MACCHIA MEDITERRANEA)**

Il paesaggio della macchia mediterranea caratterizza gran parte dei rilievi litoranei, assumendo un caratteristico sviluppo ad andamento subparallelo alla linea di costa. Si estende con alcune soluzioni di continuità dai contrafforti ceriti alla grande ansa del Mignone e penetra in particolari condizioni di esposizione, profondamente nell’entroterra.

Le specie costitutive più frequenti sono il Leccio (*Quercus ilex*), il Corbezzolo (*Arbutus unedo*), il Lentisco (*Pistacia lentiscus*), l’Alaterno (*Rhamnus alaternus*), la Fillirea (*Phyllirea media*), il Mirto (*Myrtus communis*) in alcune zone è identificabile persino un sottorizzonte a Sughera (*Quercus suber*), come sottilissima e frammentaria striscia costiera (da Centocelle a Palano, a Casale, la Scaglia, a Sasso) con interessanti penetrazioni nell’entroterra a Tolfa (zona “la Sughera”).

La fisionomia più frequentemente di questa foresta sempreverde è quella di un cespuglieto alto (“macchia”) sia perché da sempre ovunque sottoposta a ceduzione per turni ravvicinati, sia per la presenza esclusiva (eccetto il Leccio) di specie di bassa statura e lento accrescimento, che solo a tarda età possono raggiungere le dimensioni di piccoli alberi. Il taglio e l’antica

consuetudine del pascolo all'interno di questa vegetazione sempreverde, sono responsabili della preponderanza di specie cespugliose rispetto al leccio, l'unica specie legnosa capace di costituire (assieme alla Sughera) un piano arboreo dominante. Originariamente nella zona del comprensorio tolfetano gran parte dell'attuale macchia era verosimilmente rappresentata da foreste di Leccio; i cespugli che ora invece dominano erano limitati ai "bordi" della lecceta cioè verso il mare o in corrispondenza delle emergenze di rupi. Da queste zone "ecotonali" sono passati in seguito alla degradazione ad opera dell'uomo, alla conquista o meglio "sostituzione" della lecceta stessa.

In particolare il Corbezzolo è avvantaggiato rispetto alle altre specie qualora l'incendio abbia ripetutamente percorso la macchina in corrispondenza di suoli a tendenza acida, mentre il lentisco è favorito dove, il pascolo ha agito per periodi particolarmente lunghi. (Pian Sultano, versante costiero dei rilievi a Sud ovest). I cespuglieti a Mirto sono anch'essi una risposta all'azione del fuoco per l'elevata capacità rigenerativa delle ceppaie, unita alla non appetibilità da parte del bestiame, sconfinando così anche in zone non appartenenti alla fascia della vegetazione sempreverde (Poggio Cedrauli - Sasso della Strega). La Sughera tende a prelevare anch'essa in seguito alla ripetuta azione del fuoco mostrando addirittura capacità competitiva nei riguardi della cerreta (Macchia di Palano).

Verso, l'interno del territorio, per le comunità sempreverdi isolate in seno ad altri tipi di vegetazione, prevale il fattore "esposizione". Come prevedibile, questo fattore è particolarmente significativo in esposizione Sud-ovest e ovest, il settore occidentale del Complesso montuoso mostra infatti una maggior ampiezza della vegetazione sempreverde e linee di penetrazione verso l'interno più profondo (tracce di boscaglie a Olivastro e Sughera sui contrafforti di Ripa maiale).

## **2.5. BOSCAGLIE E BOSCHI DECIDUI A ROVERELLA, ACERO TRILOBO E ALBERO DI GIUDA**

Il tipo di paesaggio vegetale contrapposto alla macchia-foresta sempreverde è costituito dai querceti decidui (boscaglia a Roverella, Cerrete, Rovereti) dal Castagneto e dalla Faggeta. Nel complesso la foresta caducifolia è caratterizzata da un adattamento a condizioni climatiche di aridità estiva meno pronunciata, precipitazioni nel complesso più elevate e temperature invernali leggermente più basse rispetto alla situazione della fascia costiera; tali condizioni si realizzano procedendo verso l'interno del territorio dove si possono localmente risolvere in mesoclimi relativamente continentali (foreste a Cerro e Farnetto a Manziana).

A condizioni climatiche di transizione con la situazione tipicamente mediterranea della fascia costiera, si accompagnano forme di vegetazione caducifolia a carattere caldo arido che spesso entrano in intimo contatto con la vegetazione sempreverde, costituendo formazioni miste.

Si tratta delle boscaglie in cui domina la Roverella (*Quercus pubescens*), con Orniello (*Fraxinus ornus*), Albero di Giuda (*Cercis siliquastrum*), con l'Acero Trilobo (*Acer Monspessulanum*), il Carpino orientale (*Carpinus orientalis*).

la struttura è quella di una boscaglia a densità eterogenea, dovuta alla diversa architettura delle singole specie costitutive. La sua distribuzione è approssimativamente parallela a quella della vegetazione mediterranea nelle zone di contatto, e penetra all'interno in corrispondenza delle zone forestali più sfruttate o addirittura si è insediata sulle cosiddette "zone marginali" o abbandonata da tempo. Assume notevole estensione nella zona di Monte Acqua Tosta (versante Sud); Monte Ianne (versante Est), e soprattutto nei territori a Nord della "Lungara".

Questa vegetazione è perciò quasi sempre derivata dalla degradazione di altri tipi forestali soprattutto attraverso la prolungata e intensa pressione del pascolo in passato, cui è seguita una situazione di abbandono delle attività che ha favorito la formazione della boscaglia di roverella. Nuclei originari di distribuzione possono essere individuati con grande probabilità intorno alle zone acclivi di Monte Ianne e rupi del complesso di Monte Pianangeli.

## **2.6. LE FITOCENOSI A CERRO**

I boschi di Cerro costituiscono la nota dominante del paesaggio vegetale dell'entroterra tolfetano. Sono prevalentemente costituiti da cedui a struttura complessa con tendenza ad assumere un aspetto pluristratificato nel caso possano raggiungere un certo sviluppo (in pratica se viene evitato almeno un turno di ceduzione) e in prevalenza composti da Cerro (*Quercus Cerris*), con un sottobosco o meglio un piano arboreo dominato, in cui è presente l'Acer minore (Loppo) (*Acer campestre*), l'Orniello e un vero e proprio sottobosco a pruno spinoso (*Prunus spinosa*), Biancospino (*Crataegus oxyacantha*), Ligustro (*Ligustrum vulgare*). Nell'ambito della cerreta vegeta in alcune località del comprensorio (Macchia di manziana e dintorni della zona di Monte S. Ansino) una quercia assai rara, e qui in condizione quasi relictuale, il farnetto (*Quercus frainetto*). La comparsa di questa specie nella cerreta, mette in luce l'esistenza di tracce di una fitocenosi molto simile alla fascia a Farnetto e Cerro caratteristica della parte meridionale della Penisola Balcanica, a carattere marcatamente continentale.

E' probabile che il taglio selettivo operato soprattutto in passato abbia portato alla rarefazione di questa specie e quindi alla successiva "uniformizzazione" delle Cerrete Tolfetane, cosicché due fitocenosi (Cerreta pura o con Carpino orientale e/o Carpino nero e Cerreta-farneta più continentale) corrispondenti a due diversi piani di vegetazione hanno assunto in seguito all'azione antropica fisionomia uguale. (Il Farnetto forniva materiale da opera non inferiore a quello della farnia)

## **2.7. LE FITOCENOSI A ROVERE**

A Nord dello spartiacque di Monte Urbano e la Rocca di Tolfa, le Cerrete si arricchiscono di un altro componente delle antiche foreste appenniniche, ormai ovunque in via di progressiva rarefazione; la Rovere (*Quercus petraea*), localm. Farnia. In concomitanza soprattutto con la presenza di carpino bianco (*Carpinus betulus*) e la diminuzione di Cerro, si può parlare di un vero e proprio orizzonte vegetazionale della Rovere, ormai pressochè assente sull'appennino, e qui nel tolfetano ancora discretamente conservato. Valgono per la Rovere le stesse considerazioni fatte a proposito del Farnetto per il taglio selettivo. Data la convivenza a stretto contatto con altre formazioni, il Rovereto è spessissimo una fitocenosi molto eterogenea, in quanto il piano arboreo annovera più specie quercine, carpini, spesso il Castagno, il Tiglio e a volte il Faggio (La Concia, Monte Urbano). I rapporti di abbondanza fra le specie legnose stanno in una sorta di delicato equilibrio instabile, che in natura avrebbe visto il succedersi ciclico di generazioni di alberi dominanti appartenenti alla stessa specie (alternanza di specie dominanti nel tempo), mentre in condizioni di antica utilizzazione antropica la fisionomia è determinata dalla ampiezza di turno di taglio delle varie specie legnose ceduo composto) oppure dal prevalere definitivo dell'una sull'altra nel caso di ceduo semplice.

## 2.8. LE FITOCENOSI A CASTAGNO

Sulla originarietà dei castagneti appenninici il dibattito è tuttora aperto, in quanto è difficile trovare castagneti in cui l'uomo non abbia determinato il prevalere del castagno sulle altre specie forestali. Anche nel comprensorio il dubbio è valido per tutti i grandi castagneti che costituiscono parte integrante del paesaggio vegetale del versante settentrionale dell'acrocoro. Ma la presenza di substrati litologici e pedologici particolari (acidità, scarso calcare attivo, ecc.) lasciano aperta la possibilità, peraltro molto verosimile, che nuclei di castagno spontanei possano in origine essere stati presenti nell'ambito dei querceti dove i suoli avevano le caratteristiche suindicate. In seguito alla conquista della foresta l'antichissimo coltivatore italico ha dato inizio a un processo di espansione del Castagno a partire da questi nuclei originari, a spese delle altre specie arboree, che venivano eliminate, creando l'antico paesaggio del castagneto da frutto, e passando in seguito anche a vere piantagioni, sempre però in corrispondenza dei suoi adatti. In seguito il dissodamento progressivo di territori pianeggianti e l'evoluzione delle tecniche agricole ha fatto in genere, negli ultimi due secoli, regredire il paesaggio del castagneto da frutto, trasformandolo in ceduo castanile, più consono al bisogno crescente di materiale legnoso che si era intanto venuto a determinare. In questo caso le antiche specie compagne del Castagno sono ricomparse qua e là nel ceduo senza prendere il sopravvento dato il veloce ritmo di accrescimento del castagno nei primi decenni di vita, fino al taglio di ceduzione.

I castagneti da frutto di tutto il comprensorio sono quindi interpretabili in questa prospettiva, come i cedui castanili della zona di Castagneto della Camera (in cui ricompare con insistenza nel sottobosco la Rovere, il carpino bianco, spesso il faggio), e i cedui misti della zona della Polveriera e del settore occidentale del Castagneto dei Cinque Bottini e delle zone di fondovalle agli Sbroccati, dove sono forse individuabili probabili aree originarie di castagno in querceto misto.

## 2.9. LE FITOCENOSI A FAGGIO

I veri e propri boschi di faggio sono individuabili solamente nella zona di Monte Urbano, dove sono presenti nel sottobosco gli autentici rappresentanti delle faggete appenniniche. Da questo settore si articola, in direzione Nord e Nord-est, una zona di distribuzione del faggio a carattere sporadico, in cui piccoli gruppi e esemplari isolati nei fondivalle o addirittura filari ripariali lungo i corsi d'acqua, testimoniano una regressione recente della faggeta stessa. In questo caso non si tratta che di querceti a cerro e Rovere o castagneti caratterizzati dalla presenza di faggio, più che di veri e propri lembi di faggeta.

La regressione documentata dal rarefarsi del Faggio, fra la sommità dell'acrocoro tolfetano e la zona a ovest del lago di Bracciano è il risultato sia di naturali fluttuazioni climatiche in senso continentale a favore dei querceti, che di una trasformazione in senso caldo-arido di tutta la vegetazione forestale da parte dell'uomo (taglio). Il Faggio perciò trova ormai possibilità di rifugio solo in ambienti a regime idrico più uniforme durante il corso dell'anno, in genere i valloni più profondi (Fosso dei cinque Bottini), dove si ricostituisce una seriazione "inversa" della vegetazione a partire dai crinali che ospitano vegetazione mediterranea, attraverso la cerreta, il castagneto, il querceto a rovere, il carpineto e la faggeta nel fondovalle. Tracce di una analoga seriazione sono presenti sulla sinistra orografica del fosso degli Sbroccati, dove è in atto una riappropriazione da parte del querceto a Cerro, Rovere e faggio di una zona dove l'uomo in

passato ha favorito la dominanza del castagno, ma che oggi in seguito alla trasformazione d'uso si va riorganizzando nella composizione floristica. Le faggete tolfetane sono considerate "sotto quota" rispetto ai normali limiti altitudinali della specie. Una campagna frequente e significativa è l'Agrifoglio (*Ilex aquifolium*) che caratterizza nell'appennino l'orizzonte più basso della faggeta.

## **2.10. I CESPUGLIETI**

La messa a coltura o la trasformazione di vasti territori in pascoli, il successivo abbandono di questi o una sostituzione nel tempo degli animali pascolanti con altri, hanno portato dapprima ad una sostituzione della foresta con il prato o il prato arborato e in seguito ad una evoluzione più o meno lenta di questa vegetazione verso fitocenosi sempre più prossime alla foresta, o in ogni caso con una aliquota di rappresentanti della originaria flora legnosa.

Sono nati così i cespuglieti che coprono attualmente notevoli estensioni di territorio e sono costituiti da specie che possono rivelare il tipo di vegetazione originaria della quale hanno preso il posto.

I cespuglieti mediterranei costituiti da Cisti (*Cistus salviaefolius* e *incanus*) o da Lentisco sono caratteristici di tutta l'area più intensamente sfruttata della fascia a foresta sempreverde da cui derivano, prendendo contatto con gli aspetti di macchia degradata. Coprono vaste estensioni a mosaico nell'entroterra e a Sud-Ovest di Ripa maiale. Sono spesso compenetrati di specie caratteristiche dei cespuglieti submediterranei.

Questi ultimi, che sono di gran lunga i più diffusi, nel caso siano dominati da Marruca (*Paliurus Spina-Christi*) e terebinto (*Pistacia terebinthus*), rivelano connessioni con l'ambiente della foresta mediterranea e soprattutto della boscaglia a Roverella. Sono presenti in particolare sui versanti dei rilievi che digradano verso Rio Fiume, dove esistono possibili aree di presenza originaria (zone acclivi) da cui si sono irradiati una volta che l'uomo ha aperto varchi nella foresta.

Nel caso in cui i cespuglieti siano costituiti da Rovo (*Rubus* sp.) Pruno spinoso, Biancospino, e Perastro, si tratta di forme di degradazione di cerrete, nel cui ambito furono ricavati pascoli nei quali queste specie in conseguenza del prevalere del pascolo bovino sull'ovino e caprino, riescono a costituire una copertura rada. caratteristici dei coltivi abbandonati sono invece i ginestreti che si insediano velocemente una volta cessato il continuo rimaneggiamento del suolo. Questa tipica vegetazione di sostituzione può evolvere nei suddetti cespuglieti a seconda della zona fitoclimatica.

## **2.11. PASCOLI**

Dal punto di vista botanico si tratta di brometi e Xerobrometi con aspetti a leguminose in zone argillose (*Sulla*) e piante annue mediterranee nelle zone più esposte e a suoli più superficiali. Un elemento caratteristico sono le popolazioni di carduacee in cui domina *Cynara* (*Carciofo selvatico*) che si sviluppano sui suoli ad elevato contenuto di azoto (sovrapascolamento); creano un meccanismo di alternanza con le specie pabulabili in quanto data la loro spinosità allentano per determinati periodi la pressione del pascolo su piccole superfici.

### **3. MATERIALI E METODI PER LA DETERMINAZIONE DEL BIOACCUMULO FOGLIARE**

#### **3.1. SCELTA DELLE STAZIONI PER IL BIOACCUMULO FOGLIARE**

L'area di indagine si trova all'interno del comprensorio tolfetano ed è delimitata da un rettangolo ideale di 10x14 km (fig.1).

Le 36 stazioni per la determinazione del bioaccumulo fogliare sono state individuate facendo riferimento ad un reticolo ideale a maglia quadrata di 2 km di lato, posizionato sull'area indicata in fig.1. La ricerca di bioaccumulatori con le caratteristiche idonee (es. appartenenza ad una specie o genere ampiamente diffuso sul territorio, buona esposizione della chioma da tutti i lati, assenza di fenomeni patologici e di disturbi evidenti di tipo locale etc.) non ha consentito di ottenere una distribuzione regolare delle stazioni. Per alcune maglie della griglia, infatti, non è stato possibile costituire le stazioni, ricorrendo quindi ad una ubicazione fuori griglia, esterna alle maglie periferiche, come di seguito elencato:

- per il primo anno, nel quadrante relativo alla stazione 26 non è stato possibile individuare una stazione rispondente alle caratteristiche richieste a causa sia alla vicinanza al versante di Monte Cucco, dove nel 1995 si era sviluppato un incendio che avrebbe potuto essere causa di interferenza, che allo stato non idoneo delle chiome delle piante potenzialmente utilizzabili; nel 1996 le condizioni delle chiome delle piante potenzialmente idonee hanno invece consentito la costituzione della stazione,
- stazione 27 risulta all'interno dello stesso quadrante della stazione 28, vicino alla linea di separazione tra le due, però con una distanza di circa 1,7 km tra le stazioni,
- la stazione 30 è stata costituita all'esterno del relativo quadrante a causa dell'assenza di querce con le caratteristiche richieste dalla metodologia (cfr. paragrafo 3.2),
- nei quadranti che avrebbero dovuto ospitare le stazioni 31 e 32, ubicati nella zona Sud-Ovest della griglia, non è stato possibile trovare alberi idonei per la determinazione del bioaccumulo fogliare e per ovviare a questa situazione si sono individuate due stazioni esterne al reticolo, in corrispondenza dello spigolo Sud-Ovest della griglia, denominate come 31 e 31II in riferimento al quadrante di spigolo,.
- nel quadrante comprendente la parte a sud dell'abitato di Tolfa sono state individuate due stazioni (18 e 18 II) al fine di ottenere una maggiore densità di stazioni nei pressi di un'area dove influenza antropica è relativamente più elevata rispetto al resto del territorio indagato.

Le stazioni sono state riportate sulla cartografia tecnica regionale della regione Lazio mediante la segnalazione del Punto di Riferimento della stazione, le cui coordinate sono state determinate mediante l'utilizzo della tecnica DGPS (Differential Global Positioning System) che utilizza un ricevitore satellitare portatile per il rilevamento della posizione in campo ed un'altro ricevitore satellitare posizionato su di un punto geografico noto, per il calcolo dell'errore di misura durante il periodo di rilevamenti in campo. L'incertezza della misura definita come CEP (Circular Error Probable definibile anche come 50° percentile), ottenuta con un ricevitore satellitare portatile Trimble GEO-EXPLORER e l'applicazione della tecnica differenziale, è di 5 m. L'ubicazione dei P.R. rispetto alle piante selezionate, condizionata dall'ottenimento della migliore ricezione dell'apparecchio di misura della posizione, è riconducibile alle seguenti casistiche:

- ai margini della strada asfaltata più vicina,
- sui pali di sostegno dei cancelli di accesso ai fondi,
- all'interno di radure situate nei pressi degli alberi selezionati.

Le stazioni sono state descritte con apposite monografie, allegate alla presente relazione, che riportano per ogni stazione le seguenti informazioni:

appendice A

- cartografia in scala 1:10.000 circa riportante un quadrante di 2x2 km in cui la stazione risulta posizionata baricentricamente,

appendice B

- numero identificativo della stazione,
- numero identificativo dell'albero corrispondente a quello apposto con vernice acrilica sul tronco,
- specie,
- due diametri ortogonali del tronco a petto d'uomo per ogni albero,
- esposizione,
- pendenza,
- distanza dalla carrabile più vicina,
- altitudine,
- coordinate del P.R. (sistema nazionale Gauss Boaga),
- località,
- note (che comprendono anche le indicazioni per facilitare il ritrovamento degli alberi selezionati),

Il quadro sinottico della cartografia monografica relativa alle stazioni (fig. 2) consente di definire il percorso da effettuare per raggiungere ogni singola stazione.

### **3.2. SCELTA DEGLI ALBERI**

Il piano concordato con le Autorità competenti prevede, per la scelta degli alberi da utilizzare per il monitoraggio relativo al bioaccumulo fogliare, le seguenti indicazioni metodologiche:

- A) scelta di 3 alberi campione (più 2 di riserva) per ogni stazione,
- B) gli alberi devono appartenere ad una specie o genere ampiamente diffuso sul territorio,
- C) le chiome devono risultare esposte da tutti i lati e non devono presentare fenomeni patologici e disturbi evidenti di tipo locale,
- D) gli alberi devono presentare uniformità di età.

Inoltre il piano di monitoraggio suddetto prevedeva il campionamento del suolo al fine di valutare il contributo dell'assorbimento radicale al contenuto fogliare di elementi in traccia

A causa delle difficoltà nel reperimento di alberi con le caratteristiche sopra elencate, le indicazioni metodologiche sono state in alcuni casi modificate, procedendo ad un'ottimizzazione in relazione alle reali condizioni operative; di seguito vengono esposte per ciascuna indicazione le condizioni di applicazione e le eventuali modifiche apportate:

- gli alberi selezionati appartengono al genere *Quercus* e precisamente alle specie *Q. cerris* e *Q. pubescens*, presenti in tutto il territorio considerato: relativamente a quest'ultima specie occorre osservare che alcune caratteristiche morfologiche farebbero pensare ad un ibrido *Q. petraea* x *Q. pubescens*,
- ogni stazione è costituita da tre piante della stessa specie, tranne la stazione 17 dove la pianta n.1 è un cerro, mentre le piante n. 2 e n. 3 sono roverelle,

- l'applicazione delle indicazioni al punto A ha determinato diverse difficoltà poichè non è stato possibile disporre, nella maggior parte dei casi, di più di 3 alberi aventi le caratteristiche richieste, quindi non è stata possibile l'identificazione di 2 alberi di riserva. Nel caso dovessero verificarsi inconvenienti alle piante scelte, l'alternativa è costituita dalla ricerca di un nuovo gruppo di alberi all'interno della stessa maglia.
- nella stazione 30 non è stato possibile reperire la terza pianta, limitando così a 2 alberi il prelievo fogliare.
- l'assenza di fitopatologie evidenti è stata accertata poche settimane prima di ciascun campionamento (1995, 1996 e 1997) a cura dei fitopatologi (Dr. Massimo Biagioni, Dr. Alberto Panicucci e prof. Giacomo Lorenzini), che hanno condotto il concomitante monitoraggio fitopatologico del verde urbano e delle specie arbore spontanee previsto dal piano di monitoraggio (Biagioni e Lorenzini, 1996; Biagioni e Lorenzini, 1997; Panicucci, Biagioni e Lorenzini, 1998).
- non è stato possibile ottenere un'uniformità di età su tutto il territorio, vista anche la difficoltà di reperimento di alberi idonei, mentre si è cercato di ottenere l'uniformità di età all'interno della stazione.
- L' uniformità di età della foglia, che diversi autori ritengono fondamentale (Wagner G., 1990 e Ernst, W. H. O., 1990), è stata ottenuta campionando le foglie più vecchie presenti sui rami selezionati.

### **3.3. CAMPIONAMENTO E PREPARAZIONE DEI CAMPIONI**

#### **3.3.1. Foglie**

Le indicazioni di campionamento contenute nel piano di monitoraggio concordato prevedono:

- il periodo di raccolta coincidente con la fine della stagione vegetativa, prima del cambiamento di colore delle foglie,
- il prelievo di fronde (alla stessa altezza per tutti gli alberi), dai diversi lati della chioma, che abbiano foglie esposte alla luce,
- la raccolta delle foglie più vecchie, per un totale di almeno 6 g di sostanza secca,
- il lavaggio delle foglie con acqua distillata o demineralizzata,
- l'essiccamento del materiale raccolto alla temperatura massima di 40°C, al fine di evitare la perdita degli elementi più volatili,

I campionamenti di foglie sono stati effettuati dal 5 al 7 settembre 1995, per il primo anno, dal 10 al 24 settembre 1996, per il secondo anno, e dal 8 al 10 settembre 1997 per il terzo anno.

Il prelievo è stato eseguito mediante il taglio di fronde, con sveltatore montato su palo estensibile, in 4 punti della chioma disposti agli estremi di due assi ortogonali ideali ed a un'altezza dal piano di campagna compresa tra i 4 ed i 6 m.

Le fronde campionate risultavano non sovrastate da altre fronde e quindi esposte alle ricadute. Dalle fronde così prelevate si sono asportate le foglie più vecchie, che solitamente sono inserite nella parte basale dei rametti, facendo attenzione che non fossero presenti necrosi o ingiallimenti; l'asportazione è stata effettuata tagliando le foglie al punto di inserimento del picciolo nella lamina fogliare con l'ausilio di forbici di acciaio inox e di guanti non talcati (i guanti venivano cambiati ad ogni stazione).

La quantità totale di foglie prelevata da ciascun albero è stata di circa 40 g in peso fresco corrispondente ad una quantità in peso secco sicuramente maggiore di 6 g per ogni albero.

Il campioni, costituiti da quantità uguali di foglie provenienti da ognuno dei 4 punti di prelievo di ogni singola chioma (10g di peso fresco per ognuno dei 4 punti di prelievo di ogni singola chioma per un totale di 40 g di peso fresco), sono stati messi in sacchetti di polietilene (un sacchetto per ogni pianta) e conservati a + 4°C per un periodo non superiore alle 48 ore, in attesa della preparazione.

Ad ogni stazione si è provveduto al lavaggio delle forbici con acqua demineralizzata ed al cambio dei guanti monouso non talcati.

La preparazione dei campioni è consistita in un lavaggio con acqua distillata (2 volte per 30 secondi) al fine di standardizzare i campioni raccolti su di un territorio dove gli eventi piovosi precedenti il periodo di raccolta possono risultare non estesi o di diversa entità da stazione a stazione; in pratica si simula un evento piovoso simile per tutte le stazioni. Il lavaggio con acqua distillata, secondo diversi autori segnalati da Djingova R. et al. (1994), comporterebbe la sola parziale rimozione di Pb (da 10 a 80%) e piccoli cambiamenti per gli altri metalli pesanti; occorre notare che lo stesso effetto è imputabile alla pioggia come segnalato dallo stesso autore. La perdita poco rilevante della maggior parte degli elementi in traccia potrebbe essere spiegata dall'ipotesi di intrappolamento del particolato aerodisperso nelle cere epicutcolari durante la crescita della foglia (Bargagli 1993, Djingova R. et al. 1994) oppure dall'adesione alla superficie fogliare dovuta alla presenza di essudati.

I campioni lavati sono stati essiccati in stufa a circolazione forzata ad una temperatura di 35°C al fine di evitare la perdita degli elementi più volatili (Hg).

### **3.3.2. Suoli**

La metodologia applicata ha comportato l'asportazione di uno strato superficiale di circa 1-2 cm seguita dal carotaggio sino ad una profondità di circa 50 cm con trivella manuale del diametro di 7 cm. Nei terreni a scheletro grossolano la profondità di prelievo è stata minore (compresa fra i 20 - 30 cm).

Sono stati effettuati 4 campionamenti di terreno fuori chioma per ogni singola pianta, praticando i carotaggi secondo uno schema a croce. Tutti i campioni di ogni stazione (12 campioni) sono stati miscelati ed è stato costituito un campione omogeneo. In alcune stazioni non è stato possibile effettuare il 4° prelievo per alcune piante a causa della presenza di strade o canali.

La preparazione dei campioni è stata eseguita secondo quanto indicato nel metodo 2 "Preparazione del campione e determinazione dello scheletro" contenuto nel Decreto 11 maggio 1992 del Ministero dell'Agricoltura e Foreste.

## **3.4. METODOLOGIE ANALITICHE**

### **3.4.1. Foglie**

I campioni di foglie essiccati, relativi a ciascun albero campionato, sono stati macinati grossolanamente e quindi si è proceduto alla costituzione del campione unico di stazione composto da 5 g di foglie per ognuno degli alberi campionati nella stazione. Il campione stazione così costituito è stato macinato finemente in mulino planetario con giare in agata. Dal campione finemente macinato sono state prelevate le seguenti quantità:

- 250 mg per la mineralizzazione e la determinazione degli elementi in traccia,

- 100-200 mg per la determinazione del Hg con analizzatore automatico AMA254 Altec-F.K.V. (combustione in forno catalitico a 750°C, raccolta dei vapori di Hg su trappola in Au, riscaldamento della trappola e lettura finale dei vapori di Hg mediante assorbimento atomico),
- 1g per la determinazione dell'umidità residua a 80°C.

La determinazione degli elementi in traccia è stata effettuata sulla soluzione ottenuta dalla mineralizzazione dei campioni in contenitore di teflon a pressione, con una miscela composta da HNO<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> e HF (7ml+3ml+0,2ml), posto in forno a microonde per circa 10 minuti.

Per As, Be, Cd, Cr, Cu, Ni, Pb e V si è proceduto alla lettura con spettrometria di massa con sorgente al plasma (ICP-MS).

Per Al, Mn, Ti e Zn si è proceduto alla lettura con spettrometria di emissione atomica con plasma induttivamente accoppiato (ICP-AES).

Inoltre per As si è proceduto anche ad un confronto con spettrometria di assorbimento atomico con generazione di idruri e sistema di iniezione in flusso (FI-HG-AAS).

Il mercurio è stato determinato con l'analizzatore automatico di Hg AMA254 Altec-F.K.V. Lo strumento utilizza la seguente tecnica:

- un'aliquota di campione essiccato tal quale, che varia da 100 a 200 mg in relazione al contenuto di Hg, viene sottoposta a combustione in forno catalitico a 750°C,
- i vapori di Hg sono raccolti su trappola in Au,
- in seguito la trappola viene riscaldata ad alta temperatura ed il mercurio in tal modo rilasciato viene determinato mediante assorbimento atomico.

Per la verifica dell'accuratezza e della precisione della metodologia adottata per As, Be, Cd, Cr, Cu, Ni, Pb e V sono state effettuate alcune determinazioni su materiale vegetale certificato (NIST 1573 "Tomato leaves").

Analisi dello standard NIST 1573 "Tomato leaves" usando la miscela HNO<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> e HF e ICP-MS

Elemento	Valore certificato (µg/g)	Valore trovato (µg/g)
As	0.27 ± 0.050	0.552 + 0.044
Be	( 0.032 ) <sup>a</sup>	0.036 + 0.003
Cd	2.5 + 0.2	2.52 + 0.02
Cr	4.5 + 0.5	4.34 + 0.39
Cu	11 + 1	9.87 + 0.15
Mn	238 + 7	245 + 7
Ni	1.3 + 0.2	1.46 + 0.01
Pb	6.3 + 0.3	5.49 + 0.10
V	1.2 + 0.2	1.61 + 0.008
Zn	62 + 6	71.3 + 2.2

(a) valore indicativo riportato da NIST.

La determinazione di As nello standard sopra citato è stata effettuata anche con la metodica che prevede l'utilizzo della spettrometria di assorbimento atomico con generazione di idruri e

sistema di iniezione in flusso (FI-HG-AAS); nella tabella seguente sono riportati i valori di riferimento ed i risultati ottenuti.

Analisi dello standard NIST 1573 "Tomato leaves" usando la miscela HNO<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> e HF e FI-HG-AAS.

Elemento	Valore certificato (µg/g)	Valore trovato (µg/g)
As	0.27 ± 0.050	0.257 ± 0.021

Dal confronto tra i valori di concentrazione di As trovati con le due tecniche suddette ed il valore certificato si è evidenziata l'esistenza di interferenze nella determinazione di As con la tecnica ICP-MS su tali matrici vegetali; quindi la concentrazione di As nei campioni di foglie raccolti è stata determinata con la tecnica FI-HG-AAS, che ha consentito di ottenere una migliore precisione ed accuratezza.

Anche per la determinazione di Hg con l'utilizzo di analizzatore automatico è stata effettuata la verifica dell'accuratezza e della precisione mediante l'analisi di 2 materiali vegetali certificati che ha fornito i seguenti risultati:

Analisi degli standard NIST 1573 "Tomato leaves" e NIST 1575 "Pine needles" con analizzatore automatico di Hg

	Valore indicato	Valore trovato
Hg in NIST 1573 "Tomato leaves"	100 ng/g	95,2 ± 12,5 ng/g

	Valore certificato	Valore trovato
Hg in NIST 1575 "Pine needles"	150±50 ng/g	137,7 ± 8,8 ng/g

### 3.4.2. Suoli

Sui suoli preparati come indicato al capitolo precedente sono state effettuate le seguenti determinazioni:

- Determinazione del pH (D.M. 11 maggio 1992 - Metodo 7 - pH in acqua)
- Determinazione dell'umidità (D.M. 11 maggio 1992 - metodo 3)
- Determinazione del calcare totale (D.M. 11 maggio 1992 - metodo 9)
- Determinazione del calcare attivo (D.M. 11 maggio 1992 - metodo 10)
- Determinazione della sostanza organica (D.M. 11 maggio 1992 - metodo 15)
- Determinazione fosforo assimilabile (D.M. 11 maggio 1992 - metodo 23)
- Determinazione della C.S.C. totale (D.M. 11 maggio 1992 - metodo 27)
- Determinazione delle basi di scambio (D.M. 11 maggio 1992 - metodo 30)
- Determinazione degli elementi in traccia assimilabili (metodo S.I.S.S., 1985)

- Determinazione dell'azoto totale mediante analizzatore elementare CHN Perkin Elmer 2400 CHN (combustione a 950°C in presenza di ossigeno puro e determinazione di CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O e N<sub>2</sub>).

La determinazione delle basi di scambio (Ca, Mg, Na, K) negli estratti ottenuti dai suoli con il metodo 30 è stata effettuata con la tecnica ICP-AES.

La determinazione degli elementi in traccia negli estratti ottenuti dai suoli con il metodo sopra indicato è stata effettuata con le seguenti tecniche:

- ICP-MS per As, Be, Cd, Cr, Cu, Ni, Pb, V, Al, Mn, Ti e Zn,
- FI-HG-AAS per Hg.

#### 4. RISULTATI RELATIVI AL BIOACCUMULO FOGLIARE

##### 4.1. CARATTERIZZAZIONE PEDOLOGICA DELLE STAZIONI

Le stazioni di bioaccumulo fogliare sono state caratterizzate dal punto di vista pedologico sulla base della determinazione dei parametri chimici. Nelle seguenti tabelle si riportano le principali caratteristiche pedochimiche di ciascuna stazione ed un giudizio sintetico ai fini agronomici sulle caratteristiche rilevate.

##### Parametri chimici dei suoli ai fini agronomici

Stazione	pH	Calcare attivo %	Calcare totale %	P assim. ppm P2O5	Azoto totale N %	Ca scamb. BaCl2+TEA % CSC	Mg scamb. BaCl2+TEA % CSC	K scamb. BaCl2+TEA % CSC	C.S.C. meq/100g	Saturaz. basica %
1	7,78	2,3	2,5	115	0,17	92	5,6	1,3	25,11	99
2	8,07	8,8	18,6	7	0,19	96	2,5	1,0	23,40	100
3	5,46	ass.	ass.	5	0,11	18	5,4	0,9	11,33	25
4	5,67	ass.	ass.	7	0,15	23	4,2	1,3	13,80	29
5	7,76	2	2	5	0,11	88	5,7	3,5	13,86	97
6	6,02	ass.	ass.	9	0,22	53	15,3	0,8	23,07	70
7	5,84	ass.	ass.	14	0,18	38	6,0	1,9	9,65	46
8	6,58	ass.	ass.	7	0,13	46	8,3	1,3	12,50	56
9	5,44	ass.	ass.	7	0,17	20	4,2	1,3	14,04	26
10	5,92	ass.	ass.	18	0,17	43	7,4	4,1	16,55	55
11	7,91	4,8	20,7	9	0,44	95	3,1	1,8	27,90	100
12	8,15	9,3	24,4	5	0,09	93	5,7	1,1	12,60	100
13	6,76	ass.	ass.	25	0,28	70	5,3	1,9	20,92	78
14	8,15	12	30,2	9	0,26	92	7,2	0,7	20,00	100
15	6,81	ass.	ass.	5	0,14	59	8,1	4,1	16,25	71
16	7,01	ass.	ass.	7	0,27	73	6,0	0,5	23,43	80
17	6,26	ass.	ass.	18	0,18	61	15,2	0,3	25,20	77
18	7,83	1,5	2	9	0,23	90	4,3	0,7	18,34	96
18 II	7,73	8,8	17,7	18	0,46	93	4,9	1,5	26,00	100
19	7,71	1,3	2	7	0,10	82	6,8	0,7	14,61	90
20	8,10	9,8	29,1	9	0,24	92	6,1	1,5	23,00	100
21	7,95	15,3	28,6	7	0,26	95	3,1	1,4	22,00	100
22	5,54	ass.	ass.	9	0,19	34	16,4	0,8	15,95	52
23	7,68	6	18,5	25	0,29	95	3,8	0,9	21,80	100
24	7,77	13,5	17,8	39	0,19	95	3,9	1,0	25,60	100
25	8,06	3,5	37,1	11	0,25	96	3,1	0,9	26,40	100
26	7,67	2,4	4,6	4	0,42	85	3,0	3,2	28,90	92
27	6,71	ass.	ass.	7	0,14	73	8,5	0,9	11,99	83
28	8,01	3,3	12,7	5	0,20	94	5,1	0,9	22,00	100
29	7,97	7,3	20,5	14	0,32	93	5,8	0,8	23,20	100
30	7,77	2,7	4	18	0,17	82	17,5	0,8	26,60	100
31	8,04	1,7	4,5	30	0,43	91	5,3	1,2	33,00	100
31 II	7,88	2,7	4,9	9	0,31	95	4,0	0,3	33,40	100
33	7,15	1	2	7	0,22	87	11,5	0,5	17,10	99
34	7,85	7	15	9	0,21	95	3,3	0,8	24,30	100
35	6,69	ass.	ass.	9	0,13	83	14,3	0,8	25,88	98

Criteria di valutazione agronomica in funzione dei risultati dell'analisi chimica dei suoli

pH	Reazione del suolo	Indice in tabella
3 - 4.5	fortemente acida	1
4.6 - 5.5	acida	2
5.6 - 6.5	subacida	3
6.6 - 7.5	neutra	4
7.6 - 8.5	subalcalina	5
8.6 - 9.5	alcalina (basica)	6
9.6 - 10.5	fortemente alcalina	7

Riferimento bibl.

Gisotti G., 1988

Calcare attivo (%)	Valutazione	Indice in tabella
< 0.5	assente	1
0.5 - 5	basso	2
5 - 10	moderato	3
10 - 15	alto	4
> 15	molto alto	5

Riferimento bibl.

Regione E. R.

Calcare totale CaCO <sub>2</sub> (%)	Valutazione	Indice in tabella
< 0.5	terreno non calcareo	1
0.5 - 1	terreno molto scarsamente calcareo	2
1 - 5	terreno scarsamente calcareo	3
5 - 10	terreno moderatamente calcareo	4
10 - 25	terreno molto calcareo	5
25 - 40	terreno fortemente calcareo	6
> 40	terreno estremamente calcareo	7

Riferimento bibl.

Regione E. R.

P assimilabile (metodo Olsen)		
CSC	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (soglia di sufficienza) ppm	Indice in tabella
< 10	50	SI/NO
10 - 20	70	SI/NO
> 20	80	SI/NO

Riferimento bibl.

Sequi P., 1991

Azoto totale (metodo Kjeldahl)	Relativa dotazione del suolo	Indice in tabella
< 0.1 %	terreno povero	1
0.1 - 0.2 %	terreno mediamente provvisto	2
0.2 - 0.3 %	terreno ricco	3
0.3 - 0.5 %	terreno molto ricco	4
> 0.5 %	terreno umifero	5

Riferimento bibl.

Gisotti G., 1988

Calcio scambiabile (Ba Cl <sub>2</sub> + TEA)		
Ca (% CSC)	Valutazione	Indice in tabella
< 35	molto basso	1
35 - 55	basso	2
56 - 70	ottimo	3
> 70		4

Riferimento bibl.

Sequi P., 1991

Magnesio scambiabile (Ba Cl <sub>2</sub> + TEA)			
Mg (% CSC)	Valutazione	Indice in tabella	
< 3	basso	1	
3 - 10	medio	2	
> 10	alto	3	

Riferimento bibl.

Sequi P., 1991

Potassio scambiabile (Ba Cl <sub>2</sub> + TEA)		
K (% CSC)	Valutazione	Indice in tabella
< 2	basso	1
2 - 5	medio	2
> 5	alto	3

Riferimento bibl.

Sequi P., 1991

Capacità di scambio cationico		
(CSC)	Valutazione	Indice in tabella
< 10 meq/100g	bassa	1
10 - 20 meq/100g	media	2
> 20 meq/100g	alta	3

Riferimento bibl.

Sequi P., 1991

Giudizi agronomici indicizzati (vedi tabelle precedenti)

Stazione	pH	Calcare attivo	Calcare totale	P* assim.	Azoto totale N	Ca scamb. BaCl2+TEA	Mg scamb. BaCl2+TEA	K scamb. BaCl2+TEA	C.S.C.	Saturaz. basica
1	5	2	2	SI	2	4	2	1	3	4
2	5	3	5	NO	2	4	1	1	3	4
3	2	1	1	NO	2	1	2	1	2	1
4	3	1	1	NO	2	1	2	1	2	1
5	5	2	3	NO	2	4	2	2	2	4
6	3	1	1	NO	3	2	3	1	3	3
7	3	1	1	NO	2	2	2	1	1	2
8	4	1	1	NO	2	2	2	1	2	2
9	2	1	1	NO	2	1	2	1	2	1
10	3	1	1	NO	2	2	2	2	2	2
11	5	2	5	NO	4	4	2	1	3	4
12	5	3	5	NO	1	4	2	1	2	4
13	4	1	1	NO	3	3	2	1	3	3
14	5	4	6	NO	3	4	2	1	2	4
15	4	1	1	NO	2	3	2	2	2	3
16	4	1	1	NO	3	4	2	1	3	3
17	3	1	1	NO	2	3	3	1	3	3
18	5	2	3	NO	3	4	2	1	2	4
18 II	5	3	5	NO	4	4	2	1	3	4
19	5	2	3	NO	2	4	2	1	2	4
20	5	3	6	NO	3	4	2	1	3	4
21	5	5	6	NO	3	4	2	1	3	4
22	2	1	1	NO	2	1	3	1	2	2
23	5	3	5	NO	3	4	2	1	3	4
24	5	4	5	NO	2	4	2	1	3	4
25	5	2	6	NO	3	4	2	1	3	4
26	5	2	3	NO	4	4	2	2	3	4
27	4	1	1	NO	2	4	2	1	2	3
28	5	2	5	NO	2	4	2	1	3	4
29	5	4	5	NO	4	4	2	1	3	4
30	5	2	3	NO	2	4	3	1	3	4
31	5	2	3	NO	4	4	2	1	3	4
31 II	5	2	3	NO	4	4	2	1	3	4
33	4	2	3	NO	3	4	3	1	2	4
34	5	3	5	NO	3	4	2	1	3	4
35	4	1	1	NO	2	4	3	1	3	4

\* Dotazione di P assimilabile sufficiente

#### 4.2. CONDIZIONI FITOSANITARIE DEGLI ALBERI SOTTOPOSTI A PRELIEVO

Gli alberi selezionati per il prelievo delle foglie sono stati sottoposti a controlli fitosanitari per ciascun anno di prelievo al fine di accertarne l'idoneità. I controlli sono stati effettuati dai fitopatologi che ha condotto l'indagine epidemiologica forestale sui corpi boscati ((Biagioni e Lorenzini, 1996; Biagioni e Lorenzini, 1997; Panicucci, Biagioni e Lorenzini, 1998).

#### 4.3. ELEMENTI IN TRACCIA ASSIMILABILI NEL SUOLO

Nei suoli di ciascuna stazione sono stati determinati gli elementi in traccia assimilabili, al fine di valutarne la disponibilità per gli alberi selezionati. Il metodo utilizzato (cfr. 3.4.2) è espressamente indicato per la valutazione della concentrazione della frazione assimilabile di Mn, Zn, Cu, Cd, Cr, Pb, Ni e Hg dalla Società Italiana della Scienza del Suolo (S.I.S.S., 1985); per V, Be, Al, As e Ti, in mancanza di metodi ufficiali, si è ritenuto opportuno l'utilizzo del metodo suddetto

Nella tabella seguente sono riassunti i valori di concentrazione degli elementi in traccia assimilabili nei suoli di ogni stazione.

**Frazione assimilabile dal suolo**

Stazione	Al mg/kg	As mg/kg	Be mg/kg	Cd mg/kg	Cr mg/kg	Cu mg/kg	Hg mg/kg	Mn mg/kg	Ni mg/kg	Pb mg/kg	Ti mg/kg	V mg/kg	Zn mg/kg
1	74,1	1,11	0,08	0,04	0,11	1,40	<0,001	255,5	2,54	2,60	5,50	0,92	0,18
2	51,2	<0,01	0,03	0,04	0,55	0,92	<0,001	357,4	2,33	1,30	0,74	0,57	<0,1
3	213,0	0,13	0,06	0,01	0,07	0,30	<0,001	17,3	0,17	0,77	1,04	0,11	<0,1
4	271,3	<0,01	0,08	0,02	0,06	0,41	0,001	36,3	0,25	1,95	1,12	0,09	<0,1
5	67,6	0,12	0,06	0,02	0,06	1,01	0,010	99,5	0,99	2,07	4,74	0,73	<0,1
6	97,3	2,76	0,10	0,04	0,03	1,47	0,002	158,5	2,00	4,37	2,16	0,26	1,51
7	100,3	3,84	0,01	0,02	0,04	0,66	0,002	17,8	0,25	1,64	1,08	0,11	0,15
8	119,4	3,00	0,05	0,02	0,05	4,39	0,001	18,3	0,28	3,53	1,02	0,16	0,52
9	348,8	<0,01	0,06	0,02	0,06	0,26	<0,001	12,4	0,14	1,44	1,11	0,12	<0,1
10	92,8	<0,01	0,21	0,05	0,02	1,54	<0,001	99,9	0,51	4,91	2,44	0,57	0,89
11	66,1	<0,01	0,02	0,10	0,25	1,20	0,003	339,5	2,90	2,29	0,86	0,69	<0,1
12	41,7	<0,01	0,01	0,03	0,94	0,32	0,007	285,3	2,87	1,21	0,54	0,39	<0,1
13	80,6	4,24	0,01	0,03	0,05	1,11	<0,001	148,2	0,92	2,21	2,81	0,34	0,24
14	44,4	<0,01	0,00	0,02	0,89	0,57	<0,001	231,1	2,08	0,69	0,44	0,36	<0,1
15	62,5	<0,01	0,29	0,02	0,04	11,07	0,002	204,4	0,47	7,55	5,97	1,15	3,47
16	61,1	<0,01	0,02	0,03	0,06	1,35	<0,001	76,2	0,99	1,62	3,12	0,17	<0,1
17	101,5	1,47	0,01	0,60	0,11	8,14	0,001	200,4	2,41	28,70	2,89	0,18	24,74
18	45,9	0,12	0,02	0,04	0,03	3,30	<0,001	694,3	5,49	4,22	3,38	0,30	0,12
18 II	29,9	<0,01	0,01	0,03	0,62	1,12	<0,001	151,5	2,60	3,98	0,44	0,95	<0,1
19	21,7	0,48	0,07	0,01	0,05	27,27	<0,001	67,9	1,19	5,69	2,59	0,52	<0,1
20	22,9	<0,01	0,01	0,03	0,40	0,85	<0,001	306,2	2,21	3,78	1,07	0,40	<0,1
21	34,5	<0,01	0,01	0,04	0,92	0,37	0,001	239,7	2,28	4,18	0,52	0,53	<0,1
22	81,8	<0,01	0,01	0,01	0,09	0,40	<0,001	44,4	1,07	4,26	1,50	0,05	<0,1
23	21,2	<0,01	0,01	0,04	0,63	0,90	<0,001	149,8	2,47	1,10	0,49	0,94	0,11
24	38,2	0,15	0,03	0,05	0,14	5,41	<0,001	331,9	3,69	1,83	0,56	0,66	1,59
25	17,3	<0,01	0,01	0,08	0,42	1,04	0,010	211,9	2,22	0,60	0,42	0,43	<0,1
26	0,9	0,01	<0,01	0,14	<0,01	1,15	<0,01	28,0	0,79	1,80	2,60	0,01	1,54
27	121,8	0,16	0,12	0,03	0,06	0,56	0,270	37,3	0,78	3,64	1,75	0,25	<0,1
28	27,0	<0,01	0,02	0,02	0,44	1,46	0,006	403,8	3,94	0,72	0,78	0,87	<0,1
29	21,3	<0,01	0,01	0,05	0,83	0,92	0,004	168,5	2,85	0,64	0,46	1,46	<0,1
30	126,9	<0,01	0,03	0,10	0,13	9,97	0,002	453,8	5,06	2,01	9,06	0,66	8,21
31	66,5	<0,01	0,02	0,07	0,07	2,83	0,002	177,4	2,30	4,41	0,65	1,30	0,89
31II	71,4	<0,01	0,03	0,10	0,13	1,33	0,007	231,2	2,19	2,53	0,69	1,26	<0,1
33	66,1	<0,01	0,02	0,03	0,05	2,47	0,006	260,9	2,36	3,38	2,32	0,37	0,34
34	33,2	<0,01	0,03	0,05	0,57	1,32	0,050	119,9	3,20	1,81	0,52	1,50	<0,1
35	80,7	<0,01	0,03	0,42	0,08	7,20	<0,001	218,4	4,20	2,40	3,99	0,48	1,54

**Alluminio**

La sua mobilità nei suoli è strettamente dipendente dal pH: in suoli acidi con pH inferiore a 5.5 la mobilità dell'Al aumenta improvvisamente e compete con gli altri cationi per i siti di scambio. Le specie organiche alluminate contribuiscono alla solubilità dell'Al. L'Al mobile nel suolo acido può essere assorbito rapidamente dalle piante provocando stress chimico (rallentamento crescita radicale, suscettibilità alla siccità, scarso utilizzo dei nutrienti del suolo).

Nell'area di studio la frazione assimilabile di Al risulta compresa tra 17 e 348 mg/kg; occorre comunque osservare che nella maggior parte delle stazioni che presentano valori di pH neutri o subalcalini tali concentrazioni raggiungono il valore massimo di 126 mg/kg p.s.; solamente nelle stazioni con pH acido o sub acido si raggiungono i valori più elevati. In accordo con quanto

indicato in letteratura, infatti, anche in questo caso specifico si registra una correlazione negativa ( $r = -0,7332$ ) altamente significativa ( $p < 0,001$ ) tra la concentrazione della frazione assimilabile di Al ed il pH del suolo.

### **Arsenico**

L'arsenico si trova spesso associato a substrati pedogenetici contenenti arsenopiriti, in aree con presenza di sorgenti idrotermali ad alta temperatura ed in zone interessate da fenomeni geotermici. Substrati pedogenetici come argille ed argilliti possono presentare valori di As totale fino a 900 mg/kg p.s., mentre nelle rocce fosfatiche le concentrazioni possono raggiungere i 200 mg/kg p.s. (Abollino e al., 1996 b). Sequi (1991) riporta una concentrazione anomala naturale di 2.500 mg/kg di As segnalata da autori inglesi.

Nel comprensorio tolfetano i valori della frazione assimilabile di As oscillano da valori inferiori al limite di rilevabilità ( $< 0,01$  mg/kg p.s.) a 4,24 mg/kg p.s.; in generale i valori di concentrazione  $> 1$  mg/kg p.s. sono rilevati in suoli acidi e subacidi ad eccezione della stazione 1 che presenta una reazione neutra del suolo.

### **Berillio**

Dal punto di vista mineralogico il Be risulta presente, come costituente minore, in molti silicati ed in modo particolare nei silicati di alluminio (Grill E., 1963).

Nel territorio di indagine la concentrazione della frazione assimilabile risulta, in alcune stazioni, inferiore al limite di rilevabilità di 0,01 mg/kg p.s., mentre il valore massimo è di 0,29 mg/kg p.s.

### **Cadmio**

Nella chimica del suolo è fortemente associato allo Zn ma sembra possedere una maggiore affinità per lo S rispetto allo Zn, manifestando inoltre una più elevata mobilità in ambienti acidi.

I valori di concentrazione della frazione assimilabile nel territorio indagato sono compresi tra 0,01 e 0,6 mg/kg p.s.

Le concentrazioni rilevate rientrano nell'intervallo di valori medi di frazione assimilabile segnalato da Abollino e al. (1996) per vari terreni coltivati e naturali delle province di Mantova, Modena, Padova e Pesaro (0,1 e 0,6 mg/kg p.s.).

### **Cromo**

Il tenore di Cr nelle piante è prevalentemente controllato dalla quantità di Cr solubile nel terreno. Molti suoli contengono significative quantità di Cr ma la sua disponibilità per le piante è altamente limitata. La forma più disponibile per le piante è quella esavalente (tossica per le piante e per gli animali) che è la più instabile nelle normali condizioni del suolo.

I valori di fondo della frazione assimilabile dei terreni naturali delle province di Mantova, Modena, Padova e Pesaro segnalati da Abollino e altri (1996) sono compresi tra un valore minimo di 0,97 mg/kg p.s ed un valore massimo di 4,02 mg/kg p.s.

I valori di frazione assimilabile rilevati nel comprensorio tolfetano variano da un minimo di 0,02 ad un massimo di 0,94 mg/kg p.s., presentando quindi un livello piuttosto basso di Cr assimilabile se confrontato con i dati di riferimento adottati.

## Rame

La caratteristica comune nella distribuzione del Cu nel suolo e nei suoi profili è il suo accumulo negli orizzonti superiori a causa del bioaccumulo e delle caratteristiche delle sorgenti antropogeniche (pratiche agronomiche e sorgenti industriali).

L'intervallo di concentrazione di Cu assimilabile nei terreni naturali, segnalato da Abollino e al. (1996), è compreso tra le concentrazioni di 3,20 e 15,95 mg/kg p.s., mentre in terreni coltivati a frutteto il valore massimo raggiunge i 28,6 mg/kg p.s.

Nel comprensorio interessato dallo studio si registrano valori di concentrazione compresi negli intervalli di fondo sopra indicati ad eccezione della stazione 19, che raggiunge il valore di 27,27 mg/kg p.s.; quest'ultimo valore risulta comunque confrontabile con quelli rilevati in terreni a frutteto.

## Mercurio

Si ritiene poco mobile nei suoli se complessato con composti organici. La sua riduzione alla forma elementare determina la sua emissione in forma di vapori che risultano facilmente assorbiti per via fogliare. L'assorbimento da parte dell'apparato radicale è legato alla metilazione del Hg e quindi alla formazione di composti organici contenenti Hg.

In letteratura non sono disponibili valori di riferimento naturali della frazione assimilabile di questo metallo.

Le determinazioni effettuate per il presente studio hanno evidenziato, nella maggior parte delle stazioni, valori di Hg assimilabile inferiori o di poco superiori al limite di rilevabilità (<0,01 mg/kg p.s.); esiste un'unica eccezione costituita dalla stazione 27 dove si rileva una concentrazione di 0,270 mg/kg p.s. .

## Manganese

L'assorbimento di Mn è attivo e simile a quello di altri ioni divalenti come Mg e Ca; anche l'assorbimento passivo sembra possibile in presenza di elevate concentrazioni.

La solubilità del Mn nel suolo è fortemente dipendente dal pH e dal potenziale redox; in suoli neutri e acidi il Mn varia tra 1 e 100 µM/l (Achilli M. e Arlotti D., 1994).

Abollino e al. (1996) segnalano un intervallo di concentrazione della frazione assimilabile di Mn nei terreni naturali di alcune province italiane compreso tra 107,3 e 585,8 mg/kg p.s., con una media di 292,9 mg/kg p.s., e in terreni coltivati a frutteto si raggiunge un valore massimo di 614,3 mg/kg p.s.

Nel territorio indagato l'intervallo di concentrazione della frazione assimilabile di Mn risulta compreso tra 12 e 694,3 mg/kg p.s. con una media di 195 mg/kg p.s.; risulta però importante osservare che tutte le stazioni, ad eccezione della stazione 18, rientrano nell'intervallo indicato per i terreni naturali. Nel caso della stazione 18 il valore risulta di poco superiore al valore massimo segnalato in terreni con frutteto.

## Nichel

La solubilità del Ni nel suolo è generalmente inversamente correlata al suo pH; l'adsorbimento agli ossidi di Fe e Mn è invece pH dipendente poichè le cariche sull'adsorbente sono influenzate dal pH.

In terreni naturali delle naturali delle province di Mantova, Modena, Padova e Pesaro le concentrazioni di Ni assimilabile sono comprese tra 1,83 e 6,63 mg/kg p.s. con una media di 3,50 mg/kg p.s.

Nel comprensorio tolfetano l'intervallo di concentrazione del Ni assimilabile risulta delimitato da un valore minimo di 0,14 mg/kg e da un valore massimo di 5,49 mg/kg p.s., con una media di 2,06 mg/kg p.s., rientrando quindi nel campo di variabilità dei valori naturali di riferimento utilizzati.

## Piombo

Achilli e al. (1994) riportano che alcuni autori hanno evidenziato un meccanismo di assorbimento radicale di Pb di tipo passivo che viene ridotto dal liming e dalle basse temperature. Nonostante il Pb non sia facilmente solubile nel suolo, è assorbito principalmente dai peli radicali ed accumulato a livelli elevati nelle pareti cellulari (sotto forma di pirofosfato di Pb).

I valori di riferimento in terreni naturali presenti in letteratura indicano un intervallo di variabilità compreso tra i valori di 2,40 e 16,20 mg/kg p.s. (Abollino e al., 1996).

Nel comprensorio tolfetano i valori di frazione assimilabile di Pb risultano compresi tra 0,60 e 28,70 mg/kg p.s. ; il valore massimo è stato rilevato nella stazione 17 probabilmente per la concomitanza di un elevato contenuto di Pb totale nei suoli (cfr. 6.1) ed un pH del suolo subacido.

La concentrazione così elevata di Pb totale in questa stazione è probabilmente di origine naturale poichè la presenza nelle immediate vicinanze (circa 600 m) di una vecchia miniera per l'estrazione del minerale contenente Pb (galena) (Ventriglia, 1988) , segnalato sulle carte come "Edificio miniera di Piombo (abbandonata)", porta a presumere che il suolo di questa stazione sia stato influenzato dalle attività di estrazione o dal substrato geologico, ricco di questo elemento.

Il resto delle stazioni risulta compreso negli intervalli di variabilità considerati naturali.

## Titanio

Il Ti, pur essendo presente in notevoli quantità nei suoli, è difficilmente disponibile per le piante e non facilmente mobile in esse.

Per questo elemento, che non costituisce un particolari problema in campo ambientale, non è stato possibile reperire in letteratura valori di riferimento naturali.

Nel comprensorio monitorato si sono rilevate concentrazioni di Ti assimilabile comprese tra 0,42 e 9,06 mg/kg p.s. con una media di 1,96 mg/kg p.s.

## Vanadio

La parte del V del suolo che è facilmente mobile e utilizzabile dalle piante ( $VO^{2+}$ ) è quella adsorbita agli ossidi di Fe, argille e acidi organici (acidi umici). E' distribuito nei profili del suolo abbastanza uniformemente e le sue variazioni di concentrazione derivano dalle rocce madri; si possono trovare concentrazioni di 150 - 460 ppm in suoli derivati da rocce mafiche, e di 5 - 22 ppm in torbiere.

Come per il Ti non è stato possibile reperire in letteratura dati di fondo di frazione assimilabile di V.

Le concentrazioni di frazione assimilabile rilevate nell'area monitorata variano da 0,05 a 1,50 mg/kg p.s.

## Zinco

Il contenuto di zinco totale dei terreni agrari è modesto (10-300 ppm; Sequi, 1991). Lo zinco è presente in piccole quantità in alcuni minerali primari, in alcuni fillosilicati (quale vicariante di  $Fe^{2+}$  e  $Mg^{2+}$ ), in alcuni ossidi, nei materiali dolomitici e, in quantità ancora minori, in forma solubile scambiabile e in forma chelata, forme queste che sono le sole disponibili per i vegetali e che ammontano di norma a meno dell'1% del contenuto totale. A diminuire la concentrazione delle forme assimilabili contribuiscono tra l'altro:

- il dilavamento nei suoli acidi,
- l'insolubilizzazione nei suoli neutri e alcalini,
- la precipitazione provocata dalla presenza dei fosfati.

I valori di fondo della frazione assimilabile di Zn nei terreni naturali delle province di Mantova, Modena, Padova e Pesaro, segnalati da Abollino e altri (1996), sono compresi tra 2,40 mg/kg p.s. e 23,60 mg/kg p.s.

Nel comprensorio tolfetano i valori di Zn assimilabile variano da 0,11 a 24,74 mg/kg p.s..

Per la maggior parte delle stazioni i valori di concentrazione di Zn assimilabile rilevati denotano una scarsa dotazione di questo elemento (<0,6 mg/kg) come indicato da Sequi (1991).

### 4.4. ELEMENTI IN TRACCIA NELLE FOGLIE

#### 4.4.1. Metodi di elaborazione dei dati

La determinazione degli elementi in traccia nelle foglie, condotta come specificato nel paragrafo 3.4.1, ha fornito le concentrazioni in  $\mu\text{g/g}$  (mg/kg o ppm) riferite al peso secco a 35°C. Al fine di consentire il confronto dei valori di concentrazione riferiti all'essiccamento a 35°C con quelli presenti in letteratura, che generalmente vengono riferiti al peso secco determinato a 80°C o a 105°C, è stata effettuata anche la determinazione dell'umidità residua a 80°C.

Sulle matrici di dati di concentrazione degli elementi in traccia nelle foglie (anno 1995, 1996 e 1997) sono state eseguite le seguenti analisi statistiche:

- la ricerca di correlazione tra gli elementi in traccia contenuti nelle foglie al fine di definire le eventuali somiglianze di distribuzione nell'area indagata,
- la ricerca di correlazione tra concentrazione di ciascun elemento nelle foglie e la concentrazione assimilabile dal suolo dello stesso elemento, al fine di definire l'influenza dell'assorbimento radicale,

- la classificazione gerarchica degli elementi, rilevati nelle foglie, e delle stazioni mediante l'analisi dei cluster allo scopo di evidenziare raggruppamenti di elementi o stazioni con caratteristiche simili,
- l'ordinamento reciproco stazioni-elementi rilevati nelle foglie mediante l'analisi delle corrispondenze al fine di ricercare le relazioni elemento-stazione.

La ricerca di correlazione tra gli elementi determinati nelle foglie è stata effettuata utilizzando il test di correlazione bivariata con il calcolo del coefficiente di correlazione di Pearson e la determinazione del livello di significatività a due code sulla matrice dei valori di concentrazione fogliare non normalizzati; sono ritenute significative tutte quelle correlazioni con  $p < 0,05$ . Le correlazioni ottenute sono un indice generale di un comportamento comune degli elementi interessati nel territorio indagato, anche se non è possibile escludere l'esistenza di situazioni particolari in alcune stazioni.

La ricerca di correlazione tra concentrazione di ciascun elemento nelle foglie e la concentrazione assimilabile dal suolo dello stesso elemento, è stata effettuata sulle matrici di dati di concentrazione nelle foglie e di concentrazione di frazione assimilabile nei suoli con le stesse modalità sopra descritte.

La classificazione gerarchica è stata effettuata utilizzando il legame completo come metodo di raggruppamento e la distanza euclidea come misura della distanza, sulla matrice dei valori di concentrazione fogliare standardizzati secondo la seguente formula:

$$x_{nij} = \frac{x_{ij}}{x_j \max}$$

dove  $x_{nij}$  è il valore  $i$ -esimo dell'elemento in traccia  $j$ -esimo standardizzato,  $x_{ij}$  è il valore di concentrazione  $i$ -esimo in  $\mu\text{g/g}$  dell'elemento in traccia  $j$ -esimo e  $x_j \max$  è il valore massimo in  $\mu\text{g/g}$  dell'elemento in traccia  $j$ -esimo. Tale classificazione è stata effettuata sia sugli elementi ricercati che sulle stazioni.

L'ordinamento reciproco è stato effettuato utilizzando il test di analisi delle corrispondenze sulla matrice standardizzata come sopra indicato.

#### **4.4.2. Valori di riferimento disponibili in letteratura**

##### **Alluminio**

È il terzo elemento per abbondanza nella crosta terrestre. Viene impiegato per la produzione di leghe leggere usate per la costruzione di veicoli, aerei, navi, etc., nelle vernici e per la carta di alluminio; nella forma di allume come mordente nella colorazione di fibre tessili e come impermeabilizzante.

In Ungheria, Kovacs M. e altri (1994) segnalano concentrazioni di Al nelle foglie di roverella, cerro, farnia e rovere rispettivamente di 77,9  $\mu\text{g/g}$ , 62,6  $\mu\text{g/g}$ , 36,9  $\mu\text{g/g}$  e 77,7  $\mu\text{g/g}$ ; tali valori sono stati riscontrati in foglie di alberi presenti all'interno di una comunità di Aceri tatarico-Quercetum e rappresentano la media delle concentrazioni rilevate in campioni di foglie raccolte in 10 differenti strati della chioma di 10 individui per specie. Le concentrazioni rilevate in Ungheria vanno comunque considerate come indicazione di tipo generale poichè legate alle condizioni ambientali locali (es.: geopedologia, copertura vegetale e quindi entità dell'erosione eolica dei suoli, clima, piovosità etc.).

Nella vicina piana di Montalto i valori di Al rilevati nel 1996 nelle foglie di quercia risultano compresi tra 77 e 230 µg/g (ENEL, 1997), mentre sulle pendici nord della Sila nei pressi di Rossano Calabro l'alluminio fogliare (quercia) varia da un minimo di 113 ad un massimo di 356 µg/g (ENEL, 1997 e ENEL, 1998).

### **Arsenico**

Si tratta di un elemento fisiologicamente non essenziale. Il suo assorbimento radicale sembra di natura passiva e può essere distribuito in diverse parti dei vegetali: principalmente è traslocato nelle foglie vecchie e nelle radici.

Alcuni composti chimici usati in agricoltura (pesticidi) e le attività di produzione di metalli come il Pb e il Cu possono contribuire all'emissione in atmosfera di As.

In letteratura sono presenti alcuni valori di concentrazione di fondo di arsenico nelle foglie di specie erbacee (*Taraxacum officinale*), che variano da 0,42 ppm (peso secco) della Bulgaria a 0,1 ppm della Germania (Djingova R. e Kuleff I., 1993), e di specie arboree in zone di montagna in Ungheria (*Quercus petraea*), che presentano concentrazioni nelle foglie comprese tra 0,1 e 1 µg/g, per la parte sommitale della chioma, e tra 1 e 10 µg/g per le foglie della parte più bassa della chioma (Kovács M. et al., 1989).

I valori riscontrati nelle foglie di quercia raccolte nel 1996 nell'area di Montalto risultano compresi tra il valore minimo di 0,04 µg/g e 0,31 µg/g, mentre a Rossano variano da <0,1 a 0,8 µg/g

### **Berillio**

Il berillio risulta essere un elemento poco studiato e quindi difficilmente si può reperire sia informazioni di tipo pedologico che informazioni relative alla fisiologia vegetale.

Le attività antropiche che possono produrre emissioni di Berillio sono legate alla produzione di leghe per apparecchiature elettriche e ad alcuni tipi di produzione di lampade fluorescenti.

Nella piana di Montalto sono stati riscontrati contenuti fogliari in generale vicini al limite di rilevabilità (0,01 µg/g) con i valori minimi inferiori ad esso ed il valore massimo di 0,48 µg/g p.s.

### **Cadmio**

E' un elemento non essenziale per i processi metabolici ma tuttavia viene assorbito dalle radici e dalle foglie ed accumulato negli organismi del suolo. I fattori che possono controllarne l'assorbimento vegetale sono molteplici: il pH ed il potenziale ossidoriduzione del suolo, l'origine antropogenica o litogenica e la specie vegetale considerata. La formazione di complessi metallorganici permette il trasporto del Cd (e di altri metalli pesanti) all'interno delle piante dove è molto mobile sebbene la traslocazione tra i tessuti vegetali può essere limitata dal fatto che il Cd è facilmente trattenuto nei siti di scambio dei composti attivi presenti nelle pareti cellulari. Le più elevate concentrazioni si trovano nelle radici e nelle foglie. La più importante caratteristica biochimica degli ioni Cd è la loro forte affinità per i gruppi solfidrilici di molti composti (complessi del Cd con proteine simili alla metallotionina), l'affinità per alcune proteine e per gruppi fosfato. La placcatura di metalli e la produzione di leghe per saldatura possono essere ritenute come attività antropiche con emissione significativa di Cd, Inoltre risulta essere un sottoprodotto delle industrie dello zinco e del piombo, e viene usato nell'industria automobilistica, nella produzione

di pigmenti, batterie, leghe e del piombo tetraetile, come dietilcadmio; deriva anche dall'utilizzo di fertilizzanti fosfatici e pesticidi, dalla combustione del carbone, petrolio, carta e rifiuti urbani.

In letteratura si riscontrano concentrazioni nelle foglie di quercia (*Quercus petraea*) comprese tra 0,01 e 0,1 µg/g p.s., per le foglie raccolte nella parte media e sommitale della chioma, e tra 0,1 e 1 µg/g p.s. per le foglie raccolte nella parte bassa della chioma (Kovács e al., 1989). Altri valori di concentrazione, che sono stati rilevati in aree remote degli Stati Uniti in foglie di pioppo standardizzato, oscillano da 0,1 µg/g p.s. a circa 1 µg/g p.s. (Wagner G., 1993), confermando quindi l'ordine di grandezza rilevato nelle foglie di quercia.

Le concentrazioni di Cd nelle foglie di quercia, rilevate nell'ambito dello studio effettuato a Montalto di Castro nel 1996, risultano nella maggior parte dei casi (18 stazioni su 24) inferiori al limite di rilevabilità di 0,01 µg/g p.s. ed il valore massimo rilevato è di 0,4 µg/g p.s. A Rossano le concentrazioni fogliari sono comprese tra <0,01 e 0,08 µg/g p.s. (ENEL, 1997)

### **Cromo**

La forma solubile esavalente è tossica per le piante e per gli animali.

L'assorbimento di Cr dipende sia da fattori pedologici che vegetali; generalmente un più alto contenuto si osserva nelle radici.

Interazioni antagonistiche esistono tra Cr e Mn, Cu e B a livello del suolo e dei tessuti vegetali; la sua tossicità dipende dal suo stadio di ossidazione ma è anche collegata alle forme di cromato disponibile.

La produzione di acciai, la cromatura dei metalli, la produzione di vernici e la conciatura delle pelli rappresentano le sorgenti antropiche più comuni.

Kovács (1989) indica un intervallo in foglie di *Quercus petraea* compreso tra le concentrazioni di 0,1 e 1 µg/g p.s., per la parte sommitale e media della chioma, e di 1 e 10 µg/g p.s. per la parte bassa della chioma.

I valori di concentrazione del Cr nelle foglie dell'area di Montalto risultano inferiori al limite di rilevabilità (<0,01) per la metà delle stazioni (12 stazioni su 24); le altre stazioni presentano valori compresi tra 0,03 e 45,31 µg/g p.s.. Nel territorio di Rossano il Cr fogliare risulta compreso fra 1,6 e 2,6 µg/g (ENEL, 1997).

### **Rame**

A livello biochimico è considerato un microelemento essenziale in quanto partecipa a funzioni vitali per la pianta (fotosintesi, respirazione, distribuzione dei carboidrati, riduzione e fissazione dell'azoto, metabolismo proteico e metabolismo parete cellulare, regolazione della permeabilità dei vasi xilematici, controllo produzione di DNA e RNA, meccanismi di resistenza alle malattie). L'antagonismo Cu-Fe è responsabile della clorosi Cu-indotta, poichè alti livelli di Cu nella pianta diminuiscono il contenuto di Fe dei cloroplasti. Nel metabolismo dell'azoto il Cu interferisce nella riduzione enzimatica Mo-dipendente dei nitrati.

L'input atmosferico di questo metallo emesso da sorgenti antropogeniche (pratiche agronomiche e sorgenti industriali) può sostituire o addirittura superare la quantità assorbita per la produzione di biomassa.

Le concentrazioni di Cu nelle foglie di specie arboree indicate in letteratura sono in genere comprese tra 1 e 10 µg/g p.s. (Kozlov M.V. e al., 1995; Kovács M. e al., 1994).

Nell'area di Montalto le stazioni presentano una discreta omogeneità di concentrazione fogliare di Cu con valori variabili tra 3,24 e 7,89  $\mu\text{g/g}$  p.s.; in un sol caso si è rilevata una concentrazione fogliare di 14,36  $\mu\text{g/g}$  p.s. In Calabria (Rossano) si sono rilevate concentrazioni fogliari comprese tra 3,7 e 7,7  $\mu\text{g/g}$  p.s. (ENEL, 1997)

## **Mercurio**

Elemento non essenziale per i vegetali, si ritiene poco mobile nei suoli se complessato con composti organici. La sua riduzione alla forma elementare determina la sua emissione in forma di vapori che risultano facilmente assorbiti per via fogliare. L'assorbimento da parte dell'apparato radicale è legato alla metilazione del Hg e quindi alla formazione di composti organici contenenti Hg.

Le sorgenti naturali di Hg sono riconducibili ai suoli con presenza di Hg elementare (emissione di vapori) e Hg minerale (cinabro), alle emissioni geotermiche naturali ed alle emissioni vulcaniche. Le sorgenti antropiche sono rappresentate dalle attività di estrazione e produzione di Hg, combustione di carbone, produzione industriale di cloro, soda caustica e cemento.

Bargagli (1993) indica valori di  $48 \pm 23$  ng/g in aghi di pino raccolti in aree rurali della Toscana che presentano concentrazioni di Hg in aria di  $3,2 \pm 1,5$  ng/m<sup>3</sup> (intervallo di concentrazione normale in aria 1-4 ng/m<sup>3</sup>).

Le concentrazioni di Hg nelle foglie di quercia dell'area di Montalto di Castro si presentano piuttosto uniformi (C.V. 14,2%) e risultano comprese tra 41 e 67,3 ng/g p.s., mentre a Rossano l'intervallo di concentrazione fogliare è <0,06 - 4,41 µg/g (ENEL, 1997).

## **Manganese**

E' essenziale per la nutrizione delle piante, controlla il comportamento di altri micronutrienti e i suoi composti possono andare incontro ad una rapida ossidazione o riduzione nelle condizioni diverse condizioni ambientali del suolo influenzando la sua biodisponibilità (e quindi anche quella dei micronutrienti associati). Generalmente il Mn viene assorbito e traslocato rapidamente all'interno delle piante e non viene legato (immobilizzato) a leganti organici nei tessuti radicali o nei fluidi xilematici. Si trova nei fluidi ed estratti vegetali principalmente in forme cationiche libere; sembra pertanto che sia prevalentemente trasportato come Mn<sup>2+</sup> ma sembra in grado di formare composti complessanti con molecole organiche.

L'emissione antropica di Mn è legata alla produzione dell'acciaio, delle batterie a secco ed alla combustione del carbone.

Kovács e al.(1994) cita valori di concentrazione in *Quercus pubescens*, *Q. cerris*, *Q. robur* e *Q. petraea* compresi tra 780 e 1465 µg/g p.s. .

I valori rilevati nell'area di Montalto mostrano una notevole variabilità (val. minimo. 20,76 µg/g p.s. e val. massimo 909 µg/g p.s.). Le concentrazioni a Rossano variano da 152 a 1449 µg/g.

## **Nichel**

Non ci sono prove evidenti del suo ruolo essenziale nel metabolismo delle piante sebbene siano riportati alcuni effetti positivi sulla crescita; come altri cationi divalenti (Co<sup>2+</sup>, Cu<sup>2+</sup>, Zn<sup>2+</sup>) il Ni<sup>2+</sup> forma composti organici e complessi. Nonostante il trasporto e l'accumulo siano metabolicamente controllati, questo metallo è mobile nelle piante e viene facilmente e rapidamente assorbito dal suolo in funzione del pH.

Le sorgenti di emissione sono generalmente costituite da affioramenti di minerali, fonderie, combustione di olio combustibile e di carbone.

I valori di Ni segnalati da Kovács in foglie di quercia (1994 e 1989) oscillano all'interno dell'intervallo 1-10 µg/g p.s.

I valori rilevati nelle foglie dell'area di Montalto sono compresi nell'intervallo  $<0,01-10,05 \mu\text{g/g}$  p.s. mostrando quindi una notevole variabilità, mentre a Rossano l'intervallo di variazione risulta più contenuto ( $1,4 - 6,9 \mu\text{g/g}$ ).

### **Piombo**

Sebbene sia presente nelle piante non ha un ruolo essenziale nel loro metabolismo.

La traslocazione del Pb dalle radici (dove avviene assorbimento del Pb solubile da soluzioni nutritive) alle parti superiori della pianta è limitata; solo il 3% del Pb delle radici viene traslocato ai germogli, evidenziando un lento tasso di trasporto. L'assorbimento varia comunque in funzione delle forme di Pb presenti nel suolo e dalla loro concentrazione.

Il Pb atmosferico è facilmente catturato dalle foglie. Esiste tuttora una forte controversia riguardo alla quantità di Pb che viene fissata sulla cuticola cerosa o pelosa delle foglie (e che può venire lavata via mediante detergenti) o viene incorporata dentro le cellule fogliari e quindi nei tessuti vegetali.

Le emissioni di Pb in atmosfera sono legate ad attività antropiche quali la fusione di metalli, l'utilizzo di benzina per autotrazione, la produzione di batterie e la produzione di vernici.

Kovács (1994) riporta concentrazioni di Pb in *Quercus pubescens* di  $2,5 \mu\text{g/g}$  p.s., in *Q. cerris* di  $1,8 \mu\text{g/g}$  p.s. ed in *Q. petraea* di  $1,2 \mu\text{g/g}$  p.s.. Altri valori di concentrazione rilevati in aree remote degli Stati Uniti in foglie di pioppo standardizzato, considerati molto bassi dall'autore, oscillano tra  $1 \mu\text{g/g}$  p.s. e circa  $10 \mu\text{g/g}$  p.s. (Wagner G., 1993), confermando quindi l'ordine di grandezza rilevato nelle foglie di quercia.

Nell'area limitrofa di Montalto, i valori di concentrazione risultano, nella maggior parte delle stazioni, inferiori ai valori di letteratura (valore min.  $<0,01 \mu\text{g/g}$ , valore mass.  $1,2 \mu\text{g/g}$  p.s.). Nel territorio di Rossano le concentrazioni variano da  $0,3$  a  $3,46 \mu\text{g/g}$ .

### **Titanio**

Non è stato ancora chiarito il suo ruolo di elemento essenziale per le piante sebbene ci siano studi che comproverebbero una sua funzione catalitica nella fissazione dell'N da parte dei microrganismi simbiotici e nella fotossidazione dei composti dell'N da parte delle piante superiori ed in alcuni processi fotosintetici.

Esposizioni a emissioni da industrie produttrici di leghe e vernici al Ti possono produrre contaminazione da Ti, anche se questo elemento non crea alcun problema ambientale.

I valori riportati da Kovács (1994) in foglie di quercia variano da  $0,7 \mu\text{g/g}$  p.s. a  $1,3 \mu\text{g/g}$  p.s.

I valori rilevati nell'ambito dello studio di Montalto sono compresi nell'intervallo  $0,55 - 4,82 \mu\text{g/g}$  p.s.

### **Vanadio**

Mentre l'essenzialità del V per le alghe è incontestabile (il V stimola la fotosintesi), nelle piante superiori questo non è definitivamente evidente. Viene facilmente assorbito dalle radici (assorbimento passivo) in funzione del pH e della sua concentrazione nel terreno; le specie  $\text{VO}_3^-$ , presenti sotto condizioni acide, sono più rapidamente assorbite dalle radici delle specie  $\text{VO}_3^-$  e  $\text{HVO}_4^{2-}$  che predominano in soluzioni neutre e alcaline. Biotrasformazioni tra i vari stati di

ossidazione del V durante l'assorbimento radicale sono di grande significato ecologico:  $V^{5+}$  è un potente inibitore di alcuni enzimi che non sembrano, invece, essere influenzati dalla forma  $+4$ . L'inquinamento da V deriva dai processi industriali di trattamento dei minerali grezzi (fusione minerali grezzi, cementifici) e dalla combustione del carbone e dell'olio combustibile. La letteratura indica valori in foglie di Quercia compresi tra 0,1 e 1  $\mu\text{g/g}$  p.s. (Kovács M., 1994) Nell'area di Montalto le concentrazioni di V nelle foglie risultano comprese tra valori inferiori al limite di rilevabilità (0,01  $\mu\text{g/g}$ ) e 0,62  $\mu\text{g/g}$  p.s.; a Rossano il vanadio fogliare varia da 0,1 a 0,86  $\mu\text{g/g}$ .

## Zinco

L'assorbimento delle forme solubili dello Zn sembra lineare con la sua concentrazione nella soluzione di nutrimento e nel suolo; il tasso di assorbimento differisce, tuttavia, grandemente tra le diverse specie vegetali e i differenti mezzi di crescita. La composizione della soluzione di nutrimento, in particolare la presenza di ioni Ca, influisce grandemente sulla concentrazione di Zn nella pianta. Sebbene esistano delle controversie in merito, l'assorbimento di Zn è sostanzialmente un processo attivo anche se in alcuni casi può anche non esserlo.

Lo zinco fa parte di numerosi enzimi per alcuni dei quali svolge un ruolo specifico (l'anidrasa carbonica ed un'aldolasi), mentre per altri, come alcune proteasi, può essere sostituito dal  $Mg^{2+}$  e dal  $Mn^{2+}$ .

Sembra inoltre che lo Zn sia verosimilmente concentrato nelle foglie mature e che esista una grande fluttuazione dello Zn all'interno della pianta durante il periodo vegetativo. Le radici contengono molto più Zn delle parti aeree particolarmente se le piante sono cresciute in suoli ricchi di Zn; in questi casi l'elemento può anche essere traslocato dalle radici e accumularsi nelle parti superiori (cloroplasti, vacuoli e membrane cellulari).

Le fonti antropogeniche di Zn sono costituite dalle industrie dei metalli non-ferrosi e dalle pratiche agricole. I complessi solubili Zn-organici che si trovano prevalentemente negli scarichi domestici sono molto mobili nel suolo e perciò facilmente disponibili per le piante.

I valori di concentrazione segnalati in letteratura sono i seguenti:

- da 10 a 100  $\mu\text{g/g}$  p.s. in *Quercus* spp. (Kovács M., 1994),
- da circa 20 a circa 200  $\mu\text{g/g}$  p.s. in foglie di pioppo (Wagner G., 1993).

I valori di concentrazione rilevati nell'area di Montalto risultano compresi tra una concentrazione minima  $<1\mu\text{g/g}$  e 73,65  $\mu\text{g/g}$  p.s., mentre a Rossano le concentrazioni fogliari di zinco variano da 11 a 29  $\mu\text{g/g}$ .

#### 4.4.3. Risultati relativi all'anno 1995 (1° anno di monitoraggio)

Nella seguente tabella sono riportate le concentrazioni degli elementi considerati, rilevate nelle foglie campionate nell'anno 1995.

Staz.	Al	As	Be	Cd	Cr	Cu	Hg	Mn	Ni	Pb	Ti	V	Zn	Umidità residua a 80°C
	µg/g	µg/g	µg/g	µg/g	µg/g	µg/g	µg/g	µg/g	µg/g	µg/g	µg/g	µg/g	µg/g	%
1	28	0,60	0,01	0,15	0,41	5,15	0,058	53	2,46	1,33	15,37	0,79	5,3	5,3
2	80	0,09	<0,01	0,02	0,38	6,04	0,058	38	2,35	0,86	22,59	0,66	6,8	5,7
3	14	0,07	0,16	0,05	0,38	4,82	0,040	503	1,68	0,62	10,59	0,42	7,6	4,0
4	54	0,01	0,19	0,05	0,29	6,40	0,043	609	2,56	2,58	12,63	0,45	22,3	5,7
5	<2	0,05	0,08	0,07	0,28	5,21	0,038	135	1,89	1,24	17,38	0,30	5,9	5,9
6	36	0,24	0,34	0,02	1,55	4,97	0,043	424	3,60	1,30	15,89	0,30	7,6	4,2
7	28	0,40	0,03	0,05	2,09	4,98	0,055	153	1,12	0,92	13,57	0,46	10,4	5,9
8	31	0,13	0,16	<0,01	0,56	5,64	0,089	289	0,96	0,70	13,32	0,54	11,3	4,4
9	50	0,05	0,09	0,01	0,30	5,39	0,052	181	1,02	0,67	10,51	0,47	7,5	4,1
10	43	0,03	0,30	<0,01	0,41	5,72	0,031	429	1,12	0,87	18,27	0,23	17,6	5,8
11	<2	0,08	<0,01	0,02	0,65	6,39	0,067	48	3,03	1,04	32,51	0,48	10,9	6,0
12	19	0,36	<0,01	<0,01	0,62	6,12	0,270	83	3,47	1,56	19,37	0,28	24,6	4,5
13	89	0,14	<0,01	0,10	0,31	6,07	0,048	76	1,77	3,34	18,27	0,26	17,1	4,2
14	93	0,06	0,01	0,10	0,31	5,49	0,042	25	1,61	1,41	27,95	0,35	4,9	4,6
15	51	0,14	0,22	<0,01	0,29	5,81	0,041	348	1,91	0,86	24,05	0,38	17,6	7,1
16	35	0,08	0,02	0,03	0,33	5,33	0,052	202	2,59	3,18	9,74	0,65	3,3	3,8
17	56	0,21	0,01	0,03	0,28	6,24	0,056	116	3,46	0,90	20,83	0,44	14,7	5,7
18	23	0,11	0,02	0,01	0,08	6,27	0,043	70	1,85	0,61	11,64	0,43	2,5	5,4
18 II	31	0,11	0,01	<0,01	0,09	5,52	0,041	17	1,19	0,55	7,10	0,54	3,3	3,6
19	86	0,19	0,01	0,02	0,07	5,32	0,029	102	2,41	0,34	9,13	0,31	3,2	5,4
20	50	0,11	0,02	0,03	0,07	5,90	0,040	17	1,17	0,51	10,45	0,47	3,5	3,5
21	78	0,12	0,01	<0,01	0,20	6,06	0,044	19	2,17	0,66	10,02	0,60	4,8	3,5
22	52	0,21	0,03	0,04	0,54	5,44	0,063	295	5,42	1,17	7,35	1,33	3,6	7,2
23	22	0,11	0,01	0,01	0,49	5,81	0,048	23	2,04	0,80	7,79	0,79	3,7	4,3
24	22	0,08	<0,01	<0,01	0,12	4,49	0,045	41	2,12	0,36	10,13	0,32	3,7	4,0
25	87	0,12	0,01	0,01	0,09	5,42	0,046	102	1,72	0,38	11,67	0,35	4,4	3,8
27	23	0,18	0,12	0,01	0,27	5,06	0,112	283	2,29	0,74	8,44	0,59	3	4,2
28	59	0,16	<0,01	<0,01	0,31	5,54	0,043	52	2,31	0,64	9,00	0,52	4,2	3,9
29	54	0,08	0,01	<0,01	0,21	6,00	0,035	13	1,62	0,41	7,10	0,40	3,3	6,3
30	56	0,161	0,01	0,01	0,43	6,76	0,050	217	2,70	1,04	9,70	0,73	6,65	6,1
31	22	0,04	0,01	<0,01	0,17	4,42	0,049	32	1,89	0,31	10,41	0,38	3,2	5,9
31 II	48	0,06	<0,01	<0,01	0,22	3,75	0,053	55	2,18	0,43	24,33	0,48	2,4	4,4
33	60	0,11	0,02	<0,01	0,27	4,96	0,045	177	2,79	0,60	7,86	0,66	4,6	5,9
34	44	0,04	0,01	<0,01	0,06	5,05	0,041	15	1,64	0,42	10,03	0,33	4,3	3,8
35	33	0,09	0,02	0,03	0,01	4,57	0,037	292	8,04	0,37	8,98	0,14	2	6,0

#### Test di analisi multivariata degli elementi in traccia

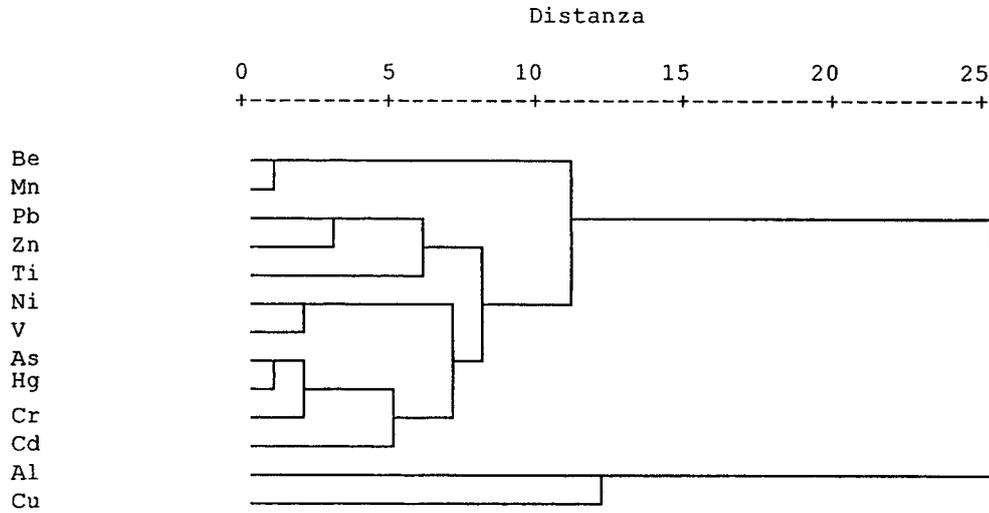
La classificazione gerarchica degli elementi ha individuato i seguenti gruppi omogenei:

- 1) Be e Mn,
- 2) Pb, Zn, Ti, Ni, V, As, Hg, Cr e Cd,
- 3) Al e Cu.

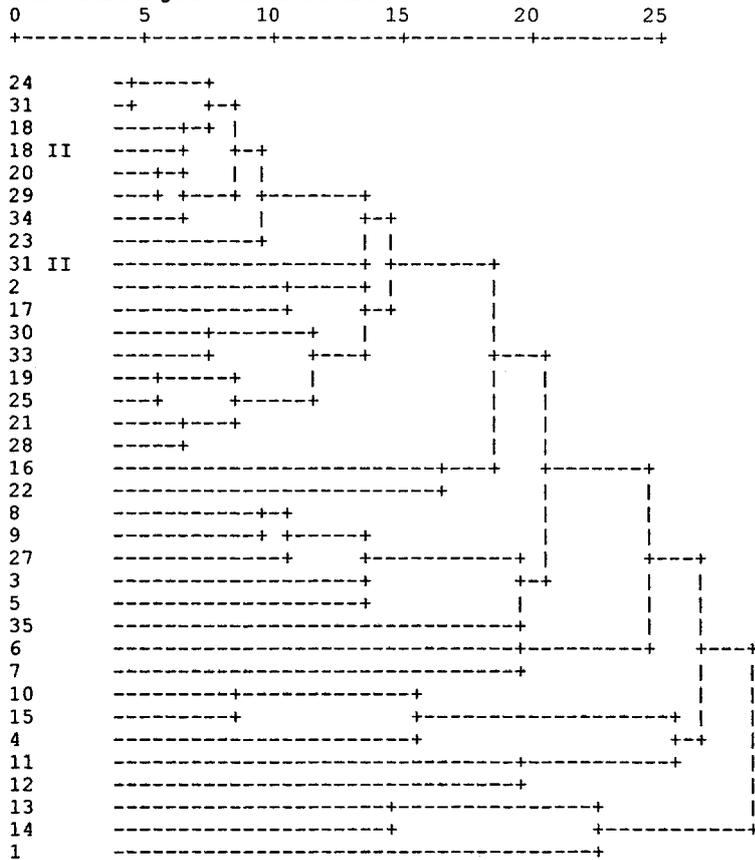
La classificazione gerarchica delle stazioni individua i seguenti raggruppamenti:

- 1) 24, 31, 18, 18 II, 20, 29, 34, 23, 31 II, 2, 17, 30, 33, 19, 25, 21 e 28,
- 2) 16 e 22,
- 3) 8, 9, 27, 3, 5 e 35,
- 4) 6 e 7,
- 5) 10, 15 e 4,
- 6) 11 e 12,
- 7) 13, 14 e 1.

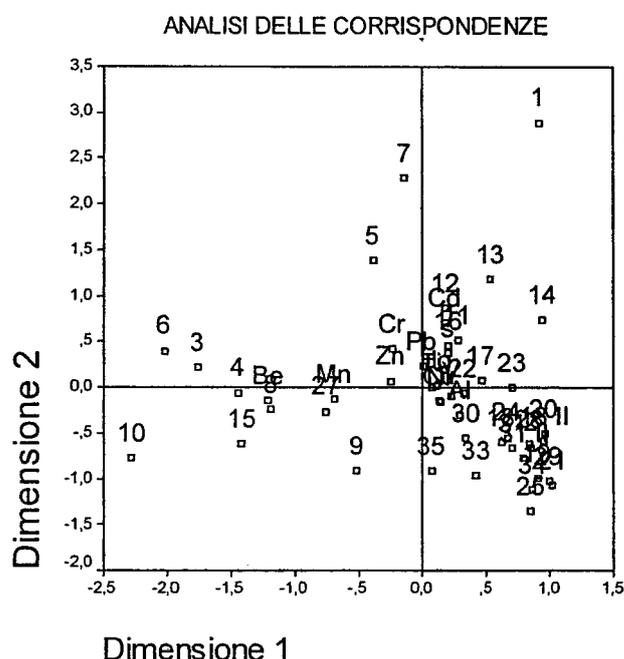
Classificazione gerarchica degli elementi



Classificazione gerarchica delle stazioni



L'analisi delle corrispondenze ha consentito di attribuire alle prime tre dimensioni (fattori influenzanti o complessi di fattori influenzanti) una variabilità di circa il 60% e in particolare la prima dimensione spiega il 31% della variabilità. Per raggiungere il 90% di variabilità spiegata occorre considerare le prime 7 dimensioni



La variabilità distribuita su di un numero relativamente elevato di dimensioni consente di ipotizzare che la distribuzione degli elementi sul territorio sia influenzata da diversi fattori che agiscono separatamente o in sinergia sui meccanismi di diffusione del particolato aerodisperso emesso dalle diverse sorgenti naturali o antropiche.

### Alluminio

Le concentrazioni di Al rilevate nelle foglie dell'area di indagine sono comprese tra un valore minimo inferiore al limite di rilevabilità del metodo ( $<2 \mu\text{g/g p.s.}$ ) ed un valore massimo di  $93 \mu\text{g/g p.s.}$ ; il valore massimo risulta quindi circa 2 volte i valori medi riscontrati in Ungheria ma confrontabile con i valori di Montalto.

La ricerca di correlazione con gli altri elementi determinati nelle foglie non ha evidenziato nessuna somiglianza tra le distribuzioni ( $p > 0,05$ ).

Inoltre non è stata trovata correlazione con le concentrazioni della frazione assimilabile di Al presente nei suoli delle stazioni; questo può far presumere che in generale il contributo dell'assorbimento radicale al contenuto fogliare di questo elemento non risulti determinante.

L'analisi dei cluster (classificazione gerarchica) indica un'affinità, anche se piuttosto contenuta, con Cu; tra i due elementi esiste una correlazione positiva con  $p = 0,07$ .

Il test di analisi delle corrispondenze evidenzia in generale, rispetto alla prima dimensione, un'affinità dell'alluminio nei confronti delle stazioni presenti nella metà sud dell'area indagata.

#### **Arsenico**

Le concentrazioni di As presenti nelle foglie dell'area tolfetana variano da un valore minimo di 0,01 ad un valore massimo di 0,6 µg/g p.s. nella stazione 1, uniformandosi agli intervalli di concentrazione citati in letteratura.

La ricerca delle correlazioni con gli altri elementi evidenzia andamenti spaziali significativamente correlati tra As e Cd ( $p < 0,05$ ), Cr ( $p < 0,005$ ) e Hg ( $p < 0,05$ ).

Non è stata trovata correlazione tra la frazione assimilabile di As nei suoli ed il suo contenuto nelle foglie; questo consente di ipotizzare, pur considerando che il metodo di estrazione non è specifico per la quantificazione della frazione assimilabile di As, che in generale il contributo dell'assorbimento radicale al contenuto fogliare può essere considerato trascurabile.

La classificazione gerarchica conferma sostanzialmente le correlazioni tra gli elementi raggruppando As, Hg, Cr e Cd nel cluster 2.

L'analisi delle corrispondenze non evidenzia comportamenti particolari di questo elemento.

#### **Berillio**

Le concentrazioni di Be rilevate nelle foglie risultano in diversi casi inferiori al limite di rilevabilità ( $< 0,01 \mu\text{g/g}$  p.s.) e raggiungono il valore massimo di 0,34 µg/g p.s. nella stazione 6; tale variabilità rientra nell'intervallo di valori registrati al Montalto.

Il Berillio ha mostrato correlazioni significative con Mn ( $p < 0,001$ ) e Zn ( $p < 0,001$ ) e ciò consente di ipotizzare, in generale, una distribuzione spaziale simile dei tre elementi.

La correlazione significativa ( $p < 0,001$ ) tra il contenuto fogliare e la frazione assimilabile del suolo, fa supporre che, in generale, il contributo dell'assorbimento radicale al contenuto fogliare di Be sia importante.

La classificazione gerarchica evidenzia in particolare la somiglianza di distribuzione tra Be e Mn (cluster 1), già emersa dalla ricerca di correlazione tra gli elementi.

L'analisi delle corrispondenze mostra, rispetto alla prima dimensione, a cui è legato il 31% di variabilità spiegata, la separazione di Be e Mn rispetto agli altri elementi e la relativa vicinanza dello Zn. Le stazioni 3, 4, 6, 8, 10, 15 e 27 presentano, rispetto alla prima dimensione, un'affinità nei confronti del Be e del Mn; tutto ciò deriva probabilmente dalle concentrazioni fogliari dei suddetti elementi che risultano relativamente più elevate in queste stazioni rispetto al resto dell'area di indagine.

#### **Cadmio**

Il bioaccumulo fogliare rilevato nel territorio tolfetano varia da concentrazioni inferiori al limite di rilevabilità ad un massimo di 0,15 µg/g p.s. nella stazione 1: le concentrazioni fogliari rilevate si pongono, in analogia a quanto ottenuto a Montalto di Castro, all'interno degli intervalli indicati in letteratura.

Il cadmio risulta correlato con As ( $p < 0,05$ ) e Pb ( $p < 0,05$ ) anche se al limite della significatività.

Non si rileva correlazione tra il contenuto fogliare e la frazione assimilabile del suolo.

La classificazione gerarchica colloca il Cd nel cluster 2 mostrando però un'affinità relativamente bassa rispetto agli altri elementi in esso presenti.

L'ordinamento reciproco (analisi delle corrispondenze) non evidenzia elementi che possano integrare le informazioni fornite dai test precedenti.

### **Cromo**

Le concentrazioni di Cr fogliare variano da 0,01 ad un valore massimo di 2,09  $\mu\text{g/g}$  della stazione 7; occorre comunque segnalare che anche nella stazione 6 si è rilevato un valore relativamente elevato rispetto alle altre stazioni con 1,55  $\mu\text{g/g}$  p.s. I valori rilevati risultano confrontabili con quelli indicati in letteratura.

La ricerca di correlazione con gli altri elementi studiati mostra una analogia tra gli andamenti di Cr e As ( $p < 0,005$ ).

Non emerge correlazione tra contenuto fogliare e frazione assimilabile del suolo.

La classificazione gerarchica colloca il cromo nel cluster 2 con As, Hg e Cd confermando in parte i risultati ottenuti dalla ricerca delle correlazioni tra gli elementi.

L'ordinamento reciproco elementi-stazioni non evidenzia affinità particolari rispetto alle prime due dimensioni.

### **Rame**

I contenuti fogliari di rame sono compresi tra il valore minimo di 3,75  $\mu\text{g/g}$  ed il valore massimo di 6,76  $\mu\text{g/g}$  p.s., mostrando inoltre una variabilità spaziale piuttosto bassa (C.V. 12%). I valori rilevati rientrano, in analogia al vicino territorio di Montalto, negli intervalli indicati dalla letteratura.

La ricerca di correlazione mostra un'analogia con lo zinco ( $p = 0,005$ ), anche se occorre considerare che tale correlazione è ottenuta a partire da un intervallo di concentrazioni del rame piuttosto ristretto.

Non è stata evidenziata correlazione tra il contenuto fogliare e la frazione assimilabile del suolo.

La classificazione gerarchica raggruppa Cu con Al nel cluster 3, indicando una debole somiglianza della distribuzione dei due elementi.

L'ordinamento reciproco non evidenzia relazioni stazioni-elemento di particolare interesse, probabilmente a causa dell'elevata omogeneità dei valori rilevati.

### **Mercurio**

I valori di Hg fogliare sono compresi tra il valore minimo di 0,029  $\mu\text{g/g}$  e il valore massimo di 0,270  $\mu\text{g/g}$  p.s., rilevato nella stazione 12; esiste un secondo massimo di 0,112  $\mu\text{g/g}$  nella stazione 27. Le stazioni 12 e 27 costituiscono in effetti delle eccezioni poichè il resto delle concentrazioni risulta inferiore a 0,100  $\mu\text{g/g}$  e mostra una bassa variabilità (C.V.  $\cong 20\%$ ). Il confronto con i valori di letteratura indica una generale rispondenza ad eccezione delle stazioni 12 e 27; quest'ultima è caratterizzata anche dalla presenza del valore più elevato di Hg assimilabile nel suolo.

Il mercurio fogliare risulta correlato con Zn ( $p < 0,01$ ) e As ( $p < 0,05$ ) fogliare.

Non si rileva correlazione tra Hg fogliare e Hg assimilabile.

La classificazione gerarchica mostra un'affinità tra Hg e As (cluster 2) che farebbe ipotizzare una distribuzione spaziale analoga.

L'ordinamento reciproco colloca Il mercurio all'interno del gruppo di elementi già raggruppati dalla classificazione gerarchica nel cluster 2 senza evidenziare particolari relazioni con le stazioni.

### **Manganese**

Le concentrazioni di Mn fogliare variano da 13 a 609 µg/g p.s., quest'ultimo registrato nella stazione 4. Tali valori rientrano negli intervalli di variabilità indicati in letteratura e sono analoghi a quelli rilevati nella vicina piana di Montalto.

Il Mn presenta una elevata correlazione con il Be ( $p < 0,001$ ) ed una meno significativa con lo Zn ( $p < 0,05$ ).

Non viene mostrata correlazione tra contenuto fogliare e frazione assimilabile del suolo.

La classificazione gerarchica raggruppa Mn e Be (cluster 1) con un elevato livello di somiglianza a confermare una distribuzione spaziale analoga.

L'ordinamento reciproco mostra, come già detto per il Be, uno stretto legame tra le stazioni della parte nord dell'area di studio, con l'eccezione della stazione 27.

### **Nichel**

Le concentrazioni rilevate variano dal valore minimo di 0,96 µg/g al valore massimo di 8,04 µg/g p.s. nella stazione 35; tali concentrazioni rientrano nell'intervallo di letteratura e in quello rilevato nell'area di Montalto.

Non si evidenziano correlazioni con gli altri elementi considerati, mentre si evidenzia una debole correlazione ( $p = 0,07$ ) con la frazione assimilabile del suolo.

Nella classificazione gerarchica il nichel risulta raggruppato con il vanadio nel cluster 2 sottogruppo b.

L'ordinamento reciproco conferma l'analogia esistente tra gli elementi appartenenti al cluster 2 (classificazione gerarchica) senza evidenziare relazioni particolari con le stazioni.

### **Piombo**

Le concentrazioni fogliari di piombo, che variano da 0,31 a 3,34 µg/g p.s., si inquadrano negli intervalli di concentrazione di letteratura e risultano confrontabili con i valori riscontrati nell'area di Montalto.

Il piombo risulta correlato con il Cd ( $p < 0,05$ ) e lo Zn ( $p < 0,005$ ) fogliare.

Il Pb fogliare non risulta correlato con la sua frazione assimilabile del suolo.

La classificazione gerarchica raggruppa il piombo con lo zinco ed il titanio nel cluster 2 sottogruppo a.

L'ordinamento reciproco evidenzia una situazione analoga agli altri elementi del cluster 2.

### **Titanio**

Le concentrazioni fogliari di titanio mostrano una distribuzione spaziale dell'elemento abbastanza omogenea con un valore minimo di 7,1 ed un valore massimo di 32,5 µg/g (stazione 11). Sia letteratura che l'indagine effettuata nell'area di Montalto mostrano intervalli di variazione di un ordine di grandezza inferiore.

La ricerca di correlazione ha evidenziato l'analogia tra Ti e Zn ( $p < 0,005$ ) fogliare. Non esiste correlazione tra il contenuto fogliare e la frazione assimilabile del suolo. La classificazione gerarchica conferma quanto indicato dalla correlazione suddetta collocando il titanio nel cluster 2 con lo zinco. L'ordinamento reciproco non aggiunge nuovi elementi a quanto indicato dai test precedenti.

### Vanadio

Il contenuto di Vanadio delle foglie mostra una variabilità spaziale relativamente contenuta con un valore minimo di 0,14  $\mu\text{g/g}$  ed un valore massimo di 1,33, rilevato nella stazione 22. La quasi totalità delle stazioni, eccetto la stazione 22, risulta confrontabile con i valori indicati in letteratura e con quelli rilevati a Montalto.

Non sono emerse correlazioni con gli altri elementi determinati nelle foglie e neppure con la frazione assimilabile del suolo.

La classificazione gerarchica colloca il vanadio nel cluster 2 confermando, come per tutti gli altri elementi del cluster 2, le indicazioni dell'ordinamento reciproco che mostrano un'analogia di distribuzione di questi elementi.

### Zinco

Le concentrazioni di zinco fogliare variano da 2 a 24,6  $\mu\text{g/g}$  nella stazione 12, con una distribuzione dei valori più elevati nella parte nord dell'area tolfetana. I valori rilevati si accordano con quelli indicati in letteratura e con quelli rilevati a Montalto.

Come già evidenziato in precedenza, si sono evidenziate correlazioni significative con Be ( $p < 0,001$ ), Cu ( $p = 0,005$ ), Hg ( $p < 0,01$ ), Mn ( $p < 0,05$ ), Pb ( $p < 0,005$ ) e Ti ( $p < 0,01$ ).

Non esiste correlazione tra Zn fogliare e Zn assimilabile.

Sia l'ordinamento reciproco che la classificazione gerarchica confermano l'appartenenza dello zinco al gruppo degli elementi del cluster 2 e quindi l'analogia di distribuzione tra di essi.

### Conclusioni per il primo anno di biomonitoraggio

A seguito dell'analisi dei dati di bioaccumulo fogliare del primo anno di monitoraggio è emerso quanto segue:

- l'analisi dei cluster individua tre gruppi di elementi con distribuzione spaziale simile,
- il rame mostra un'elevata uniformità di distribuzione ( $CV = 12\%$ ),
- Al, Ni, Ti e V mostrano una variabilità spaziale inferiore al 60% (CV),
- il resto degli elementi sono caratterizzati da un'elevata variabilità spaziale,
- il contenuto fogliare di berillio è correlato con la sua frazione assimilabile nei suoli
- non è stata evidenziata una correlazione Ni-V che possa consentire di ipotizzare un'influenza del polo energetico di Civitavecchia sul territorio indagato; in particolare, nelle stazioni dove si raggiungono le concentrazioni più elevate di Ni si rilevano basse concentrazioni di V.

#### 4.4.4. Risultati relativi all'anno 1996 (2° anno di monitoraggio)

Nella seguente tabella sono riportate le concentrazioni degli elementi indagati rilevate nelle foglie campionate nell'anno 1996.

STAZ.	Al	As	Be	Cd	Cr	Cu	Hg	Mn	Ni	Pb	Ti	V	Zn	Umidità residua a 80°C
	µg/g	µg/g	µg/g	µg/g	µg/g	µg/g	µg/g	µg/g	µg/g	µg/g	µg/g	µg/g	µg/g	%
1	38	0,08	0,01	0,01	<0,01	5,40	0,069	67	1,24	0,56	1,29	0,25	18,3	3,0
2	57	0,06	0,01	0,01	0,05	5,81	0,047	62	1,52	0,60	1,27	0,32	21,0	3,1
3	88	0,02	0,21	<0,01	0,49	4,70	0,045	482	1,31	0,52	1,26	0,33	27,1	4,2
4	80	0,13	0,17	<0,01	0,04	9,03	0,051	712	2,25	0,66	1,17	0,35	24,1	3,9
5	86	0,08	0,06	0,02	0,07	5,51	0,043	138	1,31	0,60	2,13	0,36	19,4	4,0
6	45	0,26	0,30	0,02	<0,01	5,52	0,039	454	3,83	0,49	0,83	0,16	22,5	5,8
7	65	0,31	0,03	0,02	0,09	5,73	0,055	177	1,15	0,50	1,28	0,23	18,5	5,7
8	94	1,17	0,19	0,02	0,15	6,36	0,087	304	0,87	0,71	1,61	0,32	25,5	4,4
9	93	0,08	0,09	0,02	0,08	7,84	0,060	269	0,80	0,95	1,89	0,33	22,9	4,7
10	32	0,04	0,21	0,04	0,06	6,33	0,035	464	1,01	0,48	1,00	0,17	23,5	5,0
11	53	1,22	0,01	0,02	0,07	7,37	0,042	62	3,12	0,63	1,55	0,29	23,3	6,1
12	47	0,02	0,01	<0,01	1,30	6,16	0,070	94	3,19	0,56	0,63	0,22	27,6	4,1
13	43	0,09	0,01	<0,01	0,03	8,75	0,057	65	1,10	0,46	0,60	0,20	18,6	5,3
14	49	0,04	0,01	0,01	0,01	4,74	0,073	21	1,29	0,42	1,19	0,21	19,7	5,5
15	55	0,09	0,14	0,03	0,14	5,88	0,040	270	0,94	0,47	1,32	0,24	23,4	3,4
16	91	0,06	0,01	0,02	0,17	5,35	0,060	248	2,02	0,58	1,67	0,43	20,6	5,7
17	56	1,24	0,01	0,04	0,07	6,53	0,058	117	2,69	0,89	1,17	0,38	42,3	4,4
18	35	0,04	<0,01	0,01	0,10	6,08	0,046	70	0,75	0,36	1,05	0,19	28,4	4,5
18 II	49	0,04	<0,01	<0,01	0,01	5,26	0,047	14	0,50	0,42	0,56	0,21	21,7	3,4
19	32	0,22	0,01	0,02	0,23	5,45	0,045	135	2,07	0,32	1,58	0,18	24,3	4,4
20	58	0,04	<0,01	0,01	0,04	5,75	0,045	18	0,42	0,54	1,41	0,27	23,8	6,2
21	64	0,07	<0,01	0,01	0,15	5,62	0,038	21	1,04	0,54	1,50	0,32	18,9	4,0
22	112	0,08	0,02	0,04	0,18	6,34	0,071	759	6,20	1,10	1,88	0,62	30,2	4,0
23	68	0,04	0,01	0,01	0,06	6,55	0,014	33	1,26	0,69	1,57	0,50	29,1	3,3
24	48	0,76	<0,01	0,01	0,18	4,85	0,046	47	1,47	0,50	1,63	0,25	21,3	4,4
25	42	0,06	<0,01	0,03	0,10	5,43	0,051	115	1,23	0,48	1,16	0,20	25,2	5,1
26	57	0,06	0,01	0,02	0,10	5,97	0,085	129	1,43	0,60	1,48	0,53	21,3	3,5
27	78	0,13	0,12	0,03	0,33	5,73	0,060	375	1,85	0,63	1,80	0,44	39,7	3,6
28	65	0,06	<0,01	0,01	0,35	6,30	0,044	61	1,87	0,47	1,37	0,52	25,0	3,9
29	71	0,06	<0,01	0,02	0,07	6,20	0,046	16	1,14	0,60	1,44	0,49	22,5	3,6
30	74	0,08	<0,01	0,01	0,28	5,75	0,046	258	1,01	0,61	2,80	0,33	24,0	4,5
31	65	0,02	0,01	0,01	0,34	5,36	0,053	29	1,11	0,38	1,30	0,43	18,7	4,1
31 II	73	0,04	<0,01	<0,01	0,04	4,60	0,059	73	0,95	0,56	0,61	0,40	17,2	5,1
33	109	0,07	0,02	0,02	0,44	5,59	0,054	219	2,22	0,65	2,16	0,98	18,2	3,6
34	83	0,05	0,01	0,01	0,14	5,85	0,041	17	1,08	0,46	1,72	0,48	24,6	4,1
35	51	0,03	0,01	0,02	0,04	4,58	0,030	308	7,50	0,34	1,37	0,27	14,4	4,5

#### Test di analisi multivariata degli elementi in traccia

La classificazione gerarchica degli elementi ha individuato i seguenti gruppi omogenei:

1) Pb, Zn, Cu, Hg, Al, Ti, V e Cd,

2) Be, Mn, Cr, Ni e As,

Il gruppo (cluster) 1 può essere suddiviso a sua volta nei seguenti due sottogruppi:

1a) Pb, Zn, Cu e Hg,

1b) Al, Ti, V e Cd,

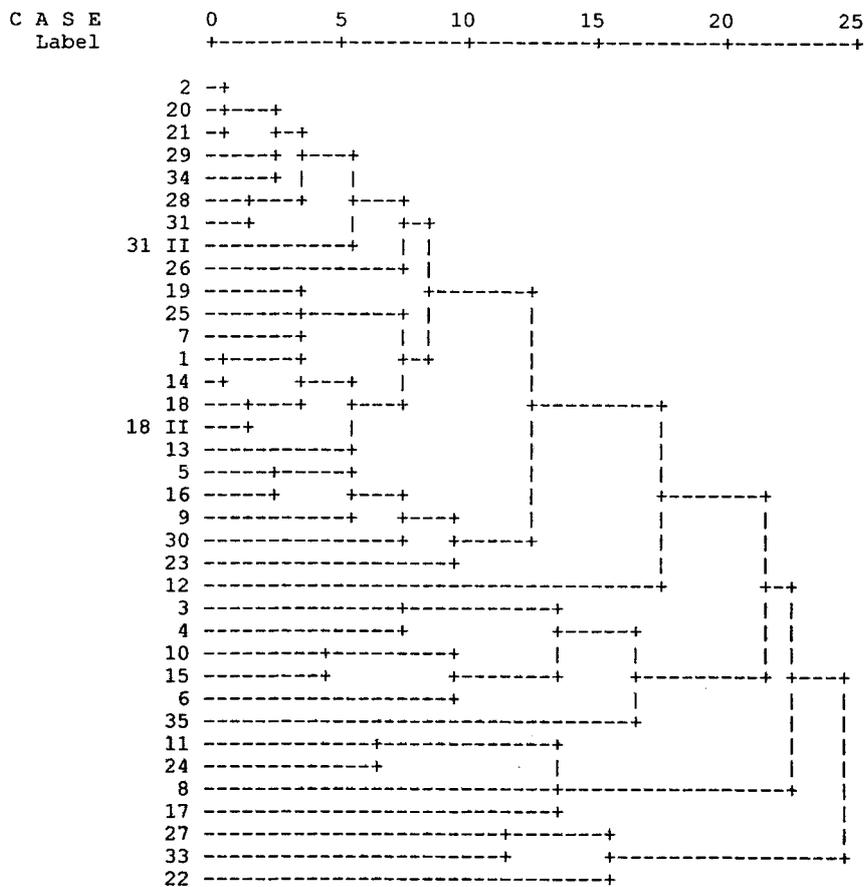
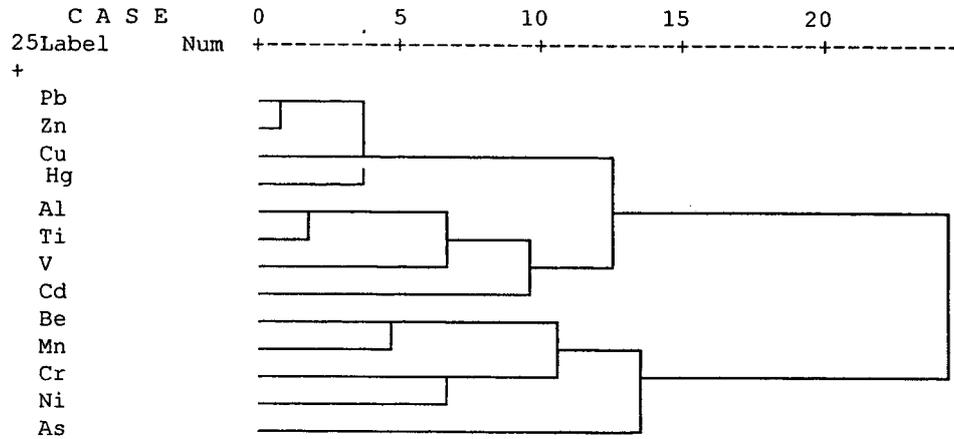
Anche il gruppo (cluster) 2 può essere suddiviso a sua volta nei seguenti due sottogruppi:

2a) Be, Mn, Cr e Ni

2b) As

La suddivisione ottenuta dalla classificazione gerarchica rispecchia la variabilità spaziale degli elementi raggruppando nel cluster 1 gli elementi con bassa (Pb, Zn, Cu e Hg) e media (Al, Ti, V

e Cd) variabilità e nel cluster 2 gli elementi con variabilità spaziale elevata (Be, Mn, Cr, Ni e As).  
Classificazione gerarchica degli elementi

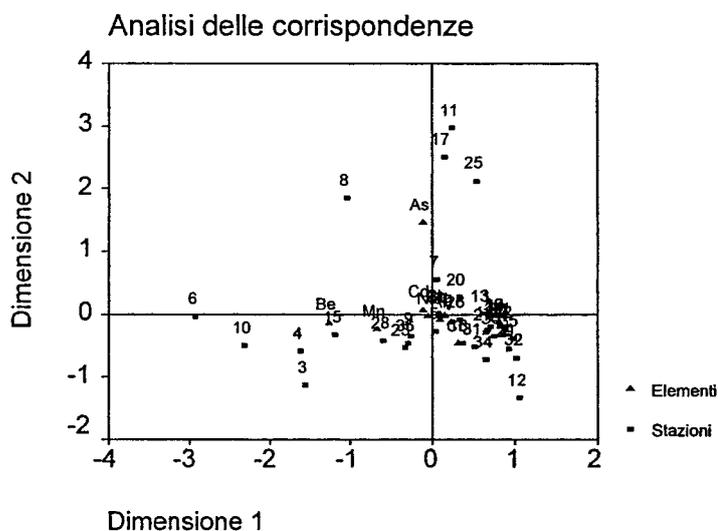


L'ordinamento delle stazioni individua i seguenti raggruppamenti:

- 1) 2, 20, 21, 29, 34, 28, 31, 31 II, 26, 19, 25, 7, 1, 14, 18, 18 II, 13, 5, 16, 9, 30, 23 e 12,
- 2) 3, 4, 10, 15, 6 e 35,
- 3) 11, 24, 8 e 17,
- 4) 27, 33 e 22.

L'analisi delle corrispondenze ha consentito di attribuire alle prime tre dimensioni (fattori influenzanti o complessi di fattori influenzanti) una variabilità di circa il 70% e in particolare la prima dimensione spiega il 30% della variabilità. Per raggiungere il 90% di variabilità spiegata occorre considerare le prime 6 dimensioni

La variabilità distribuita su di un numero relativamente elevato di dimensioni consente di ipotizzare che la distribuzione degli elementi sul territorio sia influenzata da diversi fattori che agiscono separatamente o in sinergia sui meccanismi di diffusione a partire dalle diverse sorgenti naturali o antropiche.



**N.B. La numerazione delle stazioni nel grafico è progressiva e quindi dalla stazione 18 in poi non corrisponde alla numerazione di tabella.**

### Alluminio

Le concentrazioni di Al rilevate nelle foglie dell'area di indagine sono comprese tra un valore minimo di 2 µg/g p.s. ed un valore massimo di 112 µg/g p.s.; il valore massimo risulta quindi circa 2 volte i valori medi riscontrati in Ungheria, ma confrontabile con quelli di Montalto.

La ricerca di correlazione con gli altri elementi determinati nelle foglie ha evidenziato un'analogia di distribuzione tra Al e Mn ( $p < 0,05$ ), Pb ( $p < 0,001$ ), Ti ( $p < 0,001$ ) e V ( $p < 0,001$ ); occorre comunque osservare che gli intervalli di variazione degli elementi correlati risultano alquanto ristretti.

Inoltre è stata trovata la correlazione con le concentrazioni della frazione assimilabile di Al presente nei suoli delle stazioni ( $p < 0,05$ ); questo può far presumere che in generale esista un contributo dell'assorbimento radicale al contenuto fogliare di questo elemento nell'anno considerato.

L'analisi dei cluster (classificazione gerarchica) indica una evidente affinità con Ti e una minore somiglianza con il V.

Il test di analisi delle corrispondenze conferma quanto indicato dall'analisi dei cluster ponendo Al all'interno del gruppo appartenente al cluster 1.

### **Arsenico**

Le concentrazioni di As presenti nelle foglie dell'area tolfetana variano da un valore minimo di 0,02 ad un valore massimo di 1,24 µg/g p.s. nella stazione 1, uniformandosi agli intervalli di concentrazione citati in letteratura.

La ricerca delle correlazioni con gli altri elementi evidenzia andamenti spaziali significativamente correlati tra As e Zn ( $p < 0,05$ ).

Come per l'anno 1995 non è stata trovata correlazione tra la frazione assimilabile di As nei suoli ed il suo contenuto nelle foglie; pur considerando che il metodo di estrazione non è specifico per la quantificazione della frazione assimilabile di As, questo consente di ipotizzare che in generale il contributo dell'assorbimento radicale al contenuto fogliare può essere trascurabile.

La classificazione gerarchica isola l'arsenico dagli altri elementi probabilmente a causa della elevata variabilità mostrata (CV 175%).

L'analisi delle corrispondenze evidenzia, rispetto alla seconda componente, una relazione tra l'arsenico e le stazioni 8, 11, 17 e 24; si tratta infatti delle stazioni che mostrano i valori relativamente più elevati registrati nell'area di studio.

### **Berillio**

Le concentrazioni di Be rilevate nelle foglie risultano in diversi casi inferiori al limite di rilevabilità ( $< 0,01 \mu\text{g/g}$  p.s.) e raggiungono il valore massimo di 0,30 µg/g p.s. nella stazione 6; tale variabilità rientra nell'intervallo di valori registrati a Montalto.

Il Berillio ha mostrato correlazioni significative con Mn ( $p = 0,001$ ) ad indicare in generale una distribuzione spaziale simile dei due elementi.

Come rilevato nel 1995, anche per il 1996 si rileva una correlazione significativa tra il contenuto fogliare e la frazione assimilabile del suolo ( $p < 0,005$ ) che consente di confermare in generale il contributo dell'assorbimento radicale al contenuto fogliare di Be.

La classificazione gerarchica evidenzia in particolare la somiglianza di distribuzione tra Be e Mn (cluster 2 sottogruppo a), già emersa dalla ricerca di correlazione tra gli elementi, anche per l'anno precedente; tale somiglianza risulta decisamente ridotta rispetto agli elementi del sottogruppo a (Cr e Ni).

Come per l'anno precedente, l'analisi delle corrispondenze conferma, rispetto alla prima dimensione a cui è legato il 30% di variabilità spiegata, la separazione di Be e Mn rispetto agli altri elementi; le stazioni 3, 4, 6, 8, 10, 15 e 27 presentano, rispetto alla prima dimensione, un'affinità verso Be e Mn che deriva probabilmente dalla presenza contemporanea di concentrazioni fogliari dei due elementi relativamente più elevate.

### **Cadmio**

Il bioaccumulo fogliare rilevato nel territorio tolfetano varia da concentrazioni inferiori al limite di rilevabilità ( $< 0,01 \mu\text{g/g}$ ) ad un massimo di 0,04 µg/g p.s. nella stazione 1: le concentrazioni

La classificazione gerarchica mostra un'affinità tra Hg e gli elementi a più bassa variabilità spaziale (cluster 1 sottogruppo).

L'ordinamento reciproco colloca il mercurio all'interno del gruppo di elementi già identificato dalla classificazione gerarchica (cluster 1), senza evidenziare particolari relazioni con le stazioni.

### **Manganese**

Le concentrazioni di Mn fogliare variano da 14 a 758 µg/g p.s., quest'ultimo registrato nella stazione 22. Tali valori rientrano negli intervalli di variabilità indicati in letteratura e sono analoghi a quelli rilevati nella vicina piana di Montalto.

Il Mn presenta correlazione con Al ( $p < 0,05$ ), Be ( $p = 0,001$ ), Cd ( $p < 0,001$ ), Ni ( $p < 0,005$ ) e Pb ( $p < 0,05$ ).

Viene mostrata una correlazione negativa altamente significativa ( $p < 0,001$ ) tra contenuto fogliare ed il pH del suolo a conferma di quanto indicato in letteratura (aumento della disponibilità di Mn in terreni acidi o subacidi) e di quanto riscontrato a Montalto.

La classificazione gerarchica raggruppa Mn, Be, Cr e Ni (cluster 2 sottogruppo a) con un maggior livello di somiglianza tra Mn e Be.

L'ordinamento reciproco mostra, in analogia all'anno 1995 e come già detto per il Be, uno stretto legame tra le stazioni della parte nord dell'area di studio e con la stazione 27.

### **Nichel**

Le concentrazioni rilevate variano dal valore minimo di 0,42 µg/g al valore massimo di 7,5 µg/g p.s. nella stazione 35; tali concentrazioni rientrano nell'intervallo di letteratura e in quello rilevato nell'area di Montalto.

Si evidenzia una correlazione significativa con il Mn ( $p < 0,005$ ).

Non è stata trovata correlazione tra contenuto fogliare e frazione assimilabile nel suolo.

La classificazione gerarchica raggruppa il Ni con Be, Mn, e Cr nel cluster 2 sottogruppo a, ma con un basso livello di somiglianza.

L'ordinamento reciproco non evidenzia relazioni particolari con le stazioni.

### **Piombo**

Le concentrazioni fogliari di piombo, che variano da 0,32 a 1,10 µg/g p.s., si inquadrano negli intervalli di concentrazione di letteratura e risultano confrontabili con i valori riscontrati nell'area di Montalto.

Il piombo risulta correlato con Al ( $p < 0,001$ ), Cd ( $p < 0,05$ ), Cu ( $p < 0,05$ ), Mn ( $p < 0,05$ ), Ti ( $p < 0,05$ ), V ( $p < 0,01$ ) e Zn ( $p < 0,01$ ); occorre però osservare che gli intervalli di variazione del Pb e di alcuni degli elementi considerati risultano piuttosto ristretti.

Il Pb fogliare non risulta correlato con la sua frazione assimilabile del suolo.

La classificazione gerarchica raggruppa il piombo con lo zinco, il rame ed il mercurio nel cluster 1 sottogruppo a; il test evidenzia in particolare un elevato grado di somiglianza tra Pb e Zn riconducibile probabilmente alla bassa variabilità spaziale (Pb C.V. 29%, Zn C.V. 24%).

L'ordinamento reciproco non evidenzia relazioni particolari con le stazioni.

fogliari rilevate si pongono, in analogia a quanto ottenuto a Montalto di Castro, all'interno degli intervalli indicati in letteratura.

Il cadmio risulta correlato con Mn ( $p < 0,001$ ), Pb ( $p < 0,05$ ) e Zn ( $< 0,01$ ); tali correlazioni sono da ritenersi poco significative a causa dell'esiguità dell'intervallo di variazione del Cd e della variabilità derivante dalla determinazione di valori vicini al limite di rilevabilità.

Non si rileva correlazione tra il contenuto fogliare e la frazione assimilabile del suolo.

La classificazione gerarchica colloca il Cd nel cluster 1 ed in particolare nel sottogruppo 1b, mostrando però un'affinità relativamente bassa rispetto agli altri elementi in esso presenti.

L'ordinamento reciproco (analisi delle corrispondenze) non evidenzia elementi che possano integrare le informazioni sopra esposte.

### **Cromo**

Le concentrazioni di Cr fogliare variano da valori inferiori a 0,01  $\mu\text{g/g}$  ad un valore massimo di 1,3  $\mu\text{g/g}$  della stazione 12; occorre comunque segnalare che le altre stazioni presentano valori inferiori a 0,5  $\mu\text{g/g}$ . I valori rilevati risultano confrontabili con quelli indicati in letteratura.

La ricerca di correlazione mostra un'assenza di analogia con gli andamenti spaziali degli altri elementi.

Non emerge correlazione tra contenuto fogliare e frazione assimilabile del suolo.

La classificazione gerarchica colloca il cromo nel cluster 2 sottogruppo a con Be, Mn e Ni a causa dell'elevata variabilità spaziale (CV 133%).

L'ordinamento reciproco elementi-stazioni non evidenzia affinità particolari relativamente alle prime due dimensioni.

### **Rame**

I contenuti fogliari di rame sono compresi tra il valore minimo di 4,58  $\mu\text{g/g}$  ed il valore massimo di 9,03  $\mu\text{g/g}$  p.s. e mostrano, come nel 1995, una variabilità spaziale piuttosto bassa (C.V. 17%). I valori rilevati rientrano, in analogia al vicino territorio di Montalto, negli intervalli indicati dalla letteratura.

La ricerca di correlazione mostra un'analogia con il piombo ( $p = 0,05$ ), anche se occorre considerare che è riferibile ad un intervallo di concentrazioni del rame piuttosto ristretto.

Non è stata evidenziata correlazione tra il contenuto fogliare e la frazione assimilabile del suolo.

La classificazione gerarchica raggruppa Cu con Pb, Zn e Hg nel cluster 1 sottogruppo a.

L'ordinamento reciproco non evidenzia relazioni stazioni-elemento di particolare interesse, probabilmente a causa dell'elevata omogeneità dei valori rilevati.

### **Mercurio**

I valori di Hg fogliare sono compresi tra la concentrazione minima di  $< 0,013$   $\mu\text{g/g}$  e la concentrazione massima di 0,087  $\mu\text{g/g}$  p.s., rilevata nella stazione 8. L'elemento mostra una bassa variabilità spaziale (C.V.  $\cong 29\%$ ). Il confronto con i valori di letteratura indica una generale confrontabilità.

A differenza del 1995, il mercurio fogliare non risulta correlato con gli altri elementi.

Non si rileva correlazione tra Hg fogliare e Hg assimilabile.

### **Titanio**

Le concentrazioni fogliari di titanio mostrano una distribuzione spaziale dell'elemento abbastanza omogenea con un valore minimo di 0,56 ed un valore massimo di 2,8 µg/g (stazione 30). Sia la letteratura che l'indagine effettuata nell'area di Montalto mostrano intervalli di variazione dello stesso ordine di grandezza.

La ricerca di correlazione ha evidenziato analogia di distribuzione tra Ti e Al ( $p < 0,001$ ), Pb ( $p < 0,05$ ) e V ( $p < 0,005$ ).

Contrariamente a quanto rilevato nel 1995, è stata trovata correlazione di non elevata significatività tra il contenuto fogliare e la frazione assimilabile del suolo ( $p < 0,05$ ).

La classificazione gerarchica conferma quanto indicato dalla correlazione maggiormente significativa (Al-Ti), collocando il titanio nel cluster 1a.

L'ordinamento reciproco non aggiunge nuovi elementi a quanto indicato dai test precedenti.

### **Vanadio**

Il contenuto di Vanadio delle foglie mostra una variabilità spaziale relativamente contenuta, con un valore minimo di 0,16 µg/g ed un valore massimo di 0,98 µg/g p.s., rilevato nella stazione 33. La totalità delle stazioni risulta quindi confrontabile con i valori indicati in letteratura e con quelli rilevati a Montalto.

Sono emerse correlazioni con Al ( $p < 0,001$ ), Pb ( $p < 0,01$ ) e Ti ( $p < 0,005$ ).

Non è stata trovata correlazione tra contenuto fogliare e frazione assimilabile nel suolo.

La classificazione gerarchica colloca il vanadio nel cluster 1 sottogruppo b.

L'ordinamento reciproco non evidenzia relazioni particolari con le stazioni.

### Zinco

Le concentrazioni di zinco fogliare variano da 14,4 a 42,3 µg/g nella stazione 17, con una distribuzione dei valori piuttosto omogenea in tutta l'area di indagine. I valori rilevati si accordano con quelli indicati in letteratura e con quelli rilevati a Montalto.

Come già mostrato in precedenza, si sono evidenziate correlazioni significative con As ( $p < 0,05$ ) Cd ( $p < 0,01$ ) e Pb ( $p < 0,01$ ).

Esiste correlazione tra Zn fogliare e Zn assimilabile. ( $p < 0,001$ ),

La classificazione gerarchica evidenzia l'elevato grado di similarità con il Pb ed in misura minore con Cu e Hg.

L'ordinamento reciproco non mostra relazioni particolari con le stazioni.

### Conclusioni

Dall'elaborazione dei dati di bioaccumulo fogliare dell'anno 1996 è emerso quanto segue:

- la classificazione gerarchica ha raggruppato gli elementi sulla base della loro variabilità spaziale ed in particolare Pb, Zn, Cu, Hg, Al, Ti, V e Cd presentano una variabilità spaziale medio bassa, ad indicare una certa omogeneità di distribuzione, mentre Be, Mn, Cr, Ni e As mostrano una maggiore variabilità spaziale,
- alcuni elementi (Al, Be, Ti e Zn) hanno mostrato correlazioni significative tra contenuto fogliare e la concentrazione della frazione assimilabile,
- non è stata evidenziata una correlazione Ni-V che consenta di ipotizzare in generale un'influenza del polo energetico di Civitavecchia sul territorio indagato; infatti, anche per il secondo anno di monitoraggio, nelle stazioni che mostrano i valori più elevati di Ni si rilevano valori medio bassi di V.

#### 4.4.5. Risultati relativi all'anno 1997 (3° anno di monitoraggio)

Nella seguente tabella sono riportate le concentrazioni degli elementi indagati rilevate nelle foglie campionate nell'anno 1997.

Stazioni	Al	As	Be	Cd	Cr	Cu	Hg	Mn	Ni	Pb	Ti	V	Zn	Umidità residua a 80°C
	µg/g	µg/g	µg/g	µg/g	µg/g	µg/g	µg/g	µg/g	µg/g	µg/g	µg/g	µg/g	µg/g	%
1	54	0,26	<0,02	<0,02	0,41	5,33	0,110	80	6,71	0,58	9,39	16,18	16,20	5,90
2	77	0,07	<0,02	<0,02	0,36	5,58	0,096	34	2,19	0,67	9,88	0,86	17,70	6,40
3	87	0,10	0,21	0,03	0,27	5,92	0,075	599	1,69	0,57	7,87	0,73	22,80	6,40
4	126	0,12	0,14	0,03	0,67	7,02	0,076	685	2,53	0,81	9,44	0,69	21,40	6,00
5	87	0,49	0,03	0,02	0,36	5,70	0,083	164	1,51	0,93	7,80	0,41	24,90	5,90
6	152	0,10	0,09	<0,02	0,42	5,50	0,076	209	1,55	1,10	7,20	0,73	22,40	6,10
7	65	0,05	0,22	0,02	0,30	5,00	0,046	401	1,34	0,65	7,20	0,29	25,00	6,20
8	111	0,36	<0,02	0,04	0,56	5,20	0,078	91	2,04	1,15	6,80	0,69	42,30	5,80
9	196	0,16	0,03	0,05	0,59	5,30	0,103	800	7,00	1,40	7,10	1,89	14,90	6,90
10	163	0,15	<0,02	0,03	0,50	5,40	0,090	31	2,39	1,18	10,00	1,14	20,70	5,90
11	111	0,14	<0,02	0,05	0,34	5,50	0,198	94	1,60	1,25	6,70	0,59	20,50	5,30
12	134	0,13	<0,02	0,02	0,37	5,50	0,062	66	2,25	0,76	6,80	0,84	18,30	5,10
13	126	0,13	<0,02	<0,02	0,34	5,30	0,069	23	2,10	0,72	8,40	0,83	19,20	5,00
14	150	0,33	0,18	0,06	0,39	4,90	0,063	349	3,17	1,60	8,00	0,62	23,70	5,00
15	37	0,75	0,40	0,05	0,26	4,50	0,060	316	4,00	1,17	6,70	0,24	21,80	5,00
16	149	0,17	0,16	0,04	0,26	5,40	0,092	247	1,37	0,87	7,50	0,44	19,90	5,10
17	47	0,07	<0,02	<0,02	0,31	5,10	0,100	42	2,65	0,59	14,50	0,45	20,80	5,50
18	52	0,39	<0,02	<0,02	0,20	5,40	0,071	83	3,46	0,42	10,00	0,30	29,50	5,10
18 II	60	0,09	<0,02	0,02	0,25	5,30	0,053	28	1,48	0,82	8,30	0,46	17,00	4,40
19	18	0,18	<0,02	<0,02	0,21	5,40	0,062	49	1,58	0,46	5,50	0,26	18,90	5,00
20	52	0,22	<0,02	0,03	0,24	4,70	0,045	126	3,64	0,50	7,50	0,52	20,40	4,90
21	77	0,14	<0,02	<0,02	0,33	10,80	0,057	66	2,64	0,62	12,50	0,47	20,30	3,60
22	60	0,06	<0,02	0,03	0,29	4,80	0,066	146	1,94	0,48	9,60	0,43	20,20	4,30
23	142	0,29	<0,02	0,03	0,46	5,60	0,061	245	2,05	1,13	7,60	0,87	21,40	4,10
24	67	0,14	<0,02	<0,02	0,28	5,00	0,048	17	1,50	0,51	8,20	0,47	19,30	4,50
25	47	0,08	<0,02	0,03	0,31	4,30	0,048	299	6,40	0,49	8,30	0,34	18,00	4,30
26	57	0,13	0,06	0,02	0,27	4,50	0,048	128	2,15	0,57	10,50	0,45	17,70	4,10
27	98	0,16	<0,02	0,02	0,43	5,10	0,092	203	3,21	0,98	8,70	1,20	18,00	4,10
28	68	0,08	<0,02	0,02	0,46	5,60	0,057	85	2,47	0,96	12,40	0,80	21,20	3,60
29	113	0,18	<0,02	0,02	0,48	5,20	0,056	20	8,10	1,21	12,00	0,87	19,10	4,00
30	36	0,04	<0,02	<0,02	0,38	4,60	0,050	35	1,49	0,62	8,80	0,49	18,10	3,70
31	63	0,04	<0,02	0,02	0,39	4,00	0,055	64	1,76	0,90	18,70	0,53	15,70	4,40
31 II	109	0,13	<0,02	0,02	0,23	5,00	0,073	200	2,39	1,08	7,00	1,04	17,90	4,10
33	47	0,03	<0,02	<0,02	0,42	4,80	0,049	35	2,43	0,98	11,00	0,44	21,20	4,50
34	42	0,15	0,28	0,04	0,25	5,80	0,049	326	1,97	0,84	15,00	0,50	23,10	4,30
35	55	0,08	<0,02	<0,02	0,28	4,80	0,058	18	1,41	0,87	8,00	0,56	18,20	3,90

#### Test di analisi multivariata degli elementi in traccia

La classificazione gerarchica degli elementi ha individuato i seguenti gruppi omogenei (fig. 32):

- 1) Cu, Zn, Ti, Cr, Pb, Al, Cd e Hg,
- 2) As, Ni, Be, Mn e V.

Il gruppo (cluster) 1 può essere suddiviso a sua volta nei seguenti due sottogruppi:

- 1a) Cu, Zn e Ti,
- 1b) Cr, Pb e Al,
- 1c) Cd e Hg.

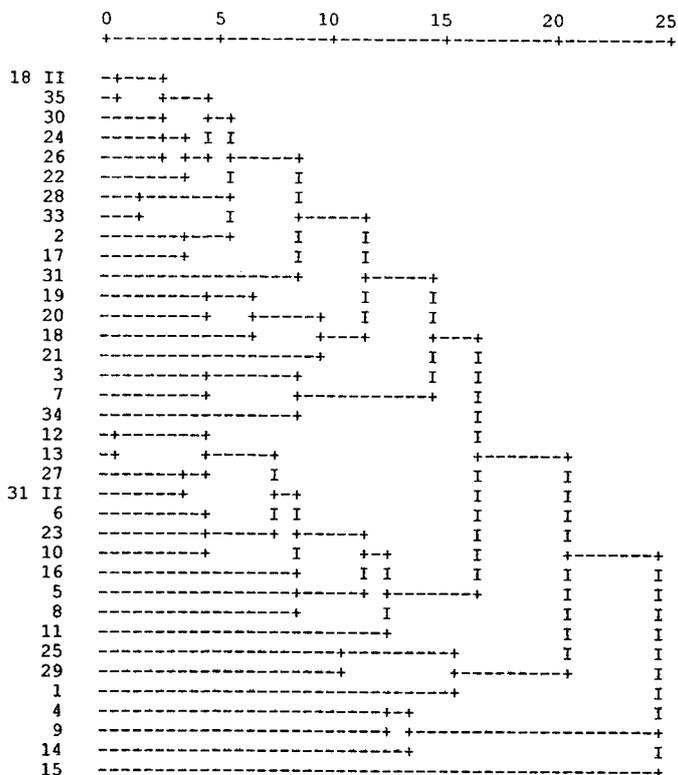
Anche il gruppo (cluster) 2 può essere suddiviso a sua volta nei seguenti due sottogruppi:

- 2a) As e Ni,
- 2b) Be e Mn,
- 2c) V.

Classificazione gerarchica degli elementi

C A S E	0	5	10	15	20	25
Label	Num	+-----+-----+-----+-----+-----+				
Cu	6	-+-----+				
Zn	13	-+ +-----+				
Ti	11	-----+ I				
Cr	5	---+---+ +-----+				
Pb	10	---+ +-----+ I				
Al	1	-----+ +-----+ I				
Cd	4	-----+-----+ I				
Hg	7	-----+ I				
As	2	-----+-----+ I				
Ni	9	-----+ +-----+				
Be	3	-----+-----+ I				
Mn	8	-----+ +-----+				
V	12	-----+-----+				

La suddivisione ottenuta dalla classificazione gerarchica rispecchia la variabilità spaziale degli elementi raggruppando nel cluster 1 gli elementi con bassa (Cu, Zn e Ti) e media (Cr, Pb, Al, Cd e Hg,) variabilità e nel cluster 2 gli elementi con variabilità spaziale elevata As, Ni, Be, Mn e V.



L'ordinamento delle stazioni ha evidenziato i seguenti raggruppamenti:

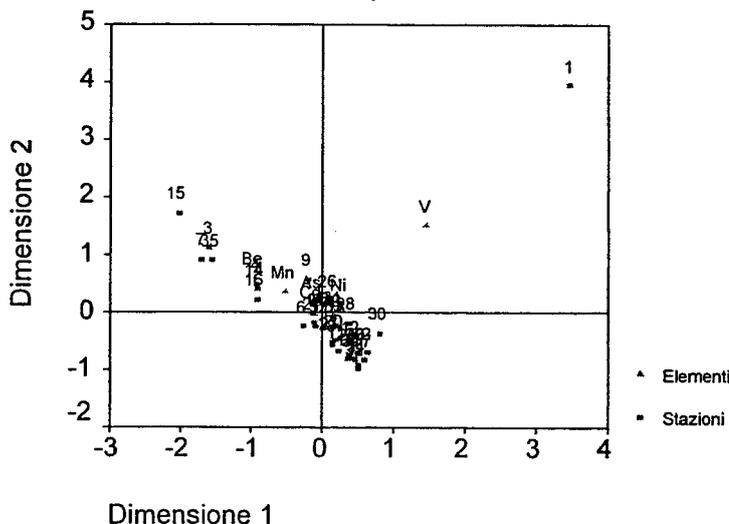
- 18 II, 35, 30, 24, 26, 22, 28, 33, 2, 17, 31, 19, 20, 18, 21, 3, 7 e 34,
- 12, 13, 27, 31 II, 6, 23, 10, 16, 5, 8 e 11,

- 25, 29 e 1,
- 4, 9 e 14,
- 15

L'analisi delle corrispondenze ha consentito di attribuire alle prime tre dimensioni (fattori influenzanti o complessi di fattori influenzanti) una variabilità di circa il 69% e in particolare la prima dimensione spiega il 32% della variabilità. Per raggiungere il 90% di variabilità spiegata occorre considerare le prime 6 dimensioni

La variabilità distribuita su di un numero relativamente elevato di dimensioni consente di ipotizzare, come per gli anni precedenti, che la distribuzione degli elementi sul territorio sia influenzata da diversi fattori che agiscono separatamente o in sinergia sui meccanismi di diffusione a partire dalle diverse sorgenti naturali o antropiche.

#### Analisi delle corrispondenze



#### Alluminio

Le concentrazioni di Al rilevate nelle foglie dell'area di indagine sono comprese tra un valore minimo di 18 µg/g p.s. ed un valore massimo di 196 µg/g p.s.; il valore massimo risulta superiore ai valori medi riscontrati in Ungheria di circa 2 volte, ma comunque confrontabile con quelli di Montalto.

La ricerca di correlazione con gli altri elementi determinati nelle foglie ha evidenziato un'analogia di distribuzione tra Al e Cr ( $p < 0,001$ ), Hg ( $p < 0,05$ ), Mn ( $p < 0,05$ ), Pb ( $p < 0,001$ ); occorre comunque osservare che gli intervalli di variazione di alcuni elementi correlati risultano alquanto ristretti (Cr e Pb).

Inoltre è stata trovata la correlazione con le concentrazioni della frazione assimilabile di Al presente nei suoli delle stazioni ( $p < 0,01$ ); questo può far presumere che in generale esista un contributo dell'assorbimento radicale al contenuto fogliare di questo elemento nell'anno considerato.

L'analisi dei cluster (classificazione gerarchica) indica una discreta affinità con Pb e Cr (cluster 1 sottogruppo b).

Il test di analisi delle corrispondenze conferma quanto indicato dall'analisi dei cluster e non evidenzia particolari relazioni con le stazioni.

### **Arsenico**

Le concentrazioni di As presenti nelle foglie dell'area tolfetana variano da un valore minimo di 0,03 ad un valore massimo di 0,75 µg/g p.s. nella stazione 15, uniformandosi agli intervalli di concentrazione citati in letteratura.

La ricerca delle correlazioni con gli altri elementi evidenzia andamenti spaziali significativamente correlati con Cd ( $p < 0,05$ ) e Zn ( $p < 0,05$ ).

Come per gli anni precedenti, non è stata trovata correlazione tra la frazione assimilabile di As nei suoli ed il suo contenuto nelle foglie; pur considerando che il metodo di estrazione non è specifico per la quantificazione della frazione assimilabile di As, questo consente di ipotizzare che, in generale, il contributo dell'assorbimento radicale al contenuto fogliare può essere trascurabile.

La classificazione gerarchica colloca l'arsenico nel cluster 2 sottogruppo a con il Ni, mostrando però un basso livello di somiglianza.

L'analisi delle corrispondenze non mostra l'esistenza di particolari relazioni tra arsenico e stazioni.

### **Berillio**

Le concentrazioni di Be rilevate nelle foglie risultano in diversi casi inferiori al limite di rilevabilità ( $< 0,02$  µg/g p.s.: tale limite risulta variato rispetto al valore di 0,01 µg/g degli anni precedenti per una messa a punto della metodica) e raggiungono il valore massimo di 0,40 µg/g p.s. nella stazione 15; le concentrazioni rilevate rientrano nell'intervallo di valori registrati a Montalto.

Il Berillio non ha mostrato correlazioni significative con gli altri elementi determinati nelle foglie; occorre però osservare che in 25 stazioni su 35 le concentrazioni di Be sono risultate inferiori al limite di rilevabilità.

Contrariamente a quanto rilevato nel 1995 e nel 1996, non è stata trovata la correlazione tra il contenuto fogliare e la frazione assimilabile del suolo.

La classificazione gerarchica evidenzia in particolare la somiglianza tra Be e Mn (cluster 2 sottogruppo b).

Come per gli anni precedenti, l'analisi delle corrispondenze conferma, relativamente alla prima dimensione a cui è legato il 32% di variabilità spiegata, la separazione di Be e Mn dagli altri elementi; le stazioni 3, 4, 7, 14, 15, 16 e 34 presentano, rispetto alla prima dimensione, un'affinità verso Be e Mn, che deriva probabilmente dalla presenza contemporanea di concentrazioni fogliari dei due elementi relativamente più elevate.

### **Cadmio**

Il bioaccumulo fogliare rilevato nel territorio tolfetano varia da concentrazioni inferiori al limite di rilevabilità ( $< 0,02$  µg/g: tale limite risulta variato rispetto al valore di 0,01 µg/g degli anni precedenti per una messa a punto della metodica) ad un massimo di 0,06 µg/g p.s. nella stazione 14: le concentrazioni fogliari rilevate si pongono, in analogia a quanto ottenuto a Montalto di Castro, all'interno degli intervalli indicati in letteratura.

La ricerca di correlazione sia tra gli elementi che con la frazione assimilabile del suolo risulta poco significativa a causa dei valori rilevati; 12 concentrazioni al disotto del limite di rilevabilità ed un valore massimo molto vicino al limite di rilevabilità non consentono di affermare che esistano realmente delle differenze tra le stazioni (cfr. 3.4.1).

La classificazione gerarchica colloca il Cd nel cluster 1 ed in particolare nel sottogruppo c insieme al mercurio. Entrambi gli elementi mostrano però un'affinità relativamente bassa rispetto agli altri elementi del cluster 1.

L'ordinamento reciproco (analisi delle corrispondenze) non evidenzia elementi che possano integrare le informazioni sopra esposte.

### **Cromo**

Le concentrazioni di Cr fogliare variano da valori inferiori a 0,20 µg/g ad un valore massimo di 0,67 µg/g della stazione 4; occorre comunque segnalare che la variabilità spaziale risulta relativamente bassa. I valori rilevati risultano confrontabili con quelli indicati in letteratura.

La ricerca di correlazione con gli altri elementi studiati mostra un'analogia con gli andamenti di Al ( $p < 0,001$ ) e Pb ( $p = 0,001$ ).

Non emerge correlazione tra contenuto fogliare e frazione assimilabile del suolo.

La classificazione gerarchica colloca il cromo nel cluster 1 sottogruppo b con Cr e Pb confermando l'affinità di comportamento diffusivo.

L'ordinamento reciproco elementi-stazioni non evidenzia affinità particolari relativamente alle prime due dimensioni.

### **Rame**

I contenuti fogliari di rame sono compresi tra il valore minimo di 4 µg/g ed il valore massimo di 10,8 µg/g p.s. e mostrano, come negli anni precedenti, una variabilità spaziale piuttosto bassa (C.V. 20%). I valori rilevati rientrano, in analogia al vicino territorio di Montalto, negli intervalli indicati dalla letteratura.

La ricerca di correlazione non mostra un'analogia di distribuzione con gli altri elementi.

Non è stata evidenziata correlazione tra il contenuto fogliare e la frazione assimilabile del suolo.

La classificazione gerarchica raggruppa Cu con Zn e Ti nel cluster 1 sottogruppo a, mostrando un'elevata affinità con lo zinco probabilmente dovuta alle loro basse variabilità spaziali (C.V. Zn 23%).

L'ordinamento reciproco non evidenzia relazioni stazioni-elemento di particolare interesse, probabilmente a causa dell'elevata omogeneità dei valori rilevati.

### **Mercurio**

I valori di Hg fogliare sono compresi tra la concentrazione minima di 0,045 µg/g e la concentrazione massima di 0,198 µg/g p.s. rilevata nella stazione 11. L'elemento mostra una bassa variabilità spaziale (C.V.  $\cong$  39%). Il confronto con i valori di letteratura indicano una generale rispondenza.

A differenza del 1996, il mercurio fogliare risulta correlato con Al ( $p < 0,05$ ) ed il Cd ( $p < 0,05$ ).

Non si rileva correlazione tra Hg fogliare e Hg assimilabile.

La classificazione gerarchica mostra un'affinità tra Hg e Cd (cluster 1 sottogruppo c) probabilmente dovuta alla loro variabilità spaziale (CV 39%).

L'ordinamento reciproco colloca il mercurio all'interno del gruppo di elementi già individuato dalla classificazione gerarchica nel cluster 1 senza evidenziare particolari relazioni con le stazioni.

### **Manganese**

Le concentrazioni di Mn fogliare variano da 17 a 800 µg/g p.s., quest'ultimo registrato nella stazione 9. Tali valori rientrano negli intervalli di variabilità indicati in letteratura e sono analoghi a quelli rilevati nella vicina piana di Montalto.

Il Mn presenta una correlazione significativa con Al ( $p < 0,05$ ).

Viene mostrata correlazione negativa altamente significativa ( $p = 0,001$ ) tra contenuto fogliare ed il pH del suolo a conferma di quanto indicato in letteratura (aumento della disponibilità di Mn in terreni acidi o subacidi) e di quanto riscontrato a Montalto.

La classificazione gerarchica raggruppa Mn e Be (cluster 2 sottogruppo b).

L'ordinamento reciproco mostra, in analogia agli anni 1995 e 1996 e come già detto per il Be, uno stretto legame con alcune stazioni della parte nord dell'area di studio, con l'eccezione della stazione 34 che si trova nella parte sud, che deriva probabilmente dalla presenza contemporanea di concentrazioni fogliari dei due elementi relativamente più elevate.

### **Nichel**

Le concentrazioni rilevate variano dal valore minimo di 1,34 µg/g al valore massimo di 8,10 µg/g p.s. nella stazione 29; tali concentrazioni rientrano nell'intervallo di letteratura e in quello rilevato nell'area di Montalto.

Si evidenzia una correlazione significativa con il V ( $p < 0,01$ ).

Non è stata trovata correlazione tra contenuto fogliare e frazione assimilabile nel suolo.

La classificazione gerarchica raggruppa il nichel con l'arsenico nel cluster 2 sottogruppo a, ma con un basso livello di somiglianza.

L'ordinamento reciproco non evidenzia relazioni particolari con le stazioni.

### **Piombo**

Le concentrazioni fogliari di piombo, che variano da 0,42 a 1,60 µg/g p.s., si inquadrano negli intervalli di concentrazione di letteratura e risultano confrontabili con i valori riscontrati nell'area di Montalto.

Il piombo risulta correlato con Al ( $p < 0,001$ ), Cd ( $p < 0,01$ ) e Cr ( $p = 0,001$ ); occorre però osservare che gli intervalli di variazione del Pb e di alcuni degli elementi considerati (Cd e Cr) risultano piuttosto ristretti.

Il Pb fogliare non risulta correlato con la sua frazione assimilabile del suolo.

La classificazione gerarchica raggruppa il piombo con il Cr e l'Al nel cluster 1 sottogruppo b; il test evidenzia in particolare un elevato grado di somiglianza tra Pb e Cr riconducibile probabilmente alla moderata variabilità spaziale (Pb CV 35%, Cr CV 31% e Al CV 50%).

L'ordinamento reciproco non evidenzia relazioni particolari con le stazioni.

### **Titanio**

Le concentrazioni fogliari di titanio mostrano una distribuzione spaziale dell'elemento abbastanza omogenea con un valore minimo di 5,5 ed un valore massimo di 18,7 µg/g (stazione 31). Sia la letteratura che l'indagine effettuata nell'area di Montalto mostrano intervalli di variazione dello stesso ordine di grandezza.

La ricerca di correlazione non ha evidenziato analogia di distribuzione con gli altri elementi.

Non è stata trovata correlazione tra il contenuto fogliare e la frazione assimilabile del suolo.

La classificazione colloca il titanio nel cluster 1 sottogruppo a con Cu e Zn; occorre segnalare che risulta evidente una maggiore affinità di Cu e Zn, probabilmente dovuta alla loro bassa variabilità (Cu CV 20%, Zn CV 23% e Ti CV 30%).

L'ordinamento reciproco non aggiunge nuovi elementi a quanto indicato dai test precedenti.

### **Vanadio**

Il contenuto di Vanadio delle foglie mostra una variabilità spaziale relativamente contenuta con un valore minimo di 0,24 µg/g ed un valore massimo di 16,18 µg/g p.s., rilevato nella stazione 1. Escludendo il valore rilevato nella stazione 1, si può affermare che i valori di concentrazione delle stazioni risultano confrontabili con quelli indicati in letteratura e rilevati a Montalto.

La ricerca di correlazione con gli altri elementi ha evidenziato un'analogia con il Ni ( $p < 0,01$ ); nel caso specifico la correlazione si abbassa ad una significatività minore ( $p < 0,05$ ) se viene escluso il valore della stazione 1.

Non è stata trovata correlazione tra contenuto fogliare e frazione assimilabile nel suolo.

La classificazione gerarchica colloca il vanadio nel cluster 2 sottogruppo c, con un basso grado di somiglianza rispetto agli altri elementi del cluster 2; tale situazione è probabilmente ascrivibile al valore rilevato nella stazione 1.

L'ordinamento reciproco conferma la relazione V e stazione 1.

### **Zinco**

Le concentrazioni di zinco fogliare variano da 14,9 a 42,3 µg/g nella stazione 8, con una distribuzione spaziale dei valori piuttosto omogenea in tutta l'area di indagine (CV 23%). I valori rilevati si accordano con quelli indicati in letteratura e con quelli rilevati a Montalto.

Come già mostrato in precedenza, si è evidenziata una correlazione significativa con As ( $p < 0,05$ ).

Non esiste correlazione tra Zn fogliare e Zn assimilabile.

La classificazione gerarchica evidenzia l'elevato grado di similarità con il Cu ed in misura minore con Ti.

L'ordinamento reciproco non mostra relazioni particolari con le stazioni.

### **Conclusioni**

Dall'elaborazione dei dati di bioaccumulo fogliare dell'anno 1997 è emerso quanto segue:

- la classificazione gerarchica ha raggruppato gli elementi sulla base della loro variabilità spaziale ed in particolare Cu, Zn, Ti, Cr, Pb, Al, Cd e Hg presentano una variabilità spaziale da media a bassa, ad indicare una certa omogeneità di distribuzione, mentre As, Ni, Be, Mn e V mostrano una maggiore variabilità spaziale,

- è stata evidenziata una correlazione significativa tra contenuto fogliare di Al e la concentrazione della sua frazione assimilabile nel suolo,
- la correlazione Ni-V evidenziata presenta un valore di  $r^2$  (coefficiente di determinazione) piuttosto basso (0,19) ad indicare in generale che le porzioni della variabilità non spiegata è elevata ( $1 - r^2$ ) e quindi l'indicazione di somiglianza è da considerare con molta prudenza; infatti, anche per il secondo anno di monitoraggio, nelle stazioni che mostrano i valori più elevati di Ni si rilevano valori medio bassi di V.

#### 4.5. CONCLUSIONI RELATIVE AI TRE ANNI DI MONITORAGGIO

Dall'analisi multivariata dei dati di bioaccumulo fogliare, raccolti nei tre anni di monitoraggio, emerge in generale che la distribuzione degli elementi considerati è influenzata probabilmente da un complesso di fattori naturali o antropici le cui responsabilità individuali risultano difficilmente distinguibili; la bassa variabilità associata alla prime componenti, che rimane pressoché costante nel tempo, indica che il comportamento delle variabili misurate (elementi in traccia) può essere spiegato solamente prendendo in considerazione un numero elevato di fattori influenzanti (componenti).

In particolare si possono formulare le seguenti considerazioni:

- il rame ha mostrato una variabilità spaziale estremamente contenuta ( $CV < 20\%$ ) per tutto il periodo di monitoraggio, indicando un'omogeneità di distribuzione dell'elemento, ed i valori di concentrazione fogliare rilevati risultano compresi negli intervalli di concentrazione riportati in letteratura,
- l'alluminio ed il titanio sono caratterizzati da una variabilità spaziale (C.V.) compresa tra il 30 ed il 50%, evidenziando una certa uniformità di distribuzione spaziale che risulta costante per tutto il periodo di indagine. I valori di concentrazione di Al rilevati rientrano negli intervalli indicati in letteratura, mentre per il Ti si sono registrate concentrazioni maggiori; per quest'ultimo elemento occorre considerare che, data l'uniformità di distribuzione e la scarsa pericolosità ambientale, tali livelli di concentrazione non costituiscono motivo di particolare interesse,
- lo zinco, il mercurio, il piombo ed il cadmio mostrano una variabilità spaziale piuttosto contenuta negli anni 1996 e 1997 ( $CV < 40\%$ ), mentre nell'anno 1995 è stata registrata una variabilità spaziale maggiore per tutti e quattro gli elementi. Questo fenomeno è in buona parte imputabile ai valori massimi registrati nella stazione 12 per Hg e Zn, nella stazione 1 per il Cd e nelle stazioni 13 e 16 per il Pb. Le concentrazioni massime di Hg rilevate durante il periodo di indagine risultano superiori a quelle medie determinate negli aghi di pino raccolti in zone rurali della Toscana (Bargagli, 1993); a tale proposito è opportuno considerare che in aree con presenza di cinabro, come ad esempio quelle circostanti la stazione 12, tali concentrazioni possono essere considerate normalmente possibili. Per quanto riguarda lo zinco e il cadmio, le concentrazioni massime rilevate rientrano comunque negli intervalli di concentrazione di riferimento. I valori massimi di Pb, rilevati nel 1995, sono confrontabili con quelli indicati in letteratura, anche se la zona d'indagine è caratterizzata dalla presenza di minerale di Pb ed in particolare questa situazione è confermata dall'esistenza di miniere di piombo abbandonate a sud est della stazione 16.
- l'arsenico mostra una variabilità spaziale elevata pur presentando concentrazioni fogliari confrontabili con i valori di letteratura. Dall'esame dei valori di frazione assimilabile nei terreni è possibile ipotizzare che la biodisponibilità di tale elemento è piuttosto ridotta poiché

è probabilmente presente sotto forma minerale (arsenopiriti), non disponibile per i processi biologici,

- il cromo è contraddistinto da una variabilità spaziale elevata nei primi due anni d'indagine, attribuibile essenzialmente ai valori elevati delle stazioni 6 e 7 per il 1995 e della stazione 12 per il 1996, che risultano comunque compresi negli intervalli di concentrazione indicati in letteratura,
- il vanadio presenta una variabilità spaziale contenuta per i primi 2 anni (CV<50%), mentre nel 1997 nella stazione 1 è stato rilevato un valore relativamente più elevato rispetto alle altre stazioni, che hanno mantenuto un intervallo di concentrazioni analogo agli anni precedenti. Le stazioni limitrofe alla 1 non presentano concentrazioni elevate e questo consente di ipotizzare che il valore massimo rilevato sia dovuto a influenze locali.
- il manganese presenta una discreta variabilità spaziale che rimane costante per l'intero periodo d'indagine; si nota infatti che buona parte delle stazioni mostra valori relativamente costanti nel tempo. I valori massimi di concentrazione rilevati durante il periodo d'indagine rientrano negli intervalli di concentrazione riportati in letteratura,
- i valori di concentrazione fogliare del nichel risultano compresi in un intervallo che si mantiene costante per tutti e tre gli anni d'indagine; in particolare si può notare che i valori massimi (8,04 µg/g p.s. nel 1995, 7,5 µg/g p.s nel 1996 e 8,1 µg/g p.s nel 1997), che sono localizzati nelle stazioni ubicate all'estremità sud-est dell'area considerata (stazioni 29 e 35), rientrano negli intervalli di letteratura,
- Il berillio mostra in diverse stazioni valori di concentrazione inferiori al limite di rilevabilità o di poco superiori.

## 5. MATERIALI E METODI PER LA DETERMINAZIONE DEL BIOACCUMULO NEI LICHENI

### 5.1. SCELTA DEGLI ALBERI (FOROFITI) E DELLA SPECIE LICHENICA

Per la scelta degli alberi da utilizzare per il monitoraggio relativo al bioaccumulo nei licheni, il piano concordato con le Autorità competenti prevede che gli alberi che fungono da substrato per i licheni (forofiti) vengano selezionati, possibilmente, tra quelli rispondenti ai seguenti requisiti:

- inclinazione del tronco non superiore a 10°,
- circonferenza del tronco superiore a 70 cm,
- ubicazione in zone aperte, evitando le aree ombreggiate,
- assenza di fenomeni evidenti di disturbo,

I forofiti, individuati secondo le suddette indicazioni, appartengono nella maggior parte dei casi alle specie *Quercus pubescens*, *Q. cerris* ad eccezione delle stazioni 27 (*Pyrus sp.*) e 32 (*Fraxinus sp.*); a questo proposito è opportuno precisare che la specie di appartenenza del forofito non influenza il bioaccumulo di elementi in traccia nei talli, mentre può influenzare la composizione floristica (specie licheniche).

Nell'ambito dello studio sulla bioindicazione della qualità dell'aria (cfr. Nimis, 1997b) è stata individuata la specie *Parmelia caperata* per lo studio sul bioaccumulo. La scelta è stata operata sulla base delle seguenti considerazioni:

- la specie risulta diffusa su tutto il territorio indagato,
- le dimensioni del tallo sono ottimali per il reperimento di quantità sufficienti di materiale da analizzare,
- la possibilità di distinguere con certezza la parte più giovane, grazie alla sua colorazione più chiara sulla faccia inferiore, consente di prelevare una parte di tallo che ha accumulato particolato aerodisperso per un periodo di tempo noto (circa un anno),
- la specie prescelta è stata utilizzata anche in altri studi consentendo di disporre di dati di confronto.

### 5.2. CAMPIONAMENTO E PREPARAZIONE DEI CAMPIONI

#### 5.2.1. Licheni

Il campionamento e la preparazione dei campioni di lichene sono stati effettuati secondo le seguenti modalità:

- prelievo con coltellino in acciaio inox di almeno 6 talli di *P. caperata*, insediati sulle cortecce di alberi ad un'altezza dal suolo non inferiore a 1,5 m
- costituzione di un campione unico per ogni stazione conservato in buste di carta per il trasporto,
- prelievo al microscopio binoculare delle parti esterne dei talli raccolti, che in generale rappresentano la crescita dell'ultimo anno, e loro pulizia manuale allo scopo di eliminare il materiale estraneo (es. scorza, terra, muschio etc.),
- essiccazione all'aria al fine di evitare la perdita degli elementi in traccia più volatili (es. Hg); questa metodologia di essiccazione è stata adottata in diversi lavori effettuati in Italia e pubblicati in letteratura (Bargagli e al., 1987; Gasparo e al., 1989; Bargagli R., 1993; Loppi e al., 1994).

I campioni così preparati sono stati conservati in pesafiltri di materiale plastico all'interno di un essiccatore fino al momento dell'analisi.

### 5.2.2. Suoli superficiali

Il campionamento e la preparazione dei suoli superficiali sono stati effettuati secondo le seguenti modalità:

- prelievo dei suoli superficiali dalle aree prive di vegetazione (suolo nudo potenzialmente sottoposto all'erosione eolica) presenti nei pressi della stazione,
- conservazione e trasporto in sacchetti di plastica,
- essiccazione all'aria,
- separazione della frazione inferiore ai 20 µm
- conservazione della frazione suddetta in provette di polistirene fino al momento dell'analisi.

### 5.3. METODOLOGIE ANALITICHE

#### 5.3.1. Licheni

Per la mineralizzazione si utilizzano gli appositi contenitori in teflon (sigla HDV o MDR) ad alta pressione specifici per il forno a microonde MLS 1200. Si pesano 150 mg circa di campione direttamente nel liner interno dei contenitori e si aggiungono 7 ml di HNO<sub>3</sub> e 3 ml di H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> e 0.2 ml di HF. I contenitori vengono quindi ermeticamente chiusi utilizzando gli appositi strumenti (dinamometro per contenitori MDR e sistema di avvvitamento automatico per contenitori HDV) e posizionati all'interno del forno a microonde nell'apposito carosello.

Nelle soluzioni ottenute vengono effettuate le seguenti determinazioni:

Al, Zn, Ti, Mn	ICP-AES,
Pb, V, Ni, Cd, Be, Cr, Cu, As	ICP-MS,
Hg	FI-HGAAS.

Inoltre sono state effettuate anche 6 determinazioni dello standard BCR CRM 482 (lichene) che hanno fornito i risultati schematizzati nella tabella seguente.

Elemento	Trovato µg/g	Certificato µg/g
As	0.86 ± 0.10	0.85 ± 0.07
Cd	0.47 ± 0.03	0.56 ± 0.02
Cr	3.56 ± 0.15	4.1 ± 0.2
Cu	6.49 ± 0.91	7.0 ± 0.2
Mn	27.92 ± 1.39	[ 32.7 - 33.3 ]*
Ni	2.81 ± 0.82	2.5 ± 0.07
Pb	38.59 ± 0.84	41 ± 2
V	3.44 ± 0.18	[3.311 - 4.164 ]*
Zn	95.46 ± 4.77	101 ± 3

\* i valori nelle parentesi quadre sono valori indicativi forniti nella certificazione

Per questa matrice, diversamente per quanto visto per le foglie, il metodo ICP-MS ha fornito per l'As una risposta soddisfacente in termini di precisione ed accuratezza.

### 5.3.2. Suoli

Per la mineralizzazione si utilizzano gli appositi contenitori in teflon (sigla HDV o MDR) ad alta pressione specifici per il forno a microonde MLS 1200. Si pesano 150 mg circa di campione direttamente nel liner interno dei contenitori e si aggiungono 3 ml HCl 1 ml di HNO<sub>3</sub> e 2 ml di HF. I contenitori vengono quindi ermeticamente chiusi utilizzando gli appositi strumenti (dinamometro per contenitori MDR e sistema di avvitamento automatico per contenitori HDV) e posizionati all'interno del forno a microonde nell'apposito carosello.

Nelle soluzioni ottenute vengono effettuate le seguenti determinazioni:

Al, Zn, Ti, Mn ICP-AES,  
Pb, V, Ni, Cd, Be, Cr, Cu, As ICP-MS,

Il mercurio è stato determinato con l'analizzatore automatico di Hg AMA254 Altec-F.K.V. Lo strumento utilizza la seguente tecnica: un'aliquota di campione tal quale, che varia da 100 a 200 mg in relazione al contenuto di Hg, viene sottoposta a combustione in forno catalitico a 750°C, i vapori di Hg sono raccolti su trappola in Au, in seguito la trappola viene riscaldata ad alta temperatura ed il mercurio in tal modo rilasciato viene determinato mediante assorbimento atomico.

## 6. RISULTATI RELATIVI AL BIOACCUMULO NEI LICHENI

### 6.1. ELEMENTI IN TRACCIA NEI SUOLI SUPERFICIALI

Nei suoli superficiali di ciascuna stazione sono stati determinati gli elementi in traccia totali (cfr. 4.2.2 e 4.3.2) al fine di valutare la contaminazione terrigena dei talli

Nella seguente tabella sono riassunti i valori di concentrazione totale degli elementi in traccia nei suoli superficiali.

STAZIONE	Al	As	Be	Cd	Cr	Cu	Hg	Mn	Ni	Pb	Ti	V	Zn
	%	µg/g	µg/g	µg/g	µg/g	µg/g	µg/g	µg/g	µg/g	µg/g	µg/g	µg/g	µg/g
1	2,21	64,6	3,37	0,56	69,4	54,1	0,287	1033	31,1	55,8	4139	93	568
2	1,06	21,2	2,88	0,91	97,5	55,1	0,152	642	41,5	40,8	3099	108	423
3	3,08	26,1	4,00	0,49	54,2	23,7	0,158	189	15,7	56,1	1782	81	145
4	2,38	23,6	9,29	0,26	67,4	31,8	0,140	574	34,8	90,1	3463	126	169
5	3,12	13,0	7,23	1,04	76,2	80,6	0,253	309	33,9	57,7	2786	100	190
6	2,06	218,3	5,38	0,19	49,8	27,5	0,341	503	22,4	49,6	2831	73	149
7	2,97	221,2	2,64	0,73	65,5	17,2	0,888	277	11,8	72,9	3786	97	58
8	3,20	12,1	3,09	1,00	61,3	27,3	0,119	461	29,0	53,2	2790	60	224
9	2,29	15,4	2,62	0,49	56,6	15,1	0,193	299	20,0	64,2	3161	79	145
10	2,85	26,9	9,35	0,25	67,2	28,7	0,162	567	35,4	91,0	3197	121	176
11	2,48	28,5	2,98	0,57	126,5	30,0	0,283	433	34,0	32,0	3853	161	144
12	1,12	16,4	2,18	0,16	125,4	24,2	0,432	423	40,4	31,4	3045	109	145
13	2,24	195,1	2,50	0,14	64,2	19,7	2,220	224	19,4	57,6	2372	76	93
14	0,90	3,7	2,19	0,17	106,0	32,5	0,042	439	37,8	33,5	2923	119	177
15	2,32	17,9	10,91	0,19	59,9	76,6	2,050	909	25,3	127,4	3866	115	199
16	3,99	12,9	2,85	0,23	169,3	37,4	0,170	713	38,1	34,5	4792	187	87
17	4,33	749,3	2,57	2,10	212,5	123,8	4,717	1116	37,3	458,5	4649	232	1371
18	3,81	33,5	2,95	0,21	119,4	39,2	0,100	580	40,3	27,2	3638	136	134
19	3,16	146,9	3,67	1,20	108,7	62,7	1,388	540	31,9	157,1	3729	128	537
20	1,81	6,0	3,11	0,24	102,6	28,0	0,093	369	33,0	24,6	2955	129	132
21	1,29	14,2	2,40	0,37	96,8	27,9	0,224	520	36,7	24,7	2880	139	119
22	2,09	18,3	2,37	0,16	120,3	26,3	0,157	323	26,3	28,2	4334	154	66
23	2,85	8,4	2,68	0,22	126,5	24,5	1,094	278	35,1	35,6	3232	128	146
24	2,99	6,4	2,34	0,19	119,7	41,4	0,325	404	40,1	20,8	3765	141	120
25	2,42	9,0	2,89	0,65	131,4	56,5	0,278	1153	60,9	62,6	3380	127	314
26	1,95	8,9	3,15	0,36	133,2	40,5	1,227	444	40,2	33,8	4069	149	147
27	6,27	145,8	3,83	0,13	71,4	23,1	0,449	177	26,5	58,2	2536	102	124
28	3,83	1,8	2,27	0,08	74,3	34,3	0,391	455	41,4	20,6	2713	110	104
29	1,29	151,2	1,84	0,21	122,2	21,6	0,393	266	26,3	19,2	2601	130	134
30	3,69	9,2	2,55	0,52	97,1	42,2	0,116	650	48,6	35,6	2443	118	202
31	4,04	7,3	2,39	0,22	146,5	30,5	0,140	263	42,2	29,2	2827	147	181
32	2,20	5,4	2,34	0,13	142,7	25,0	0,164	291	32,1	59,4	3588	159	151
33	2,35	7,2	2,55	0,13	97,6	35,3	0,361	529	36,1	60,5	4192	111	173
34	2,24	4,5	2,57	0,19	115,8	28,8	1,305	288	33,0	32,6	3565	148	209
35	1,74	2,6	2,40	0,08	91,7	44,7	0,122	222	42,2	24,0	3056	103	143

## 6.2. ELEMENTI IN TRACCIA NEI LICHENI

### 6.2.1. Metodi di elaborazione

La determinazione degli elementi in traccia nei licheni, condotta come specificato nel paragrafo 4.3.1, ha fornito le concentrazioni in  $\mu\text{g/g}$  (mg/kg o ppm) riferite al peso secco all'aria. Di seguito si riporta la tabella delle concentrazioni rilevate nei talli campionati:

STAZIONE	Al	As	Be	Cd	Cr	Cu	Hg	Mn	Ni	Pb	Ti	V	Zn
	$\mu\text{g/g}$												
1	930	1,09	0,04	0,22	3,87	5,51	0,22	143,0	2,97	4,20	36,7	5,45	46,9
2	1400	0,98	0,05	0,18	2,28	6,82	0,33	26,9	1,60	6,08	64,7	6,86	43,5
3	780	0,58	0,03	0,14	1,11	4,69	0,18	112,9	0,61	5,63	48,8	3,23	32,3
4	1600	1,01	0,06	0,09	2,12	7,50	0,34	68,5	0,80	11,50	76,1	4,50	56,9
5	2000	1,06	0,11	0,24	3,13	7,58	0,26	38,3	3,19	9,11	82,1	8,28	50,3
6	1000	1,74	0,05	0,23	1,52	5,85	0,19	59,2	2,08	6,00	32,6	4,34	37,8
7	1300	2,23	0,06	0,26	1,79	7,10	0,30	33,7	1,64	4,94	53,8	5,68	39,2
8	1400	1,34	0,07	0,12	2,62	8,39	0,29	47,2	1,58	7,27	60,1	2,74	39,7
9	1500	0,98	0,06	0,21	1,83	7,43	0,27	53,1	2,26	12,40	71,7	4,01	42,5
10	530	0,46	0,04	0,15	1,28	4,86	0,21	49,3	1,08	2,34	21,6	2,37	33,7
11	1000	0,76	0,04	0,30	1,66	4,72	0,30	13,0	2,36	6,45	43,8	11,90	34,1
12	1100	1,94	0,04	0,17	1,75	5,13	0,37	22,2	1,67	4,45	42,0	6,83	32,7
13	1000	7,42	0,02	0,14	1,03	6,20	0,34	26,8	1,42	3,04	24,8	1,31	37,7
14	920	0,74	0,06	0,14	1,42	5,37	0,32	19,6	1,70	6,52	37,8	3,98	39,8
15	1600	1,00	0,09	0,19	2,29	28,50	0,37	27,3	2,41	8,41	75,3	3,95	33,9
16	3100	1,36	0,10	0,17	5,90	8,73	0,43	53,7	4,56	11,20	146,7	9,59	42,5
17	2000	3,54	0,09	0,28	4,86	6,72	0,41	43,5	5,60	13,50	96,7	10,60	49,7
18	840	0,72	0,04	0,15	1,47	4,71	0,07	19,5	1,83	3,70	35,5	5,59	36,0
19	700	0,55	0,03	0,14	1,30	4,05	0,04	28,1	1,66	4,01	30,0	2,92	32,8
20	1000	0,70	0,06	0,15	2,98	5,58	0,85	22,1	1,93	6,40	48,7	4,58	38,0
21	2300	1,50	0,08	0,26	4,44	8,69	0,70	26,8	4,03	15,90	115,1	8,80	42,5
22	2200	1,58	0,08	0,22	6,11	9,86	0,66	45,4	5,74	24,80	110,9	10,40	58,3
23	2300	1,66	0,09	0,32	3,57	8,85	0,62	26,4	5,10	56,00	104,7	8,28	48,0
24	1100	0,67	0,05	0,17	2,01	6,94	0,39	22,0	3,46	7,08	48,9	4,38	46,2
25	950	0,63	0,04	0,23	1,63	5,58	0,31	39,5	3,04	6,88	41,6	3,62	38,0
26	1600	1,12	0,05	0,20	2,59	7,40	6,62	23,2	4,30	6,47	66,6	9,36	43,6
27	2200	2,05	0,07	0,19	3,12	7,76	0,32	65,2	3,59	13,50	99,2	5,34	46,3
28	2100	1,66	0,09	0,25	3,56	8,35	0,28	32,3	6,39	23,50	90,5	9,76	57,1
29	2500	5,79	0,08	0,25	3,46	9,37	0,24	29,8	4,13	13,10	100,6	6,05	57,5
30	3800	2,02	0,16	0,32	8,29	12,00	0,21	45,0	6,17	36,80	175,6	10,50	73,5
31	1200	0,65	0,05	0,24	2,62	6,02	0,20	18,6	4,15	7,16	57,2	8,98	55,5
32	5300	1,52	0,19	0,21	9,31	8,68	0,16	45,4	6,31	11,50	243,9	16,10	64,0
33	890	0,74	0,06	0,12	1,47	5,80	0,16	34,0	4,15	9,98	38,7	4,68	47,7
34	1500	0,82	0,07	0,23	2,64	6,66	0,15	30,4	4,09	7,53	69,0	5,09	58,6
35	1400	0,60	0,06	0,29	2,73	4,98	0,13	44,4	4,01	10,10	63,7	4,00	37,6

Sulle matrici di dati di concentrazione (stazione x elemento) degli elementi in traccia nei licheni sono state eseguite le seguenti analisi statistiche ed elaborazioni:

- la ricerca di correlazione tra gli elementi in traccia contenuti nei talli al fine di definire le eventuali somiglianze di distribuzione nell'area indagata,

- la ricerca di correlazione tra concentrazione di ciascun elemento nei talli e la concentrazione nel suolo dello stesso elemento, al fine di individuare eventuali contributi terrigeni,
- la classificazione gerarchica degli elementi rilevati nei talli e delle stazioni mediante l'analisi dei cluster allo scopo di evidenziare raggruppamenti di elementi o stazioni con caratteristiche simili,
- analisi delle componenti principali per quanto riguarda gli elementi e le stazioni, al fine di valutare in dettaglio i rapporti esistenti tra gli elementi e tra le stazioni,
- l'ordinamento reciproco stazioni-elementi rilevati nei talli mediante l'analisi delle corrispondenze al fine di ricercare le relazioni elemento-stazione,
- rappresentazione della distribuzione spaziale della concentrazione degli elementi nei talli (curve di isoconcentrazione).

La ricerca di correlazione tra gli elementi determinati nei licheni è stata effettuata utilizzando il test di correlazione bivariata con il calcolo del coefficiente di correlazione di Pearson e la determinazione del livello di significatività a due code sulla matrice dei valori di concentrazione nei licheni non normalizzati; sono ritenute significative tutte quelle correlazioni con  $p < 0,05$ . Le correlazioni ottenute sono un'indice generale di un comportamento comune degli elementi interessati nel territorio indagato, anche se non è possibile escludere l'esistenza di situazioni particolari in alcune stazioni.

La ricerca di correlazione tra concentrazione di ciascun elemento nei licheni e la sua concentrazione nel suolo superficiale è stata effettuata sui dati non normalizzati.

La classificazione gerarchica è stata effettuata utilizzando il legame completo come metodo di raggruppamento e la distanza euclidea come misura della distanza, sulla matrice dei valori di concentrazione nei licheni standardizzati secondo la seguente formula:

$$x_{nij} = \frac{x_{ij}}{x_j \max}$$

dove  $x_{nij}$  è il valore  $i$ -esimo dell'elemento in traccia  $j$ -esimo standardizzato,  $x_{ij}$  è il valore di concentrazione  $i$ -esimo in  $\mu\text{g/g}$  dell'elemento in traccia  $j$ -esimo e  $x_j \max$  è il valore massimo in  $\mu\text{g/g}$  dell'elemento in traccia  $j$ -esimo. Tale classificazione è stata effettuata sia sugli elementi ricercati che sulle stazioni.

L'analisi fattoriale è stata effettuata con il metodo delle componenti principali ed analizzando la matrice di correlazione.

L'ordinamento reciproco è stato effettuato utilizzando il test di analisi delle corrispondenze sulla matrice standardizzata come sopra indicato.

**La distribuzione spaziale delle concentrazioni è stata elaborata mediante un algoritmo di interpolazione (Kriging) a partire dai valori rilevati; tale elaborazione deve essere considerata solamente indicativa poichè, a causa dell'orografia complessa, la variazione spaziale di concentrazione tra un punto di campionamento e l'altro potrebbe non essere correttamente definita dall'algoritmo disponibile. Nella maggior parte dei casi, infatti, le stazioni di campionamento si trovano all'interno di valli del massiccio tolfetano, su versanti esposti nelle diverse direzioni, ed il gradiente tra due punti di campionamento relativamente vicini, ma ubicati in valli diverse, potrebbe non essere correttamente rappresentato.**

	<b>RELAZIONE TECNICA</b> Documento n° 212TN00939	700QG00032  Rev. n. 0  Pag. 66 di 92
---	---	--

## 6.2.2. Valori di riferimento disponibili in letteratura

### Alluminio

In letteratura vengono indicati diversi valori di background nei talli lichenici:

Wohlbiert & Lindner (1959) riportano concentrazioni da 340 a 410 ppm; Nimis et al. (1992), segnalano per l'Alto Vicentino un valore di 186 ppm. A La Spezia (Nimis & al. 1993) il valore minimo è di 262 ppm, quello massimo di 1133 ppm. Le concentrazioni rilevate a Savona (Castello & al. 1994) indicano valori leggermente più elevati, essendo il valore minimo di 423 e quello massimo di 1650. A Trieste (Castello & al. 1995) il valore di background è pari a 103, quello massimo a 826. A Treviso (Nimis et al. 1996) si ha un valore di background elevato, pari a 348, ed un valore massimo altrettanto elevato, di 2714.

In un recente studio svoltosi nell'area limitrofa di Montalto sono state rilevate nei talli di *Xantoria parietina* concentrazioni di Al che variano da un valore minimo di 710 ppm ad un valore massimo di 6400 ppm, con una media di 2564 ppm (Nimis, 1997).

### Arsenico

Elemento ubiquitario in natura, le sue concentrazioni normali nelle piante superiori risultano pari a circa 2 ppm, mentre per i funghi sono stati misurati valori su un range da 1,2 a 2,5 ppm (Adriano 1986). Gli unici dati riguardanti l'arsenico, però in talli lichenici di *Xanthoria parietina*, sono quelli relativi all'intera Regione del Veneto (Nimis, ined.), in cui i valori massimi raggiungono circa 4 ppm.

Nell'area di Montalto l'Arsenico presenta, nei talli lichenici (*Xantoria parietina*), un valore minimo di 0,6 ppm, un valore massimo di 5,02 ppm ed un valore medio di 1,87 ppm.

### Berillio

Nelle piante superiori i valori normali di Berillio hanno un range da 1 a 7 ppm; tossicità per le piante è stata riscontrata a partire da concentrazioni di 10-50 ppm (Kabata-Pendias & Pendias 1985). Si ha un solo riferimento, per il territorio italiano, di concentrazione di Be nei talli lichenici ed è relativo alla limitrofa area di Montalto di Castro, dove il Berillio presenta un valore minimo di 0,05 ppm, un valore massimo di 0,77 ed un valore medio di 0,2 ppm (Nimis, 1997).

### Cadmio

Adriano (1986) riporta concentrazioni da 4 a 17 ppm in piante di ambienti contaminati e da 0,1 a 2,4 in aree lontane da fonti inquinanti. Valori analoghi vengono riportati da Kabata-Pendias & Pendias (1985). Le concentrazioni nei talli lichenici sono piuttosto costanti, ed hanno valori che non superano generalmente 1 ppm. A Macerata (Gasparo et al. 1989) questo elemento presenta una media di 0,26 ppm, a La Spezia (Nimis & al., 1993) il background è di 0,85; i valori di background naturale stimati da Nimis et al. (1992) vanno da 0,36 a 0,6. A Savona (Castello & al. 1994) i valori sono superiori a quelli di background naturale, con un massimo di 1,2, corrispondente al doppio del valore massimo di background. A Trieste (Castello & al. 1995) il valore di background è pari a 0,6, a Treviso (Nimis et al. 1996) a 0,1. Nella Regione Veneto (Nimis, ined.), concentrazioni superiori a 1 ppm vengono raggiunte in pochi punti della fascia pedemontana, e presso Mestre-Marghera, con un valore massimo assoluto di 1,15. Inoltre

nell'area di Montalto il Cadmio presenta un valore minimo di 0,05 ppm, un valore massimo di 0,55 ppm ed un valore medio di 0,1 ppm. Si tratta, in assoluto, dei valori più bassi mai riscontrati in Italia in talli lichenici.

### **Cromo**

Nelle piante superiori sono state misurate concentrazioni, in ambienti naturali, di 0.1-0.5 ppm, e di 5-30 ppm in aree fortemente inquinate (Kabata-Pendias & Pendias 1985).

Secondo Bargagli (in Nimis, 1997), il background naturale nei talli lichenici dovrebbe aggirarsi intorno a 0.6 ppm; secondo Nimis et al. (1992) esso sarebbe di 0.32 ppm nell'Alto Vicentino. Il valore minimo riscontrato a La Spezia (Nimis & al. 1993) è di 0.81 ppm, quello massimo di 3.84 ppm. A Macerata (Gasparo et al. 1989) il valore massimo si aggira sui 2 ppm. A Trieste (Castello & al. 1995) il background è molto elevato, essendo pari a 4.5, ed il valore massimo supera addirittura le 50 ppm. Nella Regione del Veneto (Nimis, ined.) concentrazioni molto elevate di Cromo (superiori alle 4 ppm, con massimi sino a 10 ppm) si riscontrano in alcune aree ben localizzate. Per l'area di Montalto Nimis (1997) riporta concentrazioni di Cromo, nei talli lichenici, che variano da un valore minimo di 1.62 ppm ad un valore massimo di 9.06 ppm, con un valore medio di 3.72 ppm (Tab. 9).

### **Manganese**

Il manganese è l'unico elemento presente in minor misura nel lichene rispetto alle foglie di piante superiori. Alcuni autori affermano che il comportamento del manganese può essere descritto in termini della sua suscettibilità ad essere rimosso da altri elementi competitori quali il magnesio.

Il valore di background stimato da Bargagli (in Nimis, 1997) per i talli lichenici è di circa 30 ppm, quello stimato da Nimis et al. (1992) è di 19,6 ppm, mentre a Macerata (Gasparo et al. 1989) la media delle concentrazioni nei talli lichenici è di 25,2 ppm. A Savona (Castello & al. 1994) si hanno valori di poco superiori a quelli di background, con l'eccezione di tre sole stazioni, in cui sono state registrate concentrazioni superiori ai 50 ppm. A Trieste (Castello & al. 1995) il background era di 17,0, il valore massimo di 43 ppm. Valori simili sono stati riscontrati nella Provincia di Treviso (Nimis & al. 1996). Nella Regione del Veneto (Nimis, ined.), il Manganese supera la soglia di 35 ppm in numerose località, concentrate soprattutto nell'alta pianura, e in parti della Provincia di Rovigo. Nella piana di Montalto il Manganese presenta, nei talli lichenici, un valore minimo di 21.39 ppm, un valore massimo di 136.2 ppm, ed un valore medio di 49.53 ppm (Nimis, 1997).

### **Mercurio**

I valori di background nei talli lichenici riportati da Bargagli (in Nimis, 1997) corrispondono a 0,15 ppm, con massimi non superiori a 0,25 ppm. Per la zona dell'Alto Vicentino, Nimis et al. (1992) riportano valori pari a 0,107 ppm. A Macerata (Gasparo et al. 1989) la contaminazione media è di 0,154 ppm. A Savona (Castello & al. 1994) la maggior parte dei valori è superiore ai livelli di background, con un massimo di 0.303 ppm ed un minimo di 0,133. A Treviso (Nimis et al. 1996) il background era di 0,017, il valore massimo di 0,329 ppm. La distribuzione del Mercurio nella Regione del Veneto (Nimis, ined.) si caratterizza per ampi pattern diffusionali, coerenti con il

carattere volatile del metallo. Le concentrazioni più rilevanti interessano la parte occidentale della Regione, con un massimo assoluto di 0,43 nella Provincia di Vicenza. Nella vicina area di Montalto, il Mercurio presenta un valore minimo di 0,07 ppm, e quindi relativamente basso, un valore medio di 0,19 ppm, anch'esso comparabile ad altre situazioni italiane, ed un valore massimo di 1,04 ppm (Nimis, 1997).

### Nichel

Generalmente non è tossico per le piante, che possono accumularne quantità elevate, ed è dubbia la sua tossicità per gli animali (tanto che non ci sono limitazioni per la sua presenza nell'acqua), anche se si ritiene responsabile di cancro ai polmoni (fumo delle sigarette). Nei licheni, Wohlbiel & Lindner (1959) hanno rilevato concentrazioni da 1,40 a 1,60 ppm, mentre Bargagli (in Nimis, 1997) stima un background naturale di circa 0,90 ppm. A Macerata (Gasparo et al. 1989) la concentrazione media è di 0,85 ppm. A Savona (Castello & al. 1994) non si rilevano deviazioni particolarmente forti dai valori di background; il valore massimo è di 1,8 ppm e quello minimo di 0,8 ppm. A Trieste (Castello & al. 1995) si ha un background pari a 1,67, ed un valore massimo molto elevato, di 16,5 ppm. Nella Regione del Veneto (Nimis, ined.) si hanno valori piuttosto elevati (superiori a 2,5 ppm) in tutta la parte costiera meridionale della Provincia di Venezia, nella parte sudoccidentale di quelle di Treviso e Vicenza, etc., con punte massime superiori ai 7,5 ppm localizzate in poche stazioni nelle Provincie di Treviso, Vicenza e Rovigo. Nella piana di Montalto il Nichel presenta, nei talli lichenici, un valore minimo di 1,56 ppm, un valore massimo di 6,46 ppm, ed una media di 3,12 ppm (Nimis, 1997).

### Piombo

Il background naturale nei talli lichenici è stato stimato da Bargagli (in Nimis, 1997) a circa 15 ppm, mentre Nimis et al. (1992) riportano per la zona dell'Alto Vicentino un valore pari a 8,8 ppm. A Macerata (Gasparo et al. 1989) i livelli massimi di inquinamento sono raggiunti a 17,6 ppm, con una media di 4,3 ppm. Le concentrazioni di Pb a Savona (Castello & al. 1994) sono per la maggior parte superiori ai valori di background, con un massimo di 81,3 ppm. Nell'area di Montalto il Piombo presenta, nei talli lichenici, un valore minimo di 2,67 ppm, un valore massimo di 12,61 ppm ed un valore medio di 5,23 ppm (Nimis, 1997).

### Rame

Bargagli (in Nimis, 1997) stima un background naturale nei talli lichenici intorno alle 10 ppm, Nimis et al. (1992) un valore pari a 6,9 ppm. A Macerata (Gasparo et al. 1989) il massimo assoluto è di 18,7 ppm. A Savona (Castello & al. 1994) il valore minimo è di 4,5 ppm, quello massimo di 53,3 ppm. A Trieste (Castello & al. 1995) il valore di background è pari a 11, il massimo a 69 ppm. Valori leggermente più bassi di quelli di Trieste sono stati riscontrati in Provincia di Treviso. Nella regione del Veneto (Nimis, ined.) si ha una diffusa e leggera contaminazione da Rame (valori tra 10 e 20 ppm) nella fascia pedemontana, e soprattutto in aree interessate a colture vitivinicole. Si hanno inoltre singole situazioni localizzate con valori elevatissimi, superiori ai 30 ppm, con punte sino a 47 ppm a sud di Portogruaro.

Nell'area di studio il Rame presenta, nei talli lichenici, un valore minimo piuttosto basso, pari a 3,72 ppm, ed un valore medio di 13,11 ppm.

### Titanio

Attualmente l'unico riferimento di letteratura sul contenuto di Ti nei talli di lichene è quello relativo all'area di Montalto, dove il valore minimo nei talli lichenici è pari a 36,03 ppm, quello massimo a 290,84 ppm (circa 8 volte superiore), con una media di 98,14 ppm (Nimis, 1997).

### Vanadio

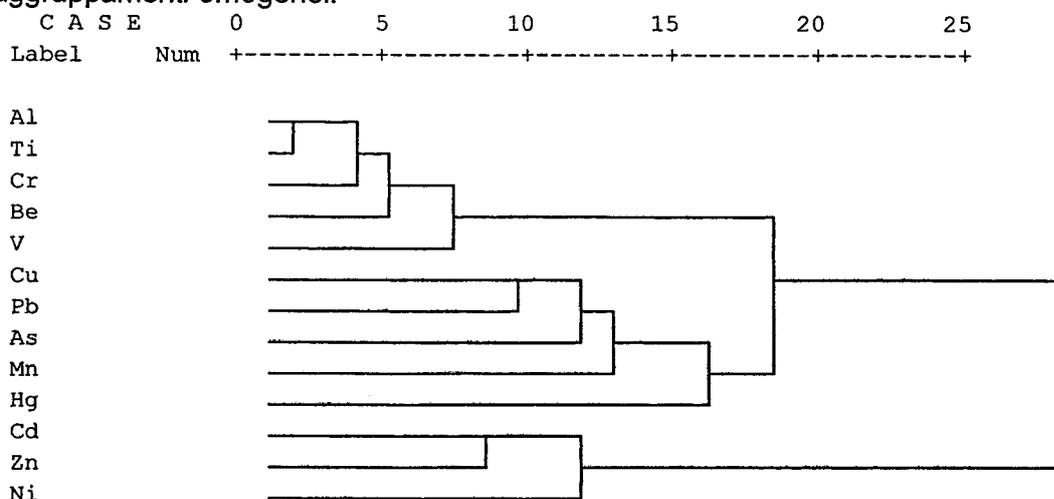
Gli unici dati disponibili sul contenuto di Vanadio nei talli lichenici sono quelli relativi alla zona circostante la Spezia (Nimis & al. 1993), dove si hanno concentrazioni che variano da un minimo di 1,66 ppm ad un massimo di 5,34 ppm, e quelli relativi alla piana di Montalto (Nimis, 1997) dove il Vanadio presenta, nei talli lichenici, un valore minimo di 2.25 ppm, un valore medio di 5.84 ppm ed un valore massimo di 15.02 ppm

### Zinco

Il background naturale nei talli lichenici riportato da Bargagli (in Nimis, 1997) è di circa 50 ppm, quello segnalato da Nimis et al. (1992) è di 18,4 ppm. A Macerata (Gasparo et al. 1989), la media è di 30,7 ppm. A Savona (Castello & al. 1994) quasi tutti i valori riscontrati si situano al di sopra del background naturale, con un massimo di 90,1 ppm, ed un minimo di 48,1 ppm. Trieste (Castello & al. 1995) presenta un background di 53 ed un valore massimo di 110. Nella regione del Veneto (Nimis, ined.) non si hanno deviazioni particolarmente forti dai valori di background. A Montalto lo Zinco presenta, nei talli lichenici, un valore minimo di 19,28 ppm, un valore massimo di 145,30 ppm ed un valore medio di 39,5 ppm (Nimis, 1997).

#### 6.2.3. Risultati relativi all'indagine sul bioaccumulo nei licheni

La classificazione gerarchica degli elementi (cfr. 6.2.1.) ha individuato i seguenti raggruppamenti omogenei:



- 1) Al, Ti, Cr, Be e V,
- 2) Cu, Pb, As, Mn e Hg,

### 3) Cd, Zn e Ni.

La suddivisione ottenuta dalla classificazione gerarchica evidenzia in generale la variabilità spaziale degli elementi, raggruppando nel cluster 1 gli elementi con media variabilità (Al, Ti, Cr, Be e V), nel cluster 2 gli elementi con variabilità spaziale elevata (Cu, Pb, As, Mn e Hg) e nel cluster 3 quelli con bassa variabilità spaziale.

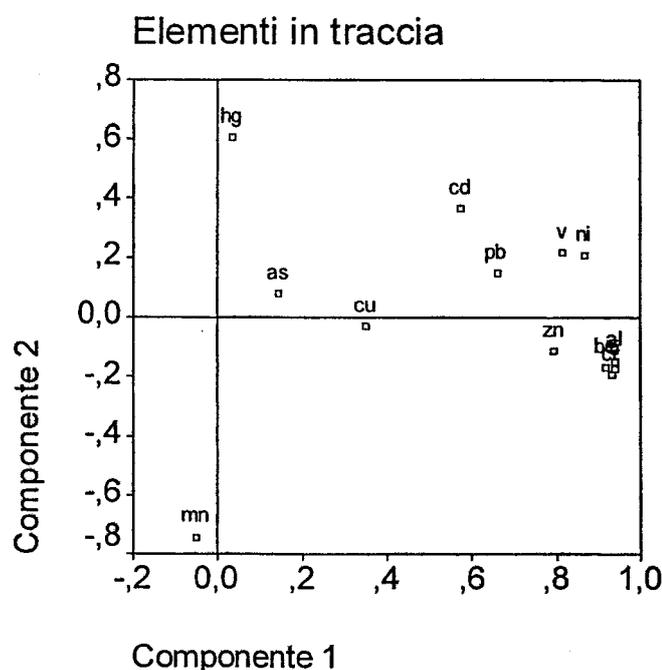
L'applicazione dell'analisi fattoriale mediante l'analisi delle componenti principali fornisce le seguenti informazioni:

#### elementi in traccia

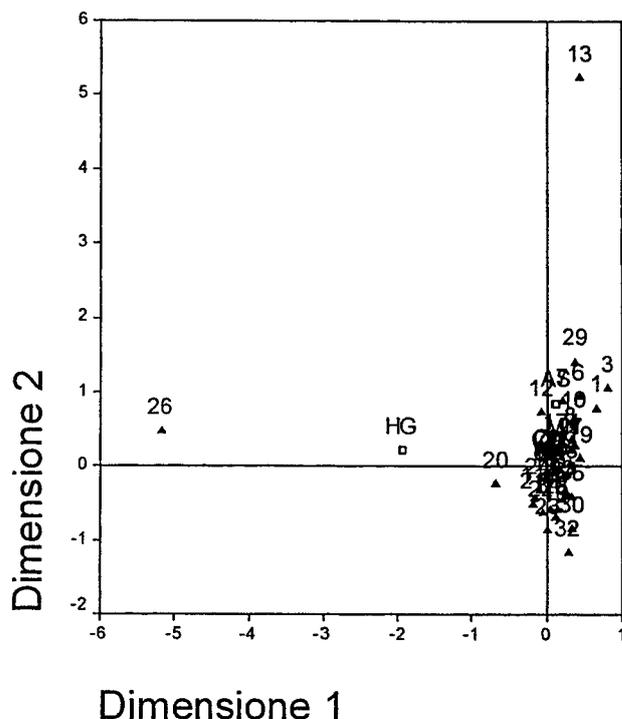
- la prima componente spiega circa il 50% della varianza,
- Al, Be, Cd, Cr, Ni, Pb, Ti, V e Zn risultano correlati con la prima componente, facendo presumere che esista un fattore comune responsabile della loro distribuzione spaziale,
- Hg risulta correlato con la seconda componente che si fa carico del 10% della varianza spiegata,
- Mn è correlato negativamente con la seconda componente,
- As presenta una correlazione significativa con la terza componente che spiega circa 8,5 % della varianza,

#### stazioni

- la prima componente spiega il 65% della varianza totale,
- la maggior parte delle stazioni risulta correlata alla prima componente consentendo di ipotizzare l'esistenza di un fattore che influenza prevalentemente il bioaccumulo rilevato,
- le stazioni 13 e 26, dove si registrano i valori massimi rispettivamente di As e di Hg, non presentano correlazione con la prima componente e ciò potrebbe essere dovuto a fattori influenzanti locali che hanno determinato il contenuto di elementi in traccia dei talli raccolti in quelle stazioni.



L'analisi delle corrispondenze ha consentito di attribuire alle prime tre dimensioni (fattori influenzanti o complessi di fattori influenzanti) una variabilità di circa il 68% e in particolare la prima dimensione spiega il 29% della variabilità. Per raggiungere il 90% di variabilità spiegata occorre considerare le prime 6 dimensioni



Il test conferma in generale quanto emerso dall'analisi fattoriale, anche se l'interazione stazioni-elementi comporta una distribuzione della varianza spiegata su di un numero più elevato di dimensioni.

#### Alluminio

L'area tolfetana è caratterizzata da valori di concentrazione nei talli di Al che variano da 530 a 5300  $\mu\text{g/g}$  p.s. con una media di 1630  $\mu\text{g/g}$  p.s.. Questi valori risultano piuttosto elevati rispetto a quelli rilevati nell'Italia settentrionale, ma perfettamente confrontabili con quelli rilevati nella vicina piana di Montalto (cfr. 6.2.2). I valori relativamente più elevati si rilevano nella parte sud dell'area indagata con il valore massimo presente nella stazione 32 ed un massimo secondario nella stazione 30. La variabilità spaziale presenta un C.V. del 59%.

L'Al risulta altamente correlato ( $p < 0,001$ ) con Be, Cr, Ni, Ti, V e Zn e significativamente correlato con Pb ( $p < 0,005$ ), Cd e Cu ( $p < 0,05$ ).

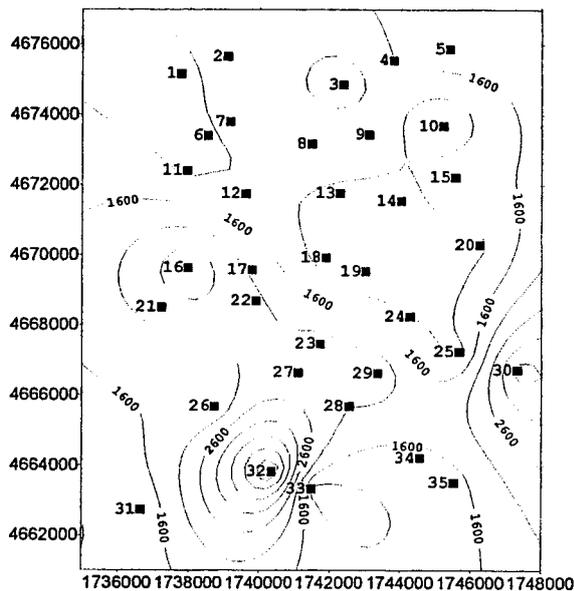
Non è stata trovata correlazione tra la concentrazione di Al nei talli e la concentrazione di Al nei suoli.

La classificazione gerarchica raggruppa Al con Ti, Cr, Be e V, come evidenziato dalla ricerca di correlazione sopra commentata.

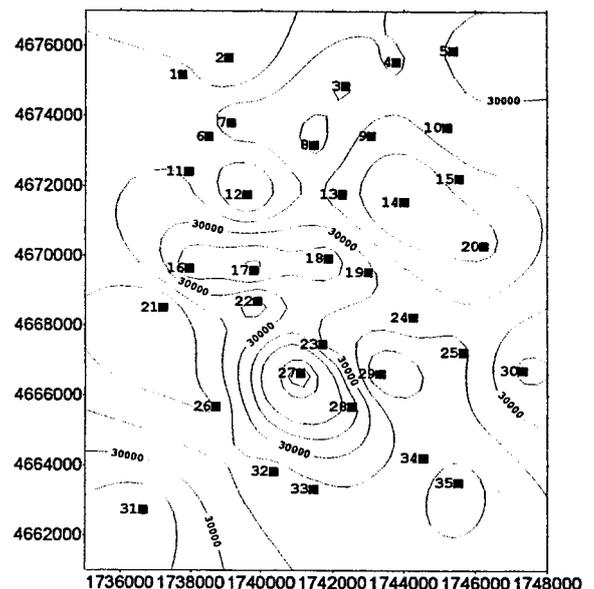
L'analisi delle corrispondenze non evidenzia particolari affinità Al - stazioni.

Il confronto tra la distribuzione spaziale dell'alluminio nei licheni e quella nei suoli conferma l'assenza di un andamento generalmente simile del metallo, con una maggiore omogeneità di distribuzione per quanto riguarda i suoli.

**Al licheni (valori  $\mu\text{g/g}$ )**



**Al suolo (valori  $\mu\text{g/g}$ )**



Per quanto riguarda i licheni occorre considerare che:

- la maggiore sorgente di alluminio nella zona è probabilmente costituita dal suolo, dove l'alluminio è presente in quantità elevate,
- la distribuzione della copertura vegetale è decisamente diversificata tra parte nord (maggiormente vegetata) e parte sud dell'area di indagine (minore copertura vegetale del terreno).

Alla luce di tali considerazioni è possibile avanzare l'ipotesi che la parte sud ovest dell'area, dove vengono rilevate le concentrazioni maggiori, sia prevalentemente influenzata dall'apporto terrigeno di Al a causa della maggiore erodibilità eolica dei suoli dovuta ad una minore copertura vegetale degli stessi.

### Arsenico

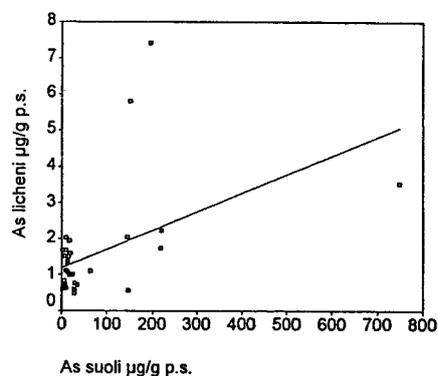
L'area di studio è caratterizzata da concentrazioni comprese tra un valore minimo di  $0,46 \mu\text{g/g}$  ed un valore massimo di  $7,42 \mu\text{g/g}$  p.s. I valori massimi sono stati rilevati nelle stazioni 13 e 29 con rispettivamente  $7,42 \mu\text{g/g}$  e  $5,79 \mu\text{g/g}$ ; in particolare queste stazioni risultano ubicate nella parte centrale dell'area di studio dove si sono riscontrati i valori più elevati di As nei suoli.

In generale si tratta di valori più elevati di quelli riscontrati nel Veneto in *Xantoria parietina*.

I valori risultano invece paragonabili a quelli rilevati in *X. parietina* nella vicina piana di Montalto.

L'arsenico non risulta correlato con gli altri elementi.

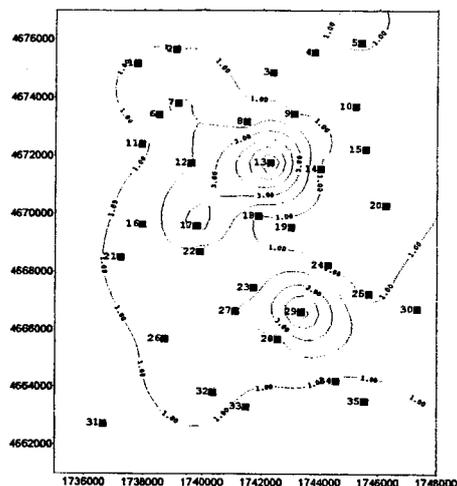
La correlazione As licheni - As suolo risulta altamente significativa ( $p > 0,005$ ) facendo presumere una prevalenza del contributo della sorgente suolo.



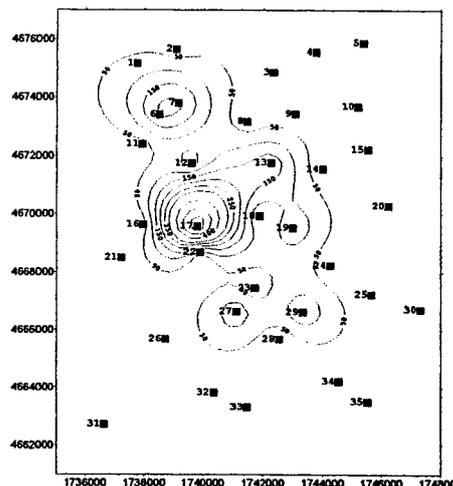
La classificazione gerarchica raggruppa l'As con gli elementi che presentano una variabilità spaziale elevata, che nel caso specifico di questo elemento è legata alla variabilità del suo contenuto nei suoli.

La seconda dimensione dell'ordinamento reciproco separa l'arsenico e le stazioni 13 e 29 dal resto degli elementi e delle stazioni.

As licheni (µg/g)



As suolo (µg/g)



La distribuzione spaziale delle concentrazioni conferma quanto è emerso dalle elaborazioni precedenti mostrando, seppur indicativamente, che le aree di massima concentrazione nei licheni e nei suoli coincidono.

### Berillio

Le concentrazioni rilevate nell'acrocoro tolfetano variano da un valore minimo di 0,02 µg/g (staz. 13) ad un massimo di 0,19 µg/g (staz. 32) con una media di 0,07 µg/g; tali valori risultano inferiori a quelli rilevati nella piana di Montalto di Castro.

La ricerca di correlazione con gli altri elementi indagati ha evidenziato correlazioni con i seguenti elementi:

- Al, Cr, Ni, Ti, V e Zn ( $p < 0,001$ ),

- Pb ( $p < 0,005$ ),
- Cd e Cu ( $p < 0,05$ ).

Le correlazioni con Al e Ti porta a presumere una provenienza terrigena dell'elemento anche se la correlazione Be lichene - Be suolo non risulta significativa.

La classificazione gerarchica inserisce il berillio nel gruppo degli elementi a variabilità spaziale media ( $\cong 50\%$ ) come Al, Cr, Ti e V.

L'ordinamento reciproco non evidenzia particolari relazioni elemento - stazione.

### Cadmio

Le concentrazioni di Cd nei talli di *Parmelia* variano da 0,09 (staz. 4) a 0,32  $\mu\text{g/g}$  (staz. 23 e 30), con una media di 0,2  $\mu\text{g/g}$ . I valori rilevati nell'area Tolfetana rientrano pienamente negli intervalli di background stimati in diverse parti del territorio italiano (cfr. 6.2.2).

Il cadmio risulta correlato con i seguenti elementi:

Ni, Pb e V ( $p < 0,001$ ),

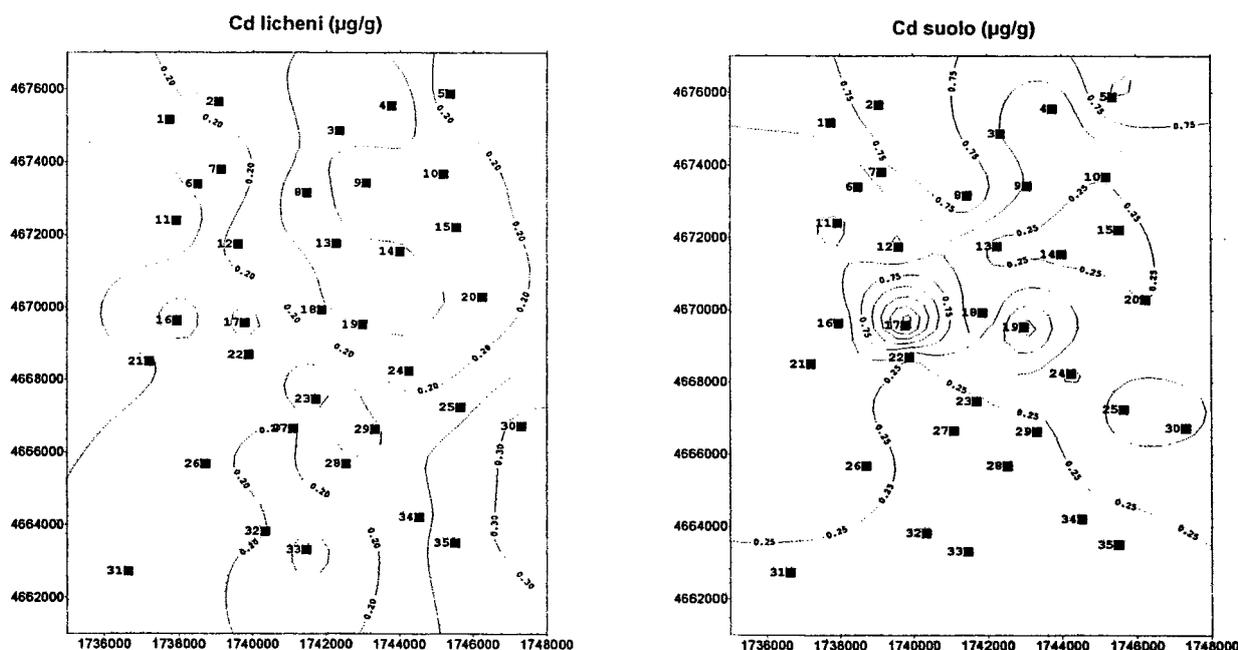
Al, Be, Cr, Ti e Zn ( $p < 0,05$ ).

Le correlazioni trovate vanno comunque considerate alla luce della bassa variabilità spaziale (C.V. 29%) che limita la loro validità ad un intervallo piuttosto ristretto.

Non è stata riscontrata correlazione con il contenuto di Cd nei suoli.

L'analisi dei cluster raggruppa Cd con Zn e Ni evidenziando la maggior affinità tra i primi due dovuta alla loro bassa variabilità spaziale.

L'ordinamento reciproco non evidenzia particolari relazioni elemento - stazione.



La distribuzione spaziale delle concentrazioni mostra un'analogia di distribuzione solamente per la zona centrale dell'area di studio.

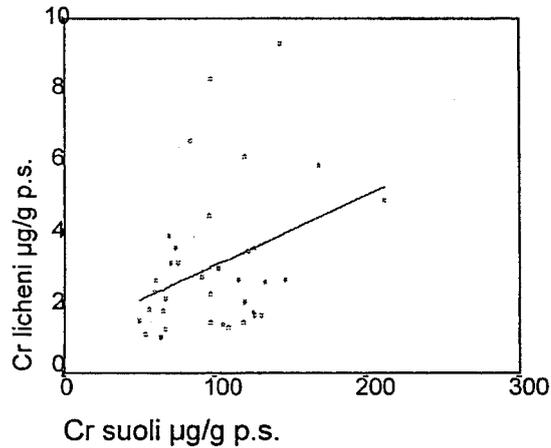
### Cromo

Il cromo presenta concentrazioni che oscillano da un valore minimo 1,03 µg/g (staz. 13) ad un valore massimo di 9,31 µg/g (staz. 32) con una variabilità spaziale del 65%.

I valori rilevati risultano confrontabili con quelli di letteratura ed in particolare con quelli che caratterizzano la piana di Montalto.

Il cromo risulta altamente correlato con Al, Be, Ni, Ti, V, Zn ( $p < 0,001$ ) e Pb ( $p < 0,005$ ) e significativamente correlato con Cd ( $p < 0,05$ ).

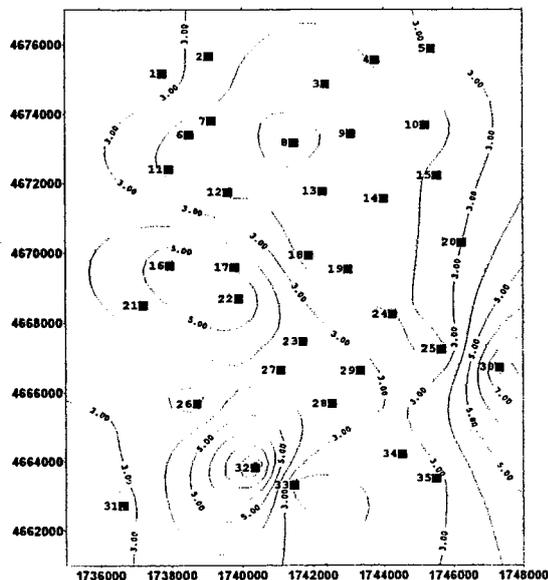
Il cromo presenta inoltre una correlazione significativa tra contenuto nei licheni e contenuto nei suoli ( $p < 0,05$ ), evidenziando un generale contributo della sorgente suolo peraltro confermata dall'elevata correlazione con Al e Ti.



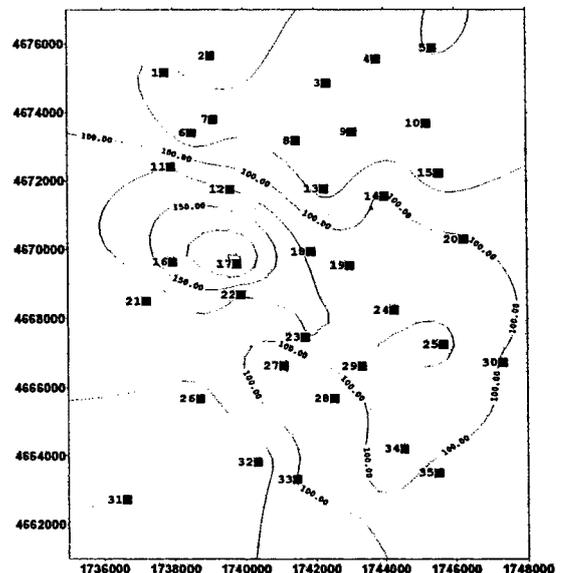
La classificazione gerarchica inserisce il cromo nel cluster degli elementi a media variabilità spaziale (Al, Ti, Be, V).

L'ordinamento reciproco non ha evidenziato particolari relazioni elemento - stazione.

Cr licheni (µg/g)



Cr suolo (µg/g)



La distribuzione spaziale delle concentrazioni conferma l'analogia di distribuzione di licheni e suoli.

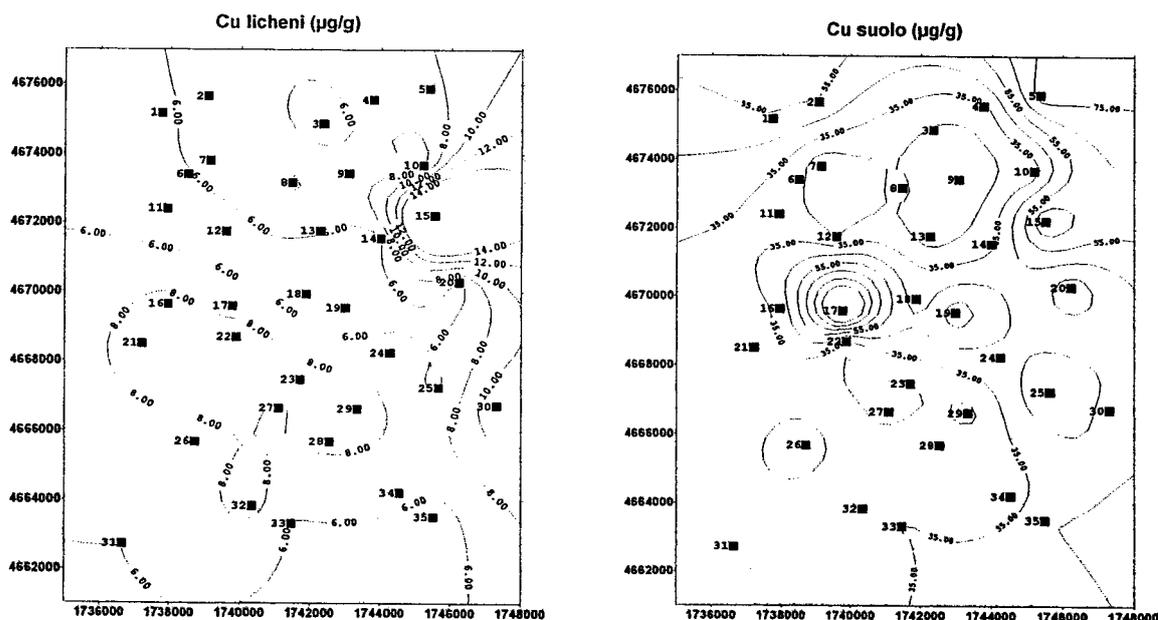
### Rame

Il rame presenta un intervallo di concentrazioni che varia da 4,05  $\mu\text{g/g}$  a 28,50  $\mu\text{g/g}$  (staz. 15) con una media di 7,5  $\mu\text{g/g}$ . Il confronto con i valori di letteratura consente di affermare che il valore del contenuto medio di rame nei talli raccolti sulla Tolfa risulta inferiore ai valori di fondo riportati da diversi autori italiani (cfr. 6.2.2); fa eccezione la stazione 15 che presenta una concentrazione relativamente elevata probabilmente imputabile ad una sorgente antropica locale (trattamenti antiparassitari).

Cu risulta significativamente correlato ( $p < 0,05$ ) ad Al, Be e Ti, ma non risulta correlato con il contenuto di Cu dei suoli.

La classificazione gerarchica lo accomuna a Pb, As, Mn e Hg anche se con un basso livello di somiglianza.

L'ordinamento reciproco non individua relazioni particolari elemento - stazione.



La rappresentazione della distribuzione spaziale dell'elemento conferma una sostanziale omogeneità di comportamento delle stazioni per quanto riguarda i licheni ad eccezione del il

valore rilevato nella stazione 15; l'esistenza di un valore elevato in una sola stazione, senza che venga registrato un gradiente che coinvolga stazioni limitrofe, porta ad attribuire tale situazione all'influenza di una sorgente locale.

### Mercurio

I valori di concentrazione rilevati in P. caperata raccolta nell'area di studio risultano compresi tra un valore minimo di 0,04 µg/g (staz. 19) ed un valore massimo di 6,62 µg/g p.s. (staz. 26). Il valore massimo si discosta nettamente sia dal valore medio fornito dalle altre stazioni (0,31 µg/g escludendo il valore della stazione 26) che dal massimo secondario di 0,85 µg/g; come per il rame si ritiene quindi maggiormente probabile l'influenza di una sorgente locale, che nel caso specifico potrebbe essere rappresentata dal suolo.

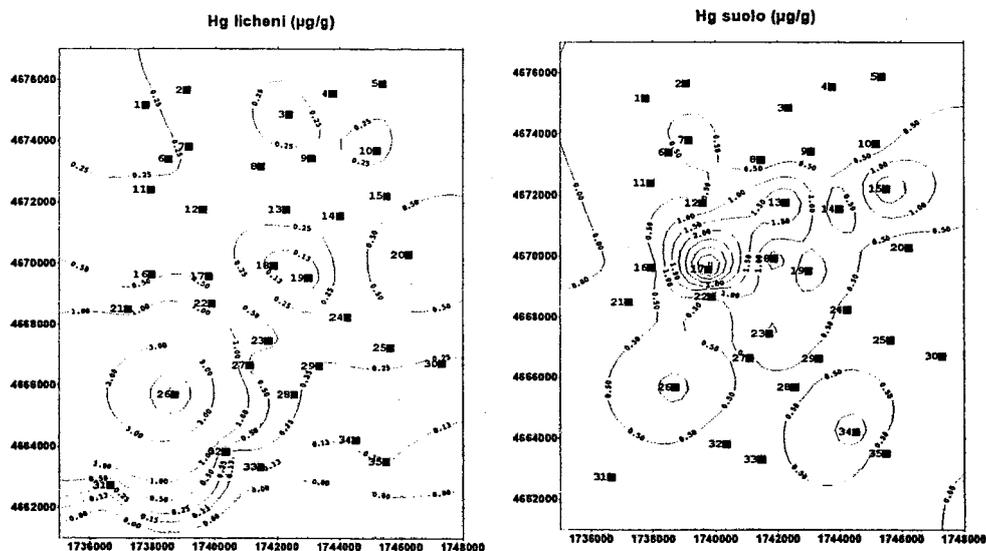
I valori rilevati nell'area tolfetana risultano più elevati rispetto a quelli riportati in letteratura ma decisamente comparabili a quelli rilevati nelle limitrofa piana di Montalto. Tale situazione è probabilmente legata alla presenza di minerale di Hg (cinabro) segnalata da Ventriglia (1998) e confermata dal contenuto nei suoli di alcune stazioni.

Il mercurio non risulta correlato con gli altri elementi indagati.

Non è stata rilevata correlazione tra Hg contenuto nei licheni e Hg presente nei suoli anche se non si può escludere che in alcune stazioni possa predominare il contributo della sorgente suolo.

La classificazione gerarchica raggruppa il mercurio con gli elementi ad alta variabilità spaziale (Cu, Pb, As e Mn).

L'analisi delle corrispondenze evidenzia il rapporto tra il mercurio e le stazioni 26 e 20 dove il metallo mostra rispettivamente il massimo (6,62 µg/g) ed il massimo secondario (0,85 µg/g).



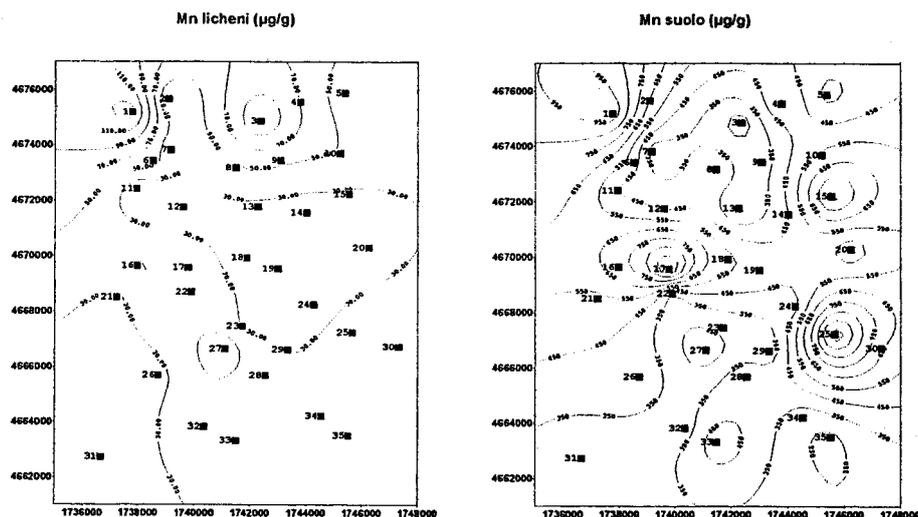
La distribuzione spaziale delle concentrazioni evidenzia il valore massimo rilevato nella stazione 26; l'esclusione di tale stazione mostra una distribuzione delle concentrazioni più elevate nell'area interessata dalle stazioni 21, 22 e 23.

### Manganese

I valori di concentrazione del manganese rilevati nell'area di studio risultano compresi tra il valore minimo di 13 µg/g (staz. 11) ed il valore massimo di 143 µg/g (staz. 1). Il valore medio ed i valori minimi risultano confrontabili con quelli rilevati in letteratura, mentre il valori delle stazioni 1 e 3 risultano più elevati, anche se confrontabili con quelli rilevati nelle vicina piana di Montalto. Come per il mercurio anche il Mn non presenta correlazioni con gli altri elementi indagati e con il suo contenuto nel suolo.

La classificazione gerarchica accomuna il Mn con gli elementi ad elevata variabilità spaziale (Cu, Pb, As ed Hg).

L'ordinamento reciproco stazioni - elementi non evidenzia particolari relazioni.



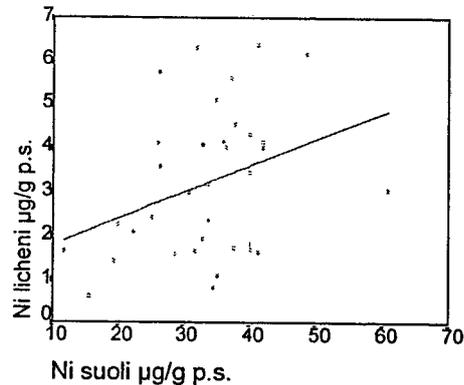
La distribuzione spaziale delle concentrazioni evidenzia una coincidenza, in corrispondenza della stazione 1, tra il valore massimo di concentrazione nei licheni e uno dei valori di concentrazione nei suoli più elevati; questo porterebbe ad ipotizzare, per questo caso specifico, che esista una prevalenza del contributo terrigeno al contenuto di Mn nei licheni.

### Nichel

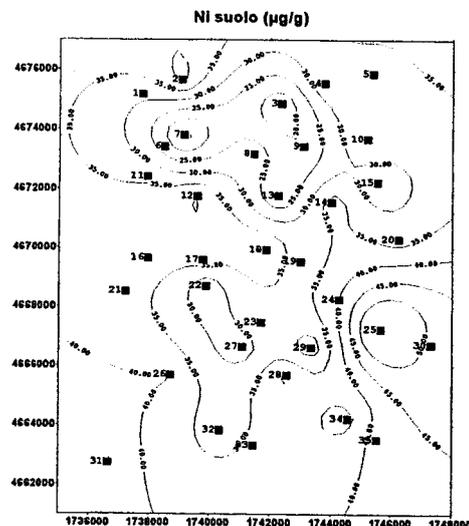
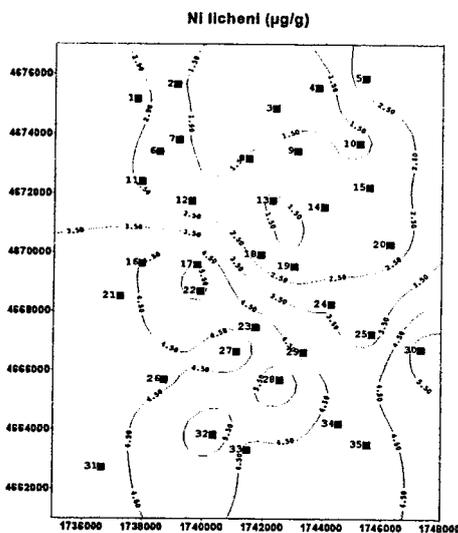
Il nichel presenta nel comprensorio indagato un intervallo di concentrazioni delimitato dal valore minimo di 0,61 µg/g (staz. 3) e dal valore massimo di 6,39 µg/g raggiunto nella stazione 28. Tali valori rientrano negli intervalli di variabilità indicati in letteratura per il territorio italiano e perfettamente confrontabili con i livelli raggiunti nel comprensorio tolfetano.

Il nichel presenta elevate correlazioni ( $p > 0,001$ ) con Al, Be, Cd, Cr, Pb, Ti, V e Zn; in particolare la correlazione con Al e Ti porterebbe ad ipotizzare un origine terrigena del metallo.

La prevalente origine terrigena del metallo viene confermata dalla correlazione tra contenuto nei licheni e contenuto nei suoli ( $p < 0,05$ ).



La classificazione gerarchica inserisce il Ni nel cluster degli elementi a bassa variabilità spaziale anche se il livello di somiglianza con Cd e Zn risulta relativamente basso. L'ordinamento reciproco non evidenzia particolari relazioni elemento - stazioni.



La distribuzione spaziale delle concentrazioni nei licheni mostra una prevalenza dei valori relativamente più elevati nella parte sud dell'area di studio.

### Piombo

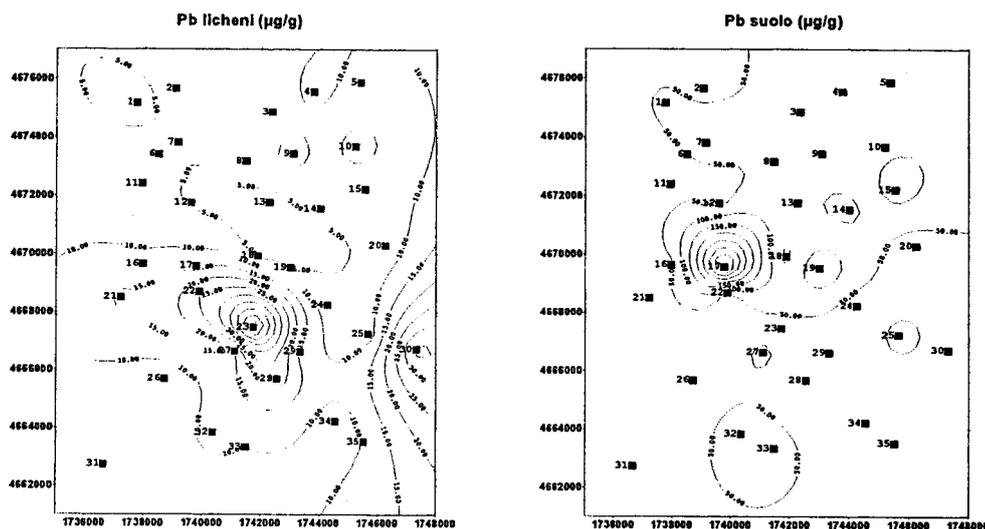
Il comprensorio indagato presenta un intervallo di concentrazioni compreso tra un valore minimo di 2,34 µg/g (staz. 10) ed un valore massimo di 56 µg/g (staz. 23). Nella maggior parte dei casi si rilevano valori inferiori alla media di circa 11 µg/g; solo nelle stazioni 22, 23, 28 e 30 si rilevano concentrazioni decisamente superiori alla media con rispettivamente 24,8 µg/g, 56 µg/g, 23,5 µg/g e 36,8 µg/g. La maggior parte delle stazioni è quindi confrontabile con i valori di letteratura, ad eccezione delle quattro stazioni sopra indicate, i cui valori portano ad ipotizzare l'influenza di una sorgente specifica.

Il piombo presenta correlazioni altamente significative ( $p < 0,001$ ) con Cd, Ni, Ti e Zn e significative ( $p = 0,002$ ) con Al, Be e Cr, mentre con il V presenta una correlazione con una significatività inferiore ( $p < 0,05$ ).

Non si registra correlazione tra il contenuto nei licheni ed il contenuto nei suoli superficiali.

La classificazione gerarchica inserisce il Pb nel gruppo degli elementi ad elevata variabilità con una maggiore somiglianza con il Cu.

L'ordinamento reciproco non evidenzia relazioni particolari tra l'elemento e le stazioni di monitoraggio



La distribuzione spaziale delle concentrazioni di Pb nei licheni mostra la presenza delle concentrazioni più elevate nella parte centrale dell'area di studio, anche per i suoli le concentrazioni massime sono state rilevate nella zona centrale.

Occorre considerare che tra la stazione 17 e la stazione 23 veniva effettuata in passato l'estrazione del minerale di Pb (galena).

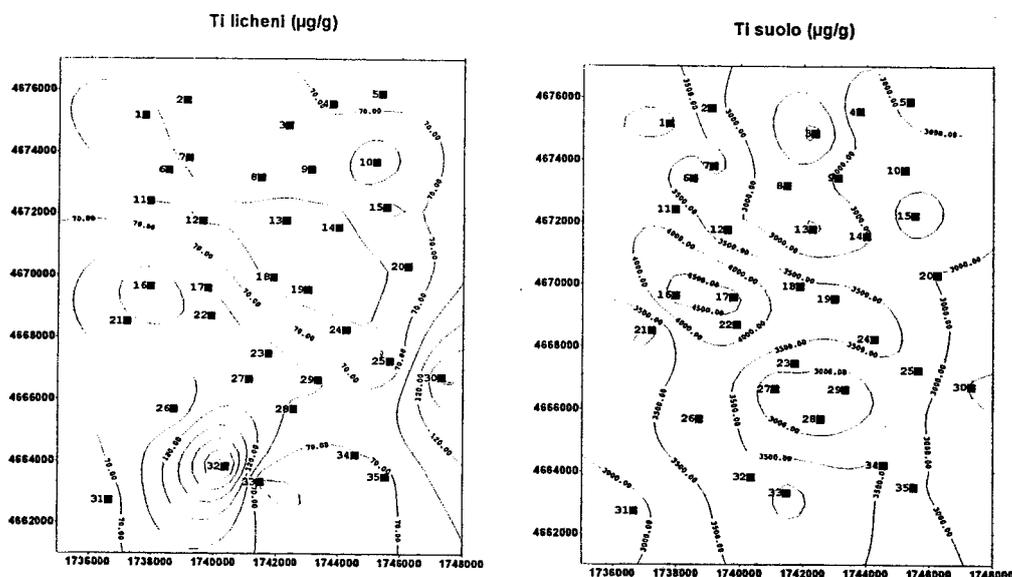
## Ti

Nei talli di *Parmelia* del comprensorio tolfetano si sono rilevati valori di concentrazione di titanio compresi tra un minimo di 21,6 µg/g ed un massimo di 243,9 µg/g. Tali valori rientrano nell'intervallo di variabilità riscontrato nella vicina piana di Montalto.

Il Ti presenta correlazioni altamente significative ( $p < 0,001$ ) con Al, Be, Cr, Ni, Pb, V, e Zn. Inoltre si rilevano correlazioni significative ( $p < 0,05$ ) con Cd e Cu.

Non si evidenzia una correlazione significativa tra il contenuto nei licheni ed il contenuto nei suoli.

La classificazione gerarchica mostra una considerevole somiglianza con l'alluminio dovuta probabilmente alla prevalente origine terrigena dell'elemento. Il cluster raggruppa inoltre Cr, Be e V con livelli di somiglianza inferiori rispetto all'alluminio, ma comunque indicatori di una discreta affinità; questo farebbe ipotizzare un'origine terrigena anche per questi elementi. L'ordinamento reciproco non evidenzia particolari relazioni elemento-stazione.



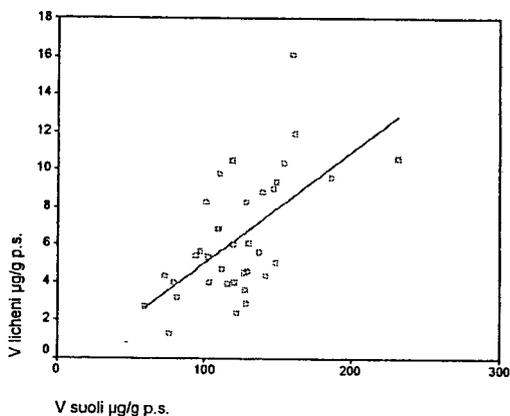
La distribuzione delle concentrazioni mostra una prevalenza dei valori più elevati nella parte sud dell'area di studio, la quale presenta una copertura vegetale minore ed un'aridità maggiore. Tale situazione potrebbe quindi favorire il maggior contributo terrigeno al contenuto di Ti nei talli di *P. caperata*. La distribuzione dell'elemento nei suoli risulta piuttosto omogenea (C.V. 20).

## Vanadio

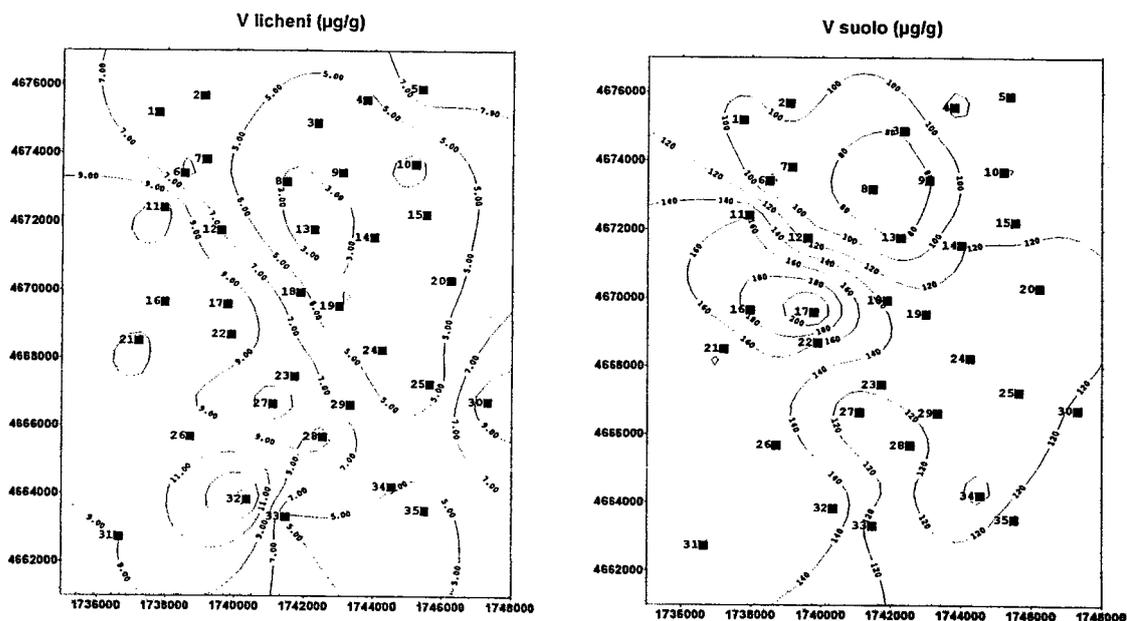
I valori di concentrazione di vanadio nei talli lichenici del comprensorio tolfetano variano da 1,31 µg/g (staz. 13) a 16,10 µg/g (staz. 32), mostrando una sostanziale confrontabilità con i valori della vicina piana di Montalto di Castro. La variabilità spaziale risulta relativamente contenuta rispetto ad altri elementi (C.V. 54%)

Il V mostra correlazioni altamente significative ( $p < 0,001$ ) con Al, Be, Cd, Cr, Ni, Ti e Zn e una correlazione significativa con il Pb ( $p = 0,017$ ).

Inoltre il vanadio mostra una correlazione altamente significativa ( $p < 0,001$ ) tra il suo contenuto nei suoli e quello nei licheni che consente di ipotizzare l'origine prevalentemente terrigena di questo elemento.



L'analisi dei cluster mostra un'affinità del vanadio con Al, Ti, Cr e Be, probabilmente dovuta alla media variabilità spaziale (C.V. 51%).  
L'ordinamento reciproco non evidenzia particolari affinità elemento-stazione.



Le distribuzioni spaziali delle concentrazioni di V nei licheni e nei suoli risultano simili.

### Zinco

I valori di concentrazione dello zinco risultano compresi fra il valore minimo di 32,3 µg/g (staz. 3) ed il valore massimo di 73,5 µg/g (staz. 30). Tali valori rientrano negli intervalli di concentrazione

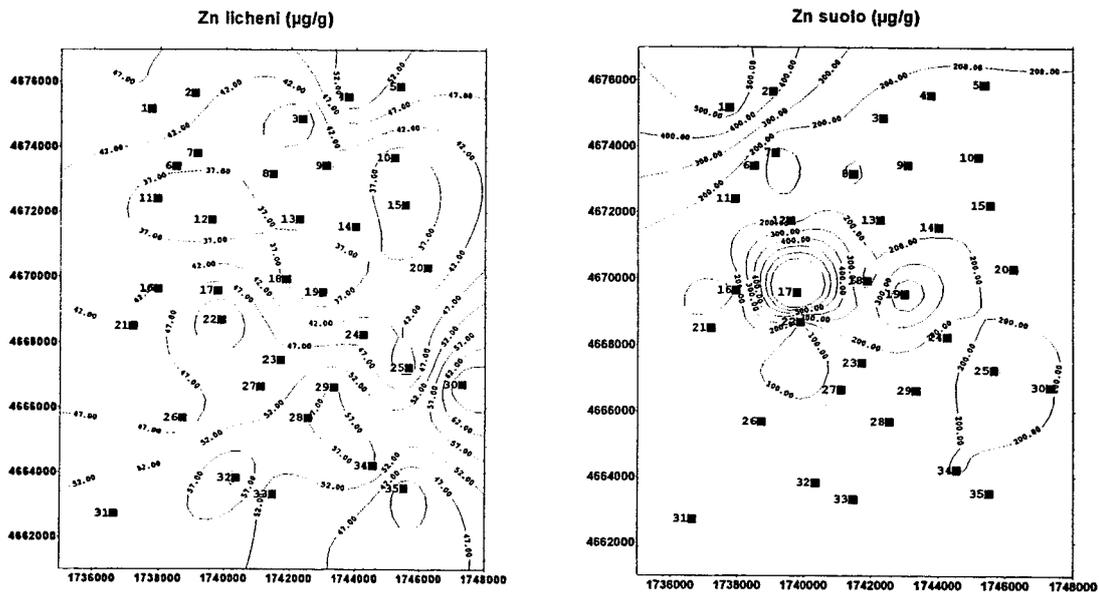
segnalati in letteratura, discostandosi di poco, per i valori massimi, dal valore di fondo di 50 µg/g indicato da Bargagli (in Nimis, 1997).

Come nel caso del V anche lo Zn mostra correlazioni altamente significative ( $p < 0,001$ ) con Al, Be, Cr, Ni, Pb, Ti e V e una correlazione significativa ( $p = 0,037$ ) con il Cd

Non si evidenzia correlazione con il contenuto di Zn dei suoli.

La classificazione gerarchica raggruppa lo zinco con il cadmio ed il nichel.

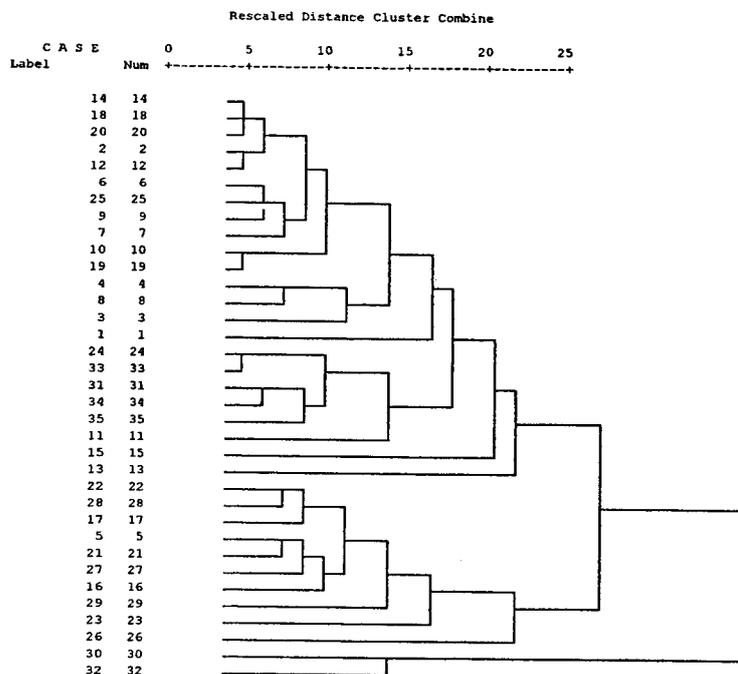
L'ordinamento reciproco non mostra situazioni particolari probabilmente a causa della bassa variabilità spaziale.



La distribuzione spaziale delle concentrazioni di Zn nei talli mostra una prevalenza dei valori più elevati nella parte sud dell'area di studio mentre il contenuto dei suoli raggiunge i valori più elevati nella parte centrale della stessa area.

La classificazione gerarchica delle stazioni ha individuato i seguenti raggruppamenti omogenei:

Dendrogram using Complete Linkage



- 1) 14, 18, 20, 2, 12, 6, 25, 9, 7, 10, 19, 4, 8, 3, 1, 24, 33, 31, 34, 35, 11, 15 e 13,
- 2) 22, 28, 17, 5, 21, 27, 16, 29, 23 e 26,
- 3) 30 e 32,

Il fattore principale responsabile del raggruppamento è probabilmente il contenuto totale di metalli nei talli di *P.caperata*. Nelle stazioni del cluster 3 infatti si rilevano i valori più elevati di tutti gli elementi indagati ed in particolare degli elementi tipicamente terrigeni (Al e Ti). Quindi, i anche i valori elevati di V, Cr e Be delle stazioni 30 e 32 possono essere probabilmente attribuiti all'apporto di polveri terrigene

Il cluster 2 raggruppa le stazioni con un contenuto totale medio degli elementi indagati; in particolare si evidenziano le stazioni 23, 26 e 28 dove si raggiungono valori relativamente elevati di Al.

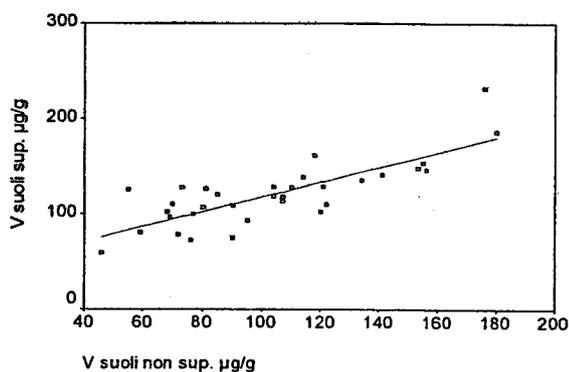
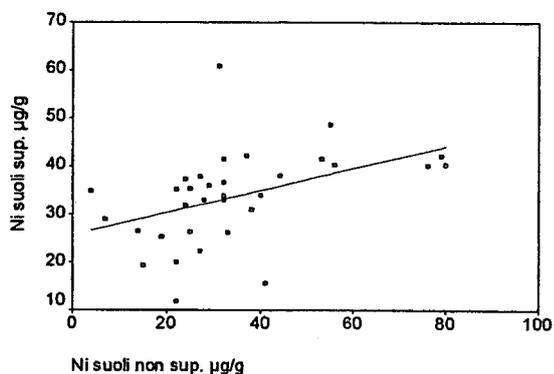
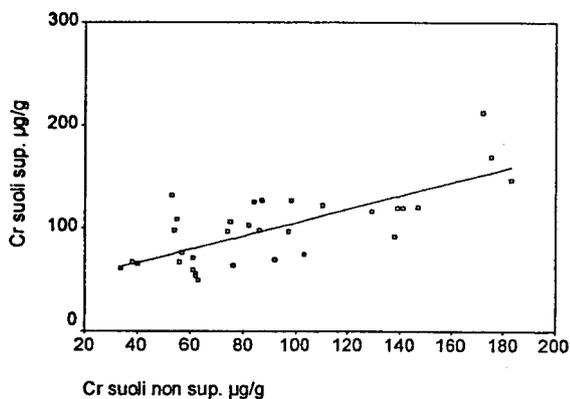
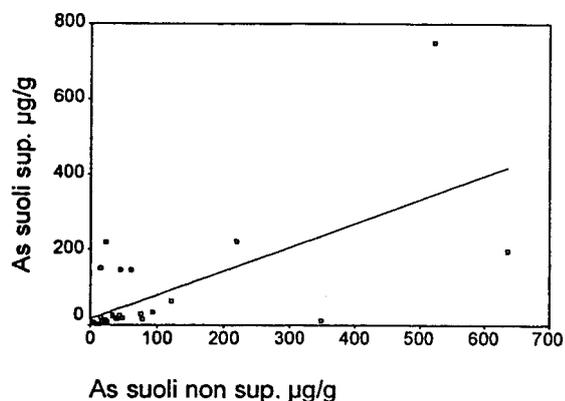
Il cluster 1 raggruppa le stazioni con un contenuto totale di elementi basso.

Le stazioni appartenenti ai cluster 2 e 3, ad eccezione della stazione 5, sono ubicate nella parte sud ovest dell'area di studio

#### 6.2.4. Verifica dell'origine di As, Cr, Ni e V

L'elaborazioni del paragrafo precedente hanno evidenziato l'esistenza di correlazioni significative tra contenuto nei licheni e contenuto nei terreni superficiali di As, Cr, Ni e V. Al fine di escludere che il contenuto di questi elementi nei suoli superficiali sia dovuto ad una deposizione di particolato aerodisperso di origine antropica, è stata effettuata la determinazione del loro contenuto totale nel terreno non superficiale, mediante l'analisi per fluorescenza a raggi X di aliquote di campioni di terreno prelevati per la determinazione della frazione assimilabile

(prelievo di terreno fino a 50 cm di profondità nelle vicinanze degli alberi per il bioaccumulo fogliare). I risultati sono riassunti nella seguente tabella:



Suoli non superficiali

Stazione	As µg/g	Cr µg/g	Ni µg/g	V µg/g
1	121	92	38	95
2	14	54	32	80
3	44	62	41	59
4	33	38	4	55
5	23	57	32	77
6	22	63	27	76
7	219	40	22	69
8	347	34	7	46
9	40	62	22	72
10	33	56	25	85
11	75	87	40	118
12	78	84	56	90
13	636	76	15	90
14	2	75	27	104
15	47	61	19	107
16	21	175	44	180
17	522	172	24	176
18	93	141	80	134
19	45	55	24	73
20	5	82	28	104
21	20	74	32	114
22	38	147	25	155
23	25	98	22	110
24	22	139	76	141
25	2	53	31	81
27	61	61	14	68
28	13	103	53	122
29	14	110	33	121
30	16	97	55	107
31	4	183	37	156
33	5	86	29	70
34	2	129	32	153
35	9	138	79	120

Le correlazioni risultano altamente significative per tutti e quattro gli elementi (As  $p < 0,001$ , Cr  $p < 0,001$ , Ni  $p = 0,01$  e V  $p < 0,001$ ).

Questo, sia pure con i limiti dovuti alla non esatta coincidenza dei punti di campionamento ed alla variabilità del contenuto degli elementi lungo il profilo verticale dei terreni, conferma che in generale la sorgente di As, Cr, Ni e V nei licheni è il terreno.

### 6.2.5. Conclusioni

Dalle elaborazioni effettuate emergono essenzialmente le seguenti informazioni:

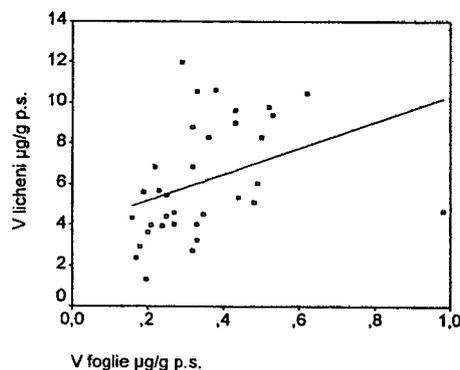
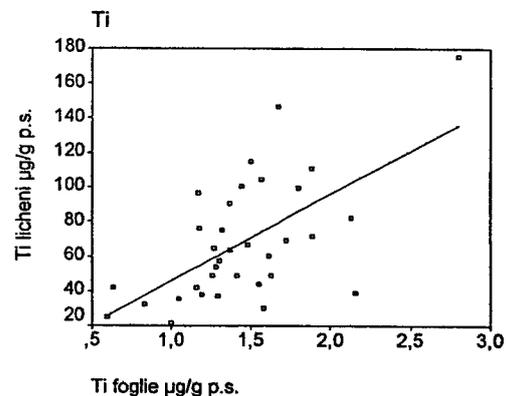
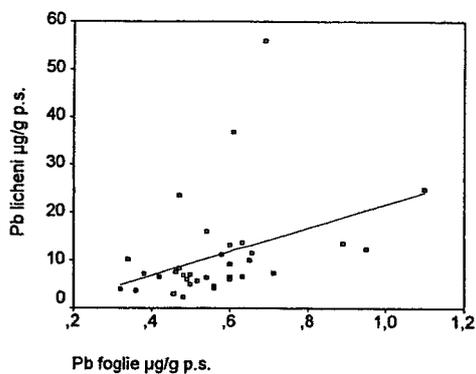
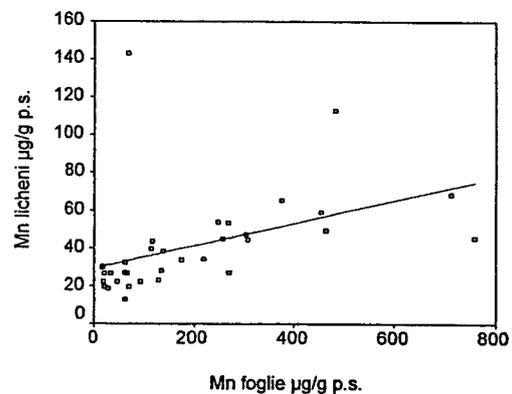
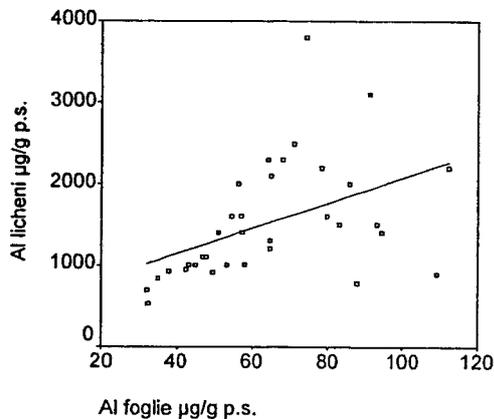
- esiste un gruppo di elementi costituito da Cd e Zn che presenta un'elevata omogeneità di distribuzione nel territorio indagato ( $CV < 30\%$ ) con valori di concentrazione generalmente bassi se confrontati con i valori disponibili per il territorio italiano.
- As, Cr, Ni e V presentano correlazioni significative tra contenuto nei talli e contenuto nei suoli superficiali facendo presumere in generale che il particolato terrigeno veicolato nell'atmosfera costituisca la fonte principale per questi elementi,
- le correlazioni esistenti tra Al, Be, Cu, Pb e Ti e i metalli suddetti farebbe pensare ad un'origine comune, nonostante l'assenza di correlazione con il loro contenuto nei suoli (frazione granulometrica inferiore ai  $20 \mu\text{m}$ ); a questo proposito occorre notare che la frazione granulometrica analizzata presenta concentrazioni di Al più basse di quelle normalmente registrate nelle granulometrie usualmente considerate ( $< 200 \mu\text{m}$ ),
- Hg non presenta alcuna correlazione con gli altri elementi indagati probabilmente a causa del suo diverso comportamento (presenza in aria anche in forma gassosa); peraltro la sua presenza locale in forma minerale (cinabro) è stata segnalata in diverse località della parte centrale dell'area indagata (Ventriglia U., 1988.) ed in parte potrebbe giustificare l'esistenza di valori relativamente più elevati rispetto a quanto segnalato in letteratura.
- Il Mn in generale presenta un intervallo di concentrazioni confrontabile con quelli indicati in letteratura ed i valori massimi sono localizzati in due stazioni al margine nord dell'area di studio; questo porterebbe ad escludere un'influenza delle attività antropiche della costa,
- la parte sud dell'area di studio, che presenta una prevalenza della superficie a pascolo con una maggiore esposizione del suolo, mostra, in generale, il contenuto maggiore di elementi indagati ed in particolare degli elementi tipicamente terrigeni (Al e Ti),
- nella stazione 32 si rilevano i valori massimi di Al, Be, Cr, Ti e V la cui provenienza è probabilmente terrigena per i seguenti motivi:
  - ♦ l'ubicazione della stazione è nella parte più xerofila e con minore copertura vegetale del suolo,
  - ♦ l'elevata correlazione che esiste in generale tra questi 5 metalli fa presumere un'origine comune,
  - ♦ l'assenza sul territorio di sorgenti antropiche specifiche di Al ed il Ti e quindi una loro probabile origine terrigena.
- Le stazioni con basso contenuto di elementi in traccia si trovano in generale nella parte nord dell'area di studio dove risulta maggiore la copertura vegetale del suolo e dove si registra una maggiore piovosità.

## 7. CONFRONTO TRA BIOACCUMULO FOGLIARE E BIOACCUMULO NEI TALLI DI *P. CAPERATA*

La maggior parte delle stazioni di prelievo fogliare coincide con altrettante stazioni di prelievo dei talli di *P. caperata* (34 stazioni), consentendo di disporre di un significativo numero di coppie di dati per la ricerca di correlazione tra le concentrazioni degli elementi indagati nei due bioaccumulatori. Occorre però precisare che il periodo di accumulo dei due biosensori è relativamente diverso; mentre le foglie tendono ad accumulare durante il periodo vegetativo, che nel caso specifico va da aprile a settembre, la parte di tallo lichenico analizzata accumula presumibilmente il particolato dell'ultimo anno.

La ricerca di correlazione è stata effettuata con i dati di bioaccumulo fogliare dell'anno 1996 ed i dati di bioaccumulo lichenico ottenuti dai talli campionati nell'estate del 1996.

L'elaborazione ha evidenziato correlazioni significative tra il contenuto fogliare e quello lichenico per i seguenti elementi: Al ( $p < 0,01$ ), Mn ( $p < 0,01$ ), Pb ( $p < 0,05$ ), Ti ( $p < 0,001$ ) e V ( $p < 0,05$ ).



Queste correlazioni consentono di ipotizzare che gli elementi suddetti provengano in prevalenza dalla deposizione di particolato atmosferico anche per le foglie.  
In particolare, per quanto riguarda il vanadio, la correlazione suolo-lichene avvalorata la probabile origine terrigena locale del particolato depositatosi sulle foglie.

## 8. CONCLUSIONI RELATIVE ALLE ATTIVITÀ DI MONITORAGGIO MEDIANTE IL BIOACCUMULO

A seguito della discussione dei risultati ottenuti in tre anni di monitoraggio, effettuato con l'ausilio di due tipi di bioaccumulatori vegetali, sono emerse alcune informazioni relative alla distribuzione spaziale degli elementi considerati riassumibili nei seguenti punti:

**Al** – si tratta di uno degli elementi principali nella composizione dei suoli e non risulta che localmente vi siano sorgenti antropiche in grado di emetterlo in quantità significative. Il bioaccumulo fogliare indica una sua distribuzione relativamente omogenea in tutto il territorio indagato, presentando inoltre un'analogia di distribuzione spaziale con Ti e V. Il bioaccumulo nei licheni conferma la correlazione di Al con Ti e V e mostra altre analogie di distribuzione spaziale con Ni, Cr Be e Zn.

La correlazione tra Al fogliare ed Al nei licheni indica un'origine comune che potrebbe essere rappresentata dal particolato aerodisperso di origine terrigena,

**As** – lo studio ha evidenziato un contenuto elevato dell'elemento nei suoli di alcune stazioni ed in particolare nella stazione 17. L'analisi dei bioaccumulatori ha mostrato che la biodisponibilità di tale elemento risulta piuttosto ridotta facendo presumere che esso sia presente quasi esclusivamente in forma minerale (arsenopiriti); ciò è suffragato dal fatto che il valore più alto sia stato rilevato in corrispondenza di una zona dove nel passato si sono sviluppate attività di estrazione di solfuri metallici (es. PbS). Il contenuto di As nei licheni è influenzato in prevalenza dal contributo terrigeno,

**Be** – questo elemento non mostra concentrazioni di particolare interesse in entrambe i bioaccumulatori e la sua origine è presumibilmente di tipo terrigeno; il bioaccumulo fogliare degli anni 1995 e 1996 ha mostrato una correlazione con l'assimilabile nei terreni, mentre nei licheni è stata evidenziata una significativa correlazione con Ti e Al,

**Cd** – l'elemento ha mostrato una bassa variabilità spaziale per entrambe i bioaccumulatori raggiungendo concentrazioni relativamente basse,

**Cr** – presenta concentrazioni comprese negli intervalli di letteratura per entrambi i bioaccumulatori e mostra correlazioni significative con gli elementi tipicamente terrigeni; in particolare per i licheni è stata evidenziata una correlazione significativa con il contenuto nei suoli,

**Cu** – si tratta di uno degli elementi che presenta in generale un'elevata omogeneità di distribuzione spaziale per quanto riguarda il bioaccumulo fogliare, confermata in parte anche dal bioaccumulo nei licheni,

**Hg** – l'area tolfaiana è caratterizzata dalla presenza del minerale di Hg (cinabro), specialmente nella parte centrale dell'area di studio, ed il rilevamento, in alcune stazioni, di valori di concentrazione relativamente più elevati è probabilmente legato alle emissioni naturali,

**Mn** – si tratta di un elemento essenziale per la nutrizione dei vegetali e quindi l'assorbimento radicale fornisce un contributo al contenuto fogliare, risulta quindi difficile discriminare il contributo fornito dalla deposizione del particolato aerodisperso anche se la correlazione altamente significativa con il contenuto nei licheni porterebbe ad ipotizzare una prevalenza del

contributo del particolato aerodisperso. Per quanto riguarda i licheni si rileva una distribuzione spaziale relativamente omogenea con l'eccezione di due stazioni al margine nord dell'area di monitoraggio (staz. 1 e 3),

**Ni** – le concentrazioni fogliari di questo elemento mostrano sostanzialmente una bassa variabilità temporale con i valori massimi rilevati al margine sud est dell'area. La correlazione significativa tra il contenuto nei licheni ed il contenuto nei suoli consente di ipotizzare la prevalenza del contributo terrigeno locale al particolato aerodisperso catturato,

**Pb** – anche questo metallo è presente nell'area come minerale (PbS) ed in passato è stato oggetto di estrazione. Il bioaccumulo fogliare mostra una bassa variabilità spaziale dell'elemento ed i valori di concentrazione raggiunti risultano relativamente contenuti. Per quanto riguarda i licheni si registrano in alcune stazioni valori relativamente più elevati rispetto a quelli indicati in letteratura; una parziale indicazione dell'origine di tale elemento è fornita dalle correlazioni altamente significative con elementi tipicamente terrigeni come Al e Ti e con elementi come Cr, V e Ni che nel caso specifico hanno mostrato una provenienza terrigena,

**Ti** – si tratta di un elemento prevalentemente di origine terrigena che non rappresenta un problema dal punto di vista ambientale,

**V** – la correlazione tra il suo contenuto nei licheni e quello nei suoli consente di ipotizzare una prevalenza del contributo terrigeno al particolato depositatosi sui bioaccumulatori impiegati,

**Zn** – l'elemento mostra una bassissima variabilità spaziale per entrambe i bioaccumulatori ed una correlazione con gli elementi di origine terrigena. Tale condizione porta ad ipotizzare che i valori rilevati rappresentino il background dell'area.

In conclusione, per quanto riguarda i risultati del bioaccumulo fogliare, emerge che, in generale, la distribuzione degli elementi in traccia veicolati nell'atmosfera risulta influenzata da più fattori, naturali o antropici, che difficilmente possono essere discriminati tra di loro. Per i licheni invece è possibile ipotizzare un'influenza di sorgenti naturali (suolo) per diversi elementi ricercati; questo emerge sia dalle correlazioni esistenti tra contenuto nei licheni e contenuto nei suoli sia dalle correlazioni con gli elementi tipicamente terrigeni (Al e Ti); per quest'ultimi, infatti, non è possibile ipotizzare l'esistenza di sorgenti antropiche, anche nell'area circostante l'acrocoro tolfetano. Alla luce delle suddette informazioni, è possibile concludere che le attività di monitoraggio della qualità dell'aria, condotte nel territorio tolfetano negli anni 1995, 1996 e 1997, non hanno mostrato particolari evidenze riconducibili all'esercizio degli impianti termoelettrici appartenenti al polo energetico di Civitavecchia.

**9. BIBLIOGRAFIA**

- Adriano D.C., 1986. Trace Elements in the Terrestrial Environment. Springer. New York: pp. 533
- Abollino O., Barberis R., Boschetti P., 1996 a. Concentrazione di metalli pesanti in terreni non inquinati - Parte 2 - Rassegna delle concentrazioni di fondo in terreni italiani. Ingegneria Ambientale vol. XXV, n.11-12: pp. 621-630.
- Abollino O., Barberis R., Boschetti P., 1996 b. Concentrazione di metalli pesanti in terreni non inquinati - Parte 1 - Rassegna delle concentrazioni di fondo in terreni di tutto il mondo. Ingegneria Ambientale vol. XXV, n.10: pp. 621-630.
- Achilli M., Arlotti D., 1994. Indagine bibliografica in Merito all'Impiego di Specie Arboree Bioaccumulatrici di Elementi in Traccia per il Monitoraggio dell'Inquinamento dell'Aria. Rapporto di avanzamento CISE-SCA-94-33 CISE S.p.A.
- Bargagli R., 1993. Plant Leaves and Lichens as Biomonitors of Natural or Anthropogenic Emission of Mercury. In "Plants as Biomonitors", Markert B. (eds) VCH: pp.461-484.
- Bargagli R., D'Amato M.L., Iosco F.P., 1987. Lichen Biomonitoring of Metals in the S.Rossore Park: Contrast with Previous Pine Needle Data. Environmental Monitoring and Assessment n. 9: pp. 285-294.
- Biagioni M. e Lorenzini G., 1996. Rilevamenti sullo stato sanitario del verde urbano e di specie arboree spontanee, presenti in tre aree extracittadine, nell'ambito del progetto di risanamento del polo energetico di Civitavecchia. ENEL S.p.A Divisione Produzione.
- Biagioni M. e Lorenzini G., 1997. Rilevamenti sullo stato sanitario del verde urbano e di specie arboree spontanee, presenti in tre aree extracittadine, nell'ambito del progetto di risanamento del polo energetico di Civitavecchia. ENEL S.p.A Divisione Produzione.
- Panicucci A. Biagioni M. e Lorenzini G., 1998. Rilevamenti sullo stato sanitario del verde urbano e di specie arboree spontanee, presenti in tre aree extracittadine, nell'ambito del progetto di risanamento del polo energetico di Civitavecchia. ENEL S.p.A Divisione Produzione.
- Castello M., Nimis P.L., Alleteo D. e Bellio M.G., 1994. Biomonitoring of SO<sub>2</sub> and metal pollution with lichens and barks in Savona (N Italy). Boll. Soc. Adr. Sc. 75, 1: 61-83.
- Castello M., Nimis P.L., Cebulec E. & Mosca R., 1995. Air quality assessment by lichens as bioindicators of SO<sub>2</sub> and bioaccumulators of heavy metals in the Province of Trieste (NE Italy). Agr. Med., spec. vol.: 233-243.
- Contoli L., Lombardi G., Spada F., (1980). Piano per un Parco naturale nel territorio di Allumiere e Tolfa (Lazio). Amm. Prov. di Roma, Com. Mont. (III zona) Monti della Tolfa. Ist. Polig. dello Stato.
- Djingova R., Kuleff I., 1994. On the Sampling of Vascular Plants for Monitoring of Heavy Metal Pollution. In: Environmental Sampling for Trace Analysis, Markert B. (eds.) VCH: pp. 395-414.
- Ernst W. H. O., 1990. Element Allocation and (Re)Translocation in Plants and its impact on Representative Sampling. In: "Element Concentration Cadasters in Ecosystems", Lieth H. and Markert B. (eds.) VCH: pp. 17-40.
- ENEL, 1997. Centrale di Montalto di Castro. Biomonitoraggio dell'ambiente terrestre ai sensi della convenzione tra amministrazione provinciale di Viterbo ed ENEL s.p.a. Indagine sul

 DIVISIONE PRODUZIONE INGEGNERIA / SPL Unità Misure e Laboratorio di Piacenza	<b>RELAZIONE TECNICA</b> Documento n° 212TN00939	700QG00032 Rev. n. 0 Pag. 91 di 92
---	---	--

bioaccumulo fogliare . Anno 1996. ENEL S.P.A. 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. Strategie Ambientali.

ENEL 1998. 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. Strategie Ambientali.

Gasparo D., Castello M., Bargagli R., 1989. Biomonitoraggio dell'Inquinamento Atmosferico Tramite Licheni. Studio Presso un Inceneritore.(Macerata). Studia Geobotanica n.9: pp. 153-250.

Gisotti G., 1988. Principi di Geopedologia. Calderini.

Grill E., 1963. Minerali Industriali e Minerali delle Rocce. Hoepli

Kabata-Pendias A. & Pendias H., 1985 - Trace Elements in Soils and Plants. CRC Press, Boca Raton, Florida.

Loppi S., Chiti F., Corsini A., Bernardi I., 1994. Lichen Biomonitoring of Trace Metals in the Pistoia Area (Central Northern Italy). Environmental Monitoring and Assessment n. 29: pp. 17-27.

Nimis P.L., Bargagli R., Benedet A., Castello M., Ciccarelli A., Gasparo D., Lausi D., Lazzarin G., Olivieri S. & Tretiach M., 1992. I licheni come bioindicatori di inquinamento atmosferico nell'area di Schio-Thiene-Breganze (Vicenza). Atti Mus. Civ. St. Nat. 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. e Gasparo D., 1996. Biomonitoring of SO<sub>2</sub> and metal pollution with lichens in the Province of Treviso (NE Italy). In: R. Azzoni et al. (ed.): Dalla tossicologia alla ecotossicologia, Pordenone, pp. 9-27.

Nimis P.L., 1997a. Monitoraggio della Qualità dell'Aria nel Comprensorio di Montalto di Castro Attraverso l'Uso di Licheni come Bioindicatori e Bioaccumulatori. Convenzione ENEL S.p.A. e Università degli Studi di Trieste, Dipartimento di Biologia.

Nimis P.L., 1997b. "Monitoraggio dell'inquinamento atmosferico nel comprensorio Tolfetano attraverso l'uso di licheni come bioindicatori. Relazione finale" Convenzione ENEL S.p.A. e Università degli studi di Trieste, Dipartimento di Biologia

Regione Emilia Romagna. Carta dei Suoli 1:50.000 pianura emilano-romagnola. Catalogo regionale dei tipi di suolo.

Sequi P., 1991. Chimica del suolo. Patron Editore.

Ventriglia U., 1988. Idrogeologia della Provincia di Roma. 1° volume. Regione Tolfetana. Amministrazione Provinciale di Roma. Assessorato LL.PP. Viabilità e Trasporti.

<b>ENEL</b> DIVISIONE PRODUZIONE INGEGNERIA / SPL <i>Unità Misure e Laboratorio di Piacenza</i>	<b>RELAZIONE TECNICA</b> Documento n° 212TN00939	700QG00032 Rev. n. 0 Pag. 92 di 92
--	---	--

Wagner G.,1990. Variability of Element Concentrations in Trees Leaves Depending on Sampling Parameters. In: "Element Concentration Cadasters in Ecosystems", Lieth H. and Markert B. (eds.) VCH: pp. 41-54.