

Cliente *ROSELECTRA - Centrale Termoelettrica di Rosignano Solvay*

Oggetto *Biomonitoraggio integrato e Avanzato per lo studio delle ricadute saline derivanti dal drift delle torri evaporative nel territorio di Rosignano Solvay
Relazione tecnico-scientifica*

Rif. *Contratto n° 0079/06/PD del 05.04.2006*

Ordine *-II° Atto Aggiuntivo- ODA 90090/07/LA/NG del 16/04/2007*

Note *Relazione definitiva*

N° pagine 157

N° allegati 4

STRATEGIE AMBIENTALI S.r.l.

Sede legale ed operativa: Via del Babuino 51 – 00187 ROMA

Tel 06/68300021 – 06/6872663 – Fax 06/6872624

e.mail: info@strategieambientali.it

P.I. 036336710

INDICE

PREMESSA.....	5
1 - INTRODUZIONE	7
2 - LE RETI DI BIOMONITORAGGIO ESISTENTI	12
2.1 - Cenni sulla rete di monitoraggio impiegata per la Ricerca del “Punto Zero”	12
2.2 - Cenni sulla rete di monitoraggio impiegata per la fase di installazione e prerogimentazione della rete	15
2.3 - Progettazione delle reti di biomonitoraggio 2006	17
3.0 - PERFEZIONAMENTO DELLA RETE	23
3.1 - Obbiettivi	23
3.2 - Criteri per la riprogettazione della Rete di Biomonitoraggio	25
3.3 - La rete di Biomonitoraggio passiva	28
3.3.1 - Scelta delle classi dei Biosensori passivi	33
3.3.2 - Determinazione del numero dei Biosensori per Stazione	33
3.4 - Il biomonitoraggio attivo	34
3.4.1 - La rete di Biomonitoraggio attiva.....	35
3.4.2 - Le Stazioni individuate	39
3.5 - Composizione delle stazioni attive	48
3.5.1 - Parte strutturale	48
3.5.2 - Parte Biologico/strumentale	53
4.0 - CAMPIONAMENTO, CONSERVAZIONE E PREPARAZIONE DEL MATERIALE VEGETALE.....	56
4.1 - Introduzione alle briofite e al loro impiego nel Biomonitoraggio attivo mediante la tecnica dei “Moss-bags”	56
4.1.1 - Preparazione e campionamento dei muschi “Moss-bags“ preparati con biosensore attivo <i>Hypnum cupressiforme</i>	58
4.1.2 - Mineralizzazione acida dei campioni di Moss-bags	60
4.1.3 - Sito individuato per la raccolta del materiale vegetale	61

4.2 - Biosensore attivo <i>Lolium italicum</i>	63
4.2.1 - Preparazione e campionamento del biosensore erbaceo attivo <i>Lolium italicum</i>	63
4.2.2 - Mineralizzazione acida del <i>Lolium italicum</i>	64
4.3 - Determinazione analitica delle sostanze	65
4.3.1 - Zolfo totale	67
5 - QUADRO SINOTTICO DEI PERIODI DI CAMPIONAMENTO	68
6 - RISULTATI OTTENUTI DALLE ANALISI CHIMICHE.....	69
7 - ELABORAZIONE E INTERPRETAZIONE DEI RISULTATI OTTENUTI CON IL BIOACCUMULO MEDIANTE IL BIOMONITORAGGIO ATTIVO	72
7.1 - Procedura seguita	75
7.2 - Introduzione al tipo di statistica impiegata.....	76
7.3 - Analisi delle distribuzioni semplici – interpretazione dei dati	78
7.4 - Istogrammi delle variazioni stagionali.....	89
7.5 - Distribuzione spaziale degli elementi chimici	98
7.6 - Fattore di Concentrazione Standardizzato	129
7.7 - Analisi statistica ANOVA matrici di correlazione.....	133
7.8 - Cluster analysis	138
8 - CONCLUSIONI.....	147

Allegati

Allegato 1: Sistema di Qualità;

Allegato 2: Rapporto sul Controllo di Qualità della gestione della Rete;

Allegato 3: VDI 3792 fogli 1, 2, 5

Allegato 4: Moss-bags Metodiche approvate ANPA

PREMESSA

All'interno dell'area industriale di Rosignano Solvay e nella fattispecie sulla Centrale Elettrica "Electrabel", è in atto un progetto che prevede la realizzazione di un impianto a ciclo combinato per la produzione di energia elettrica, assimilabile a un vero e proprio impianto di co-generazione, capace di fornire calore in una chiave di ottimizzazione e di massima efficienza dell'utilizzo energetico del metano. Questo combustibile, infatti, rappresenta la principale fonte energetica della Centrale.

Accanto alla produzione di energia elettrica il progetto prevede l'utilizzazione del calore da parte di una rete di teleriscaldamento rivolta alle utenze pubbliche, ubicate nel territorio comunale.

*Sul progetto di Centrale a **ciclo combinato** da 400 Mw proposto da Electrabel Italia S.p.A. e da svilupparsi nel territorio di Rosignano Solvay, è stato espresso parere positivo dalla Giunta Regionale con approvazione della delibera sulla valutazione di impatto ambientale nazionale redatto.*

Questo ha messo in movimento una serie di attività volte alla realizzazione ecocompatibile ed ecosostenibile del progetto, nel rispetto delle prescrizioni imposte.

*La Centrale di co-generazione fa uso di una **torre evaporitica** di raffreddamento a ventilazione forzata, costituita da sei celle disposte su due linee parallele che utilizzano acqua di mare per il raffreddamento. L'acqua in entrata viene lasciata cadere per gravità dall'alto entrando così in circolo nel ciclo combinato, parte di questa acqua, a causa della differenza di temperatura, evapora, generando un **drift di particelle contenenti ioni marini** che si disperdono in atmosfera.*

*Considerati i possibili inconvenienti ambientali, allo scopo di tutelare e salvaguardare il territorio circostante il comparto energetico in questione, esiste una prescrizione (Delibera n. 851 del 01/09/2003) che prevede la realizzazione di uno studio di monitoraggio biologico delle ricadute saline, derivanti dal **drift delle torri evaporative**, mediante l'impiego di bioindicatori adeguati.*

Alla luce della prescrizione in oggetto è stata progettata una indagine di biomonitoraggio per lo studio delle ricadute saline derivanti dal drift delle torri evaporative nel territorio di Rosignano Solvay, che è articolata in un ciclo di studi integrati della durata di circa tre anni, dove grazie all'integrazione e allo sviluppo di diverse fasi di studio successive e

propedeutiche è stato possibile ottenere importanti e complesse informazioni circa lo stato di salute ambientale in cui versa il territorio in esame.

In sintesi il progetto è stato articolato nelle seguenti fasi:

1 - Fase preliminare di ricerca del Punto Zero: *l'obiettivo principale dello studio è stato quello di individuare i possibili valori di naturalità/alterazione del territorio indagato in assenza della pressione antropica esercitata dal comparto produttivo di co-generazione oggi esistente sul territorio in esame.*

2 - Fase di installazione e preregimentazione della Rete: *ha riguardato la realizzazione di una rete di monitoraggio biologico passivo di limitate dimensioni, sviluppato in seguito alle informazioni ottenute nella fase di studio precedente (Ricerca del Punto Zero) e sulla base delle indicazioni fornite dal modello diffusionale delle ricadute sviluppato in fase preliminare. I risultati ottenuti hanno consentito di trarre le prime informazioni circa i processi evolutivi del disturbo ambientale presente.*

3 - Fase finale di gestione della rete (due sottofasi della durata di 12 mesi): *la configurazione finale della rete ha previsto l'integrazione dei biosensori passivi con l'utilizzo di biosensori attivi. La configurazione finale è stata progettata in funzione delle informazioni ottenute nelle fasi di studio precedenti ed è stata organizzata in due sottofasi integrate, della durata di 12 mesi ciascuna. La prima sottofase è stata dedicata principalmente all'integrazione della rete con il biomonitoraggio attivo e al test di tutte le essenze utilizzate, mantenendo in stato "silente" la rete di biomonitoraggio passivo. Nella seconda sottofase (anno di gestione 2008) sarà riattivata la rete di biomonitoraggio passivo, fermo restando l'operatività della rete di biomonitoraggio attiva. Si giungerà così alla gestione completa e finale della rete di biomonitoraggio installata nel territorio di Rosignano Solvay.*

Il presente documento fornisce i risultati ottenuti nella prima sottofase della gestione finale della rete di biomonitoraggio.

1 - INTRODUZIONE

L'alterazione ambientale determinata dalla crescente immissione in atmosfera di sostanze *xenobiotiche* e tossiche per l'uomo e altri organismi viventi, costituisce da tempo una delle problematiche più complesse nel campo della tutela dell'ambiente.

Le sostanze inquinanti emesse nell'atmosfera sono molteplici (diverse decine di migliaia) e ogni anno ne vengono sintetizzate di nuove dalle attività umane. I principali contaminanti, presenti ormai in quasi tutte le aree antropizzate e soggetti ai limiti fissati dalla normativa vigente, sono il monossido di carbonio (CO), gli ossidi di azoto (NO_x), gli ossidi di zolfo (SO_x), gli idrocarburi (C_xH_y), il benzene (C₆H₆), il Particolato Totale Sospeso (PTS), le particelle con diametro inferiore a 10 µm denominate (PM₁₀) e l'Ozono (O₃).

Esistono diverse metodiche per la valutazione dello stato della qualità dell'aria. Generalmente questa è effettuata mediante indagini statistiche e geostatistiche su serie di dati raccolti durante lunghi periodi di tempo dalle reti di monitoraggio strumentali. Questi sistemi di rilevamento presentano, però, dei limiti che ne sconsigliano l'utilizzo, suggerendo l'impiego di altre metodiche di indagine quali il biomonitoraggio.

Il monitoraggio strumentale presenta i seguenti limiti:

- Costi elevati di strumentazione e manutenzione;
- Impiego di tecnici specializzati per la gestione delle centraline (costi di gestione);
- Informazione territoriale ridotta a causa del basso numero di punti di rilevamento;
- Mancanza di informazione immediata delle relazioni esistenti tra la concentrazione esatta di una sostanza in atmosfera e i suoi effetti sugli organismi vegetali.

In sintesi, i limiti del monitoraggio strumentale portano a una diminuzione dei punti di campionamento a causa degli elevati costi, riducendo l'informazione del disturbo ambientale a una serie discreta di punti distribuiti sul territorio, senza alcuna informazione continua sulla distribuzione di una sostanza nello spazio.

Tutti questi motivi hanno portato ad un sempre maggior interesse per i "biomonitor", utilizzabili nell'ambito dello studio dell'inquinamento ambientale in qualsiasi realtà territoriale.

L'idea di utilizzare gli esseri viventi come *biomonitor* nasce dal fatto che essi realizzano continui scambi di sostanze con l'ambiente esterno. Gas, acqua e minerali, infatti, sono trasformati in nuovi composti che sono rimessi in circolo sotto forma di prodotti metabolici. Nella biosfera esistono, oltre a sostanze naturalmente presenti, anche composti ed elementi xenobiotici dannosi di origine antropica che, immessi nell'ambiente, possono essere assimilati dagli organismi insieme ai nutrienti. Sono sufficienti piccole variazioni delle condizioni biotiche ed abiotiche del sistema perché il delicato equilibrio esistente tra organismi e ambiente si alteri.

Da quanto fin qui detto, appare evidente come l'uso di *biomonitor* costituisca, non tanto un'alternativa al monitoraggio strumentale, quanto una tecnica di indagine capace di fornire informazioni importanti per la valutazione globale della situazione ambientale di un'area. Tale metodica consente l'individuazione di possibili "zone a rischio" e la conseguente pianificazione per la realizzazione di una rete di monitoraggio strumentale.

Il biomonitoraggio, ad oggi, è l'unico strumento che consente di raccogliere dati e tracciare i *trend* di distribuzione dei metalli considerati più rischiosi per la salute umana, con un valore di predittività che permette di ottimizzare la gestione delle reti di monitoraggio, con un risparmio in termini di risorse economiche.

Il monitoraggio biologico può essere definito come lo studio delle risposte biologiche, evidenziate dall'alterazione fisiologica degli organismi viventi, causate da stati di deviazione di origine naturale o antropica dalle costanti ambientali. Tale alterazione può essere leggibile a livello di Individuo (dendroecologia), Popolazione (bioaccumulo), Comunità (Indice di Biodiversità Lichenica –IBL- e Indice Biotico Esteso –IBE-), Ecosistema (Indice di Funzionalità Fluviale –IFF-).

Con il biomonitoraggio si sfruttano, quindi, le caratteristiche dei biosensori, organismi biologici, scelti tra quelli che manifestano le risposte più marcate agli stimoli ambientali, che permettono di conoscere la quantità, la qualità e la fonte stessa del disturbo.

I biosensori per essere tali devono essere: sensibili alle sostanze indagate, ubiquitari, stazionari e longevi. Essi sono divisi in tre tipologie:

Bioaccumulatori = organismi che hanno la capacità di trattenere e accumulare le sostanze inquinanti penetrate nei tessuti. Tali sostanze vengono, successivamente, determinate attraverso l'analisi, in laboratorio, dei tessuti stessi (es. *Lolium italicum*, *Quercus sp.*, *Flavoparmelia caperata* ecc.).

Nel caso di bioaccumulatori vegetali tutti i tessuti dell'organismo possono essere interessati all'assorbimento delle sostanze inquinanti. Nelle piante superiori risultano coinvolte soprattutto le foglie e la corteccia, per i bioaccumulatori animali vengono analizzati i tessuti e i prodotti dell'organismo stesso.

Bioindicatori = organismi che hanno la capacità di manifestare la presenza di un inquinante attraverso modificazioni morfologico strutturali (macchie fogliari, deperimento, necrosi, etc.) che vengono osservate su scala macroscopica e microscopica (*Trifolium repens*, *Nicotiana tabacum*, *Ipomea rubro-cerulea*, ecc.).

Indicatori di presenza = specie la cui variazione della distribuzione geografica può essere correlata alla concentrazione di inquinanti (*Usnea barbata*, *Usnea* spp.).

Il monitoraggio biologico può fare affidamento su due metodiche di indagine:

il **Biomonitoraggio Passivo** e il **Biomonitoraggio Attivo**:

- **Biomonitoraggio passivo**, si effettua tramite l'osservazione e l'analisi di individui, appartenenti alla flora autoctona spontanea, presenti e distribuiti omogeneamente nel territorio da analizzare, che manifestano un buono stato fisiologico (assenza di patologie o lesioni). Lo studio si basa sul principio che gli organismi biologici vengono raccolti *in situ* e rispecchiano la realtà ambientale in cui si trovano, con il limite di non poter valutare i possibili adattamenti che tali organismi, in continua evoluzione, possono aver sviluppato nel tempo.

- **Biomonitoraggio attivo** viene effettuato attraverso l'introduzione nel territorio oggetto di studio di specie "indicatrici", che manifestano una risposta "nota" in relazione alla presenza di "determinate" sostanze inquinanti in atmosfera. Tali organismi vengono introdotti nell'ambiente, esposti per periodi limitati (cicli espositivi standard regolati da una normativa comunitaria -VDI-), e, successivamente, campionati e utilizzati per le analisi di laboratorio previste. I biosensori attivi sono rappresentati soprattutto da specie erbacee, licheniche, da muschi, anche se non mancano casi di utilizzo di alcune specie entomologiche.

I biosensori vegetali attivi, in uso nei sistemi di Biomonitoraggio, sono prodotti e coltivati, partendo da varietà selezionate, secondo precise norme e in condizioni controllate. Per la Rete di Biomonitoraggio proposta si tratta delle Norme VDI dell'Associazione Tedesca

degli Ingegneri, secondo le quali, per ogni specie, vengono eseguiti un particolare tipo di semina, di germinazione e di accrescimento, con particolare attenzione soprattutto al terreno, alla luce, all'acqua e ai nutrienti fondamentali.

Le caratteristiche che rendono di estrema utilità l'applicazione dei biosensori attivi sono la *mobilità*, la *selettività* e il *basso costo*.

Per mobilità si intende la possibilità di posizionare i biosensori nello spazio e nel tempo a seconda del lavoro e dei risultati che si vogliono raggiungere. La selettività è intesa come possibilità di controllo di una determinata sostanza inquinante, attraverso la scelta dello specifico tipo di biosensore individuato tra la vasta gamma a disposizione. I biosensori attivi permettono, dunque, di risalire alle diverse sostanze presenti, evidenziando, nello spazio e nel tempo, la reale situazione di alterazione ambientale.

Un altro grande vantaggio dei biosensori attivi è quello di assumere un comportamento noto e misurabile in presenza di inquinanti noti, restituendo risposte attendibili, anche nell'eventualità che si presentino condizioni ambientali e situazioni anomale. Quanto descritto consente di ridurre al minimo margine di errore legato a fenomeni di alterazione provocati da fattori naturali quali luce, temperatura, umidità, e da fattori locali come insediamenti urbani, industriali ed agricoli intensivi ecc.

Infine, l'impiego del monitoraggio attivo è l'unico modo sperimentale per ottenere informazioni circa la contaminazione terrigena del campione. Infatti, questa viene calcolata grazie alle caratteristiche del monitoraggio attivo, che prevede l'impiego di biosensori attivi prodotti su terreni di crescita standardizzati e in condizioni di crescita sterili (ambiente controllato). I terreni standardizzati sono dei substrati di cui sono note le concentrazioni chimiche degli elementi e queste vengono mantenute costanti per l'intera crescita del campione. Da ciò si evince che tutto ciò che viene accumulato dai campioni vegetali, durante la loro esposizione in atmosfera, è unicamente legato alle concentrazioni xenobiotiche degli elementi in ambiente sub-aereo.



Figura 1-Gabbiotto per l'alloggiamento dei biosensori vegetali attivi (a sinistra con struttura in legno, a destra con struttura in ferro)



Figura 2-Dettaglio del vaso a riserva d'acqua "Flipper" capacità 120 Lt. e biosensori vegetali posizionati negli alloggiamenti predisposti.

2 - LE RETI DI BIOMONITORAGGIO ESISTENTI

2.1 - Cenni sulla rete di monitoraggio impiegata per la Ricerca del “Punto Zero”

In questa prima fase dello studio di Biomonitoraggio delle ricadute saline derivanti dal drift delle torri evaporative nel territorio di Rosignano Solvay è stata utilizzata unicamente la metodica basata sul monitoraggio passivo, impiegando però, tecniche realizzate sul bioaccumulo a diversi livelli strutturali e utilizzando essenze vegetali appartenenti a categorie diverse.

Nella fattispecie sono state impiegate le seguenti metodiche:

- **Bioaccumulo:** biosensore arboreo passivo utilizzato *Quercus spp.* in 4 stazioni di campionamento passivo, sono state utilizzate unicamente querce caducifoglie;
- **Bioaccumulo dendrologico:** biosensore arboreo *Pupolus spp.* in 4 stazioni di campionamento passivo;
- **Accumulo:** Terreno superficiale in 4 stazioni di campionamento.

La distribuzione delle stazioni sul territorio è stata fatta in riferimento alla maglia di campionamento dell'indagine sulla Biodiversità Lichenica (BL), basata su una selezione oggettiva campione, documentata, riproducibile e coerente con gli scopi dell'indagine.

La distribuzione spaziale del campione e le sue dimensioni hanno tenuto conto delle esigenze connesse alla mappatura e alla variabilità dei dati, considerando sia quella all'interno di una stessa unità di campionamento, sia quella tra unità di campionamento diverse. Entrambe queste informazioni sono state desunte da vari studi condotti a livello regionale e provinciale in Italia.

Il sistema di campionamento proposto è stato, inoltre, concepito in modo tale da consentire, con la semplice variazione della densità di campionamento, l'integrazione nella rete nazionale di reti di biomonitoraggio a diverse scale territoriali, da sub-comunale a regionale.

La rete di rilevamento si basa su un insieme di Unità di Campionamento Primarie (UCP) e di Unità di Campionamento Secondarie (UCS). Queste sono porzioni di territorio con superficie e forma definite all'interno delle quali, seguendo procedure standard, vanno individuati gli alberi per il rilevamento della Biodiversità Lichenica. Esse hanno lo scopo di assicurare l'uniformità e l'omogeneità della distribuzione del campione.

La forma delle UCP è quadrata (1km x 1km). La rete di biomonitoraggio è costituita da un sottoinsieme di UCP di 1x1 km, distanziate fra loro di 18 km.

Come già accennato, per la prima fase dello studio (Ricerca del Punto Zero - anno 2006) sono state individuate e installate 4 stazioni o Unità di Campionamento Principale (UCP), distribuite sul territorio con una maglia di dimensioni 3x3 Km, sottomaglia del reticolo nazionale ANPA 18x18 che per la regione Toscana prevede 65 UCP. Le stazioni risultano distribuite in un'area di circa 100 km² e sono ubicate all'interno di un raggio compreso tra 6 e 7 Km dalla Centrale. La rete è stata progettata per una estensione pari a circa 10 Km in direzione Sud-Nord, a circa 8 Km in direzione Est-Ovest, e si estende lungo la linea costiera compresa tra gli abitati di Vada e Chioma.

La rete è risultata così disposta perché progettata sulla base delle indicazioni ottenute dall'applicazione del modello diffusionale delle ricadute atmosferiche prodotto in fase preliminare.

Nella fattispecie, per decidere la collocazione della rete di monitoraggio, scegliere la coordinate di partenza e, quindi, il posizionamento delle Stazioni di Biomonitoraggio, è stata effettuata:

- l'individuazione delle zone di maggiore impatto attraverso lo studio dei principali fattori che legano la distribuzione delle emissioni nell'atmosfera al territorio circostante il comparto industriale di Rosignano Solvay. Per ottenere questa informazione è stato redatto un modello di diffusione degli inquinanti, formulato mediante apposito software (WINDIMULA 2 -PROFESSIONAL TOOL- sviluppato dall'ENEA), dal modello sono state prodotte le mappe predittive di distribuzione delle concentrazioni degli ioni salini al suolo;
- lo studio della morfologia del territorio attraverso le caratteristiche fisico-geografiche relative ai profili altimetrici e ai rapporti tra pianura, regione collinare e zona montuosa. A tale scopo, mediante tecnologie GIS, sono stati elaborati alcuni modelli digitali del terreno (DTM Digital Terrain Model) per la modellizzazione dello stesso.

- Sono stati analizzati gli aspetti relativi all'ecomosaico presente riguardo la sua composizione, i rapporti tra i vari ecotopi che lo costituiscono e l'andamento del gradiente ambientale lungo le sezioni più significative.
- È stato effettuato un attento esame climatologico, con particolare riferimento ai venti prevalenti e al loro andamento durante le 24 ore e nel corso delle stagioni e dell'intero anno solare.

Per sviluppare l'esame climatologico è stato fatto riferimento alla Stazione meteorologica ROSIGNANO SOLVAY:

- Longitudine 10° 26' 57" E
- Latitudine 43° 22' 57" N
- Altitudine 5 m.s.l.m.
- Località STABILIMENTO ROSIGNANO SOLVAY
- Distanza dalla Centrale: 0.7 km
- Azimuth: 67.5° Nord
- Per un periodo di osservazione di un anno relativo a tutto il 2005
- Dati orari pari a 8761 osservazioni
- Le percentuali di accadimento delle altezze di inversione sono state integrate con le informazioni ottenute dalla Stazione meteorologica a.m. (158) - Pisa San Giusto - lat. 43° 40' long. 10° 23' altitudine 1 m. Relative a un periodo di osservazione dal 1/1951 AL 12/1991

2.2 - Cenni sulla rete di monitoraggio impiegata per la fase di installazione e preregimentazione della rete

In questa seconda fase dello studio di Biomonitoraggio delle ricadute saline derivanti dal drift delle torri evaporative nel territorio di Rosignano Solvay, sono state impiegate metodiche basate sia sul monitoraggio passivo che sul monitoraggio attivo. Sono stati impiegati biosensori arborei, erbacei e lichenici.

I biosensori Arborei e i biosensori lichenici sono stati utilizzati nelle tecniche di biomonitoraggio passivo, mentre, per il biomonitoraggio attivo, è stato impiegato unicamente un biosensore erbaceo.

Come previsto dalla Specifica Tecnica iniziale e dalle sue successive evoluzioni e riadattamenti, le metodiche impiegate e i biosensori utilizzati in questo secondo ciclo di indagine di Gestione della Rete, sono stati:

- **Bioaccumulo:** biosensore arboreo passivo utilizzato *Quercus* spp. in 6 stazioni di campionamento passive, sono state utilizzate unicamente querce caducifoglie;
- **Bioaccumulo:** biosensore lichenico passivo utilizzato *Flavoparmelia caperata* (ex *Parmelia caperata* ridenominata) in 6 stazioni di campionamento passive;
- **Bioaccumulo:** biosensore erbaceo attivo utilizzato *Lolium italicum* in una stazione di campionamento attiva;
- **Accumulo:** Terreno superficiale in 6 stazioni di campionamento corrispondenti alle stazioni di campionamento biologico passive.

Per la seconda fase dello studio di biomonitoraggio le stazioni di campionamento sono state portate da un numero di quattro a un numero di sei. Inoltre, è stata impiegata una stazione per il monitoraggio attivo.

Al fine di ottenere informazioni su un'area di maggiori dimensioni, il passo della rete è stato aumentato da 3x3 Km (usato nella fase di Ricerca del Punto Zero) a 6x6 Km.

Per mantenere una certa conformità delle reti così da rendere confrontabili i risultati ottenuti nelle diverse fasi, la distribuzione delle stazioni sul territorio è stata fatta in riferimento alla maglia di campionamento dell'indagine sulla Biodiversità Lichenica (BL), basata su una selezione del oggettiva campione, documentata, riproducibile e coerente con gli scopi dell'indagine.

Come già descritto, per la seconda fase dello studio (Installazione e preregimentazione della rete - Anno 2006) sono state individuate e installate 6 stazioni o Unità di Campionamento Principale (UCP), distribuite sul territorio con una maglia di dimensioni 6x6 Km, sottomaglia del reticolo nazionale ANPA 18x18 che per la regione Toscana prevede 65 UCP. Le stazioni risultano distribuite in un'area di circa 200 km² e sono ubicate all'interno di un raggio compreso tra 8 e 13 Km dalla Centrale. La rete è stata progettata per una estensione pari a circa 17 Km in direzione Sud-Nord, a circa 15 Km in direzione Est-Ovest, in fine, si estende lungo la linea costiera compresa tra i comuni di Mazzanta e Quercianella.

La rete ha subito questo perfezionamento e riadattamento, sulla base dei risultati ottenuti dall'applicazione del modello diffusionale delle ricadute atmosferiche prodotto in fase preliminare e delle informazioni ottenute nella prima fase dello studio Ricerca del "Punto Zero".

La collocazione della rete di monitoraggio, la scelta delle coordinate di partenza e quindi del posizionamento delle Stazioni di Biomonitoraggio, è stata così effettuata:

- individuazione delle zone di maggiore impatto attraverso lo studio dei principali fattori che legano la distribuzione delle emissioni nell'atmosfera al territorio circostante il comparto industriale di Rosignano Solvay. Per ottenere questa informazione è stato redatto un modello di diffusione degli inquinanti, formulato mediante apposito software (WINDIMULA 2 -PROFESSIONAL TOOL- sviluppato dall'ENEA), dal modello sono state prodotte le mappe predittive di distribuzione delle concentrazioni degli ioni salini al suolo (stessa analisi fatta per l'individuazione delle stazioni nella fase di Ricerca del Punto Zero);
- individuazione delle aree in cui sono state registrate le maggiori concentrazioni degli elementi chimici nella fase preliminare Ricerca del "Punto Zero". Dai risultati ottenuti in questa è stata elaborata una complessa e approfondita analisi spaziale, volta all'individuazione delle aree in cui sono state riscontrate le maggiori ricadute degli elementi chimici monitorati. Lo studio dendrologico, condotto nella prima fase di studio, ha, inoltre, permesso di individuare le aree dove la presenza degli inquinanti ha evidenziato un comportamento anomalo, ovvero, dove si sono registrate variazioni temporali su scala annuale difficilmente modellabili o spiegabili.

2.3 - Progettazione delle reti di biomonitoraggio 2006



Figura 3 - Distribuzione delle stazioni di campionamento (UCP - Unità di Campionamento Principale) previste dal Manuale ANPA 2001 per la Toscana



Figura 4 - Distribuzione delle 4 stazioni di campionamento del passo 3x3 Km utilizzate per la prima fase dello studio "Ricerca del Punto Zero", in cui sono stati prelevati campioni vegetali appartenenti a piante superiori, carote dendrologiche e terreno superficiale

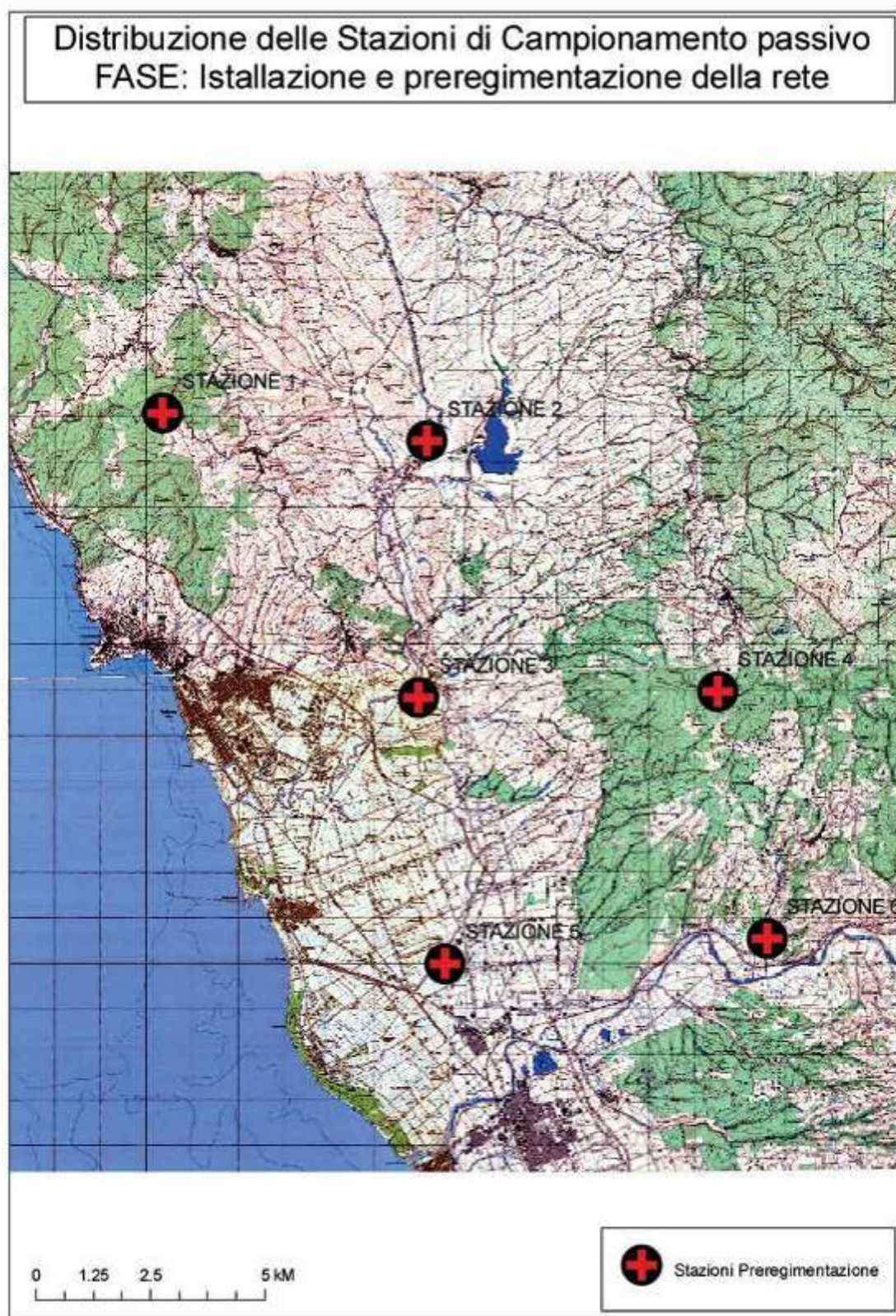


Figura 5 - Distribuzione delle 6 stazioni di campionamento del passo 6x6 Km utilizzate per la seconda fase dello studio “Installazione e preregimentazione della rete”, in cui sono stati prelevati campioni di foglie, campioni di talli lichenici e terreno superficiale



Figura 6 - Ubicazione della Stazione di Campionamento Attiva all'interno del comparto industriale di Rosignano Solvay, in cui è stato campionato il biosensore attivo *Lolium italicum*

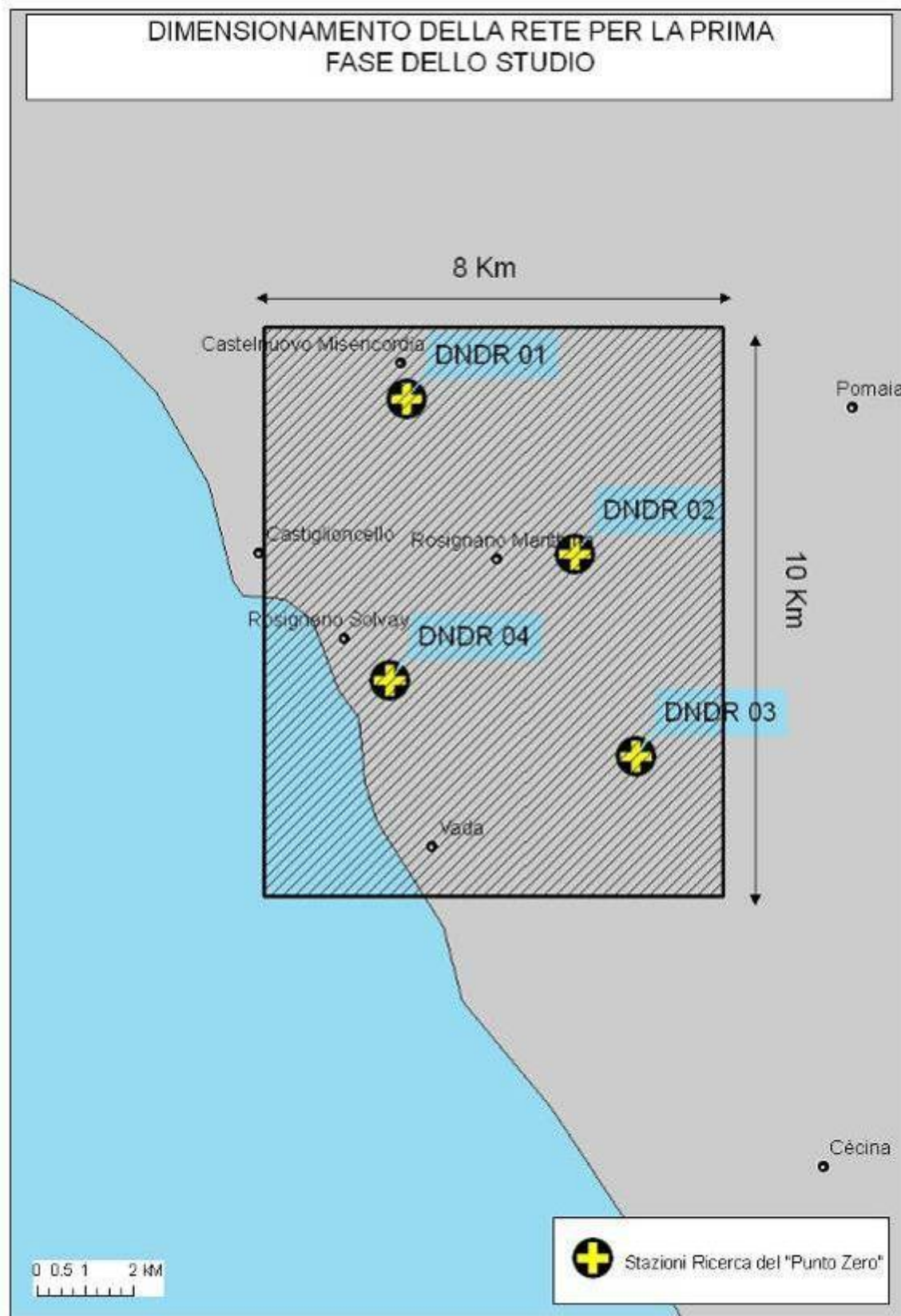


Figura 7 - Estensione della rete e area interessata dal progetto di Biomonitoraggio per la prima fase dello studio "Ricerca del Punto Zero"

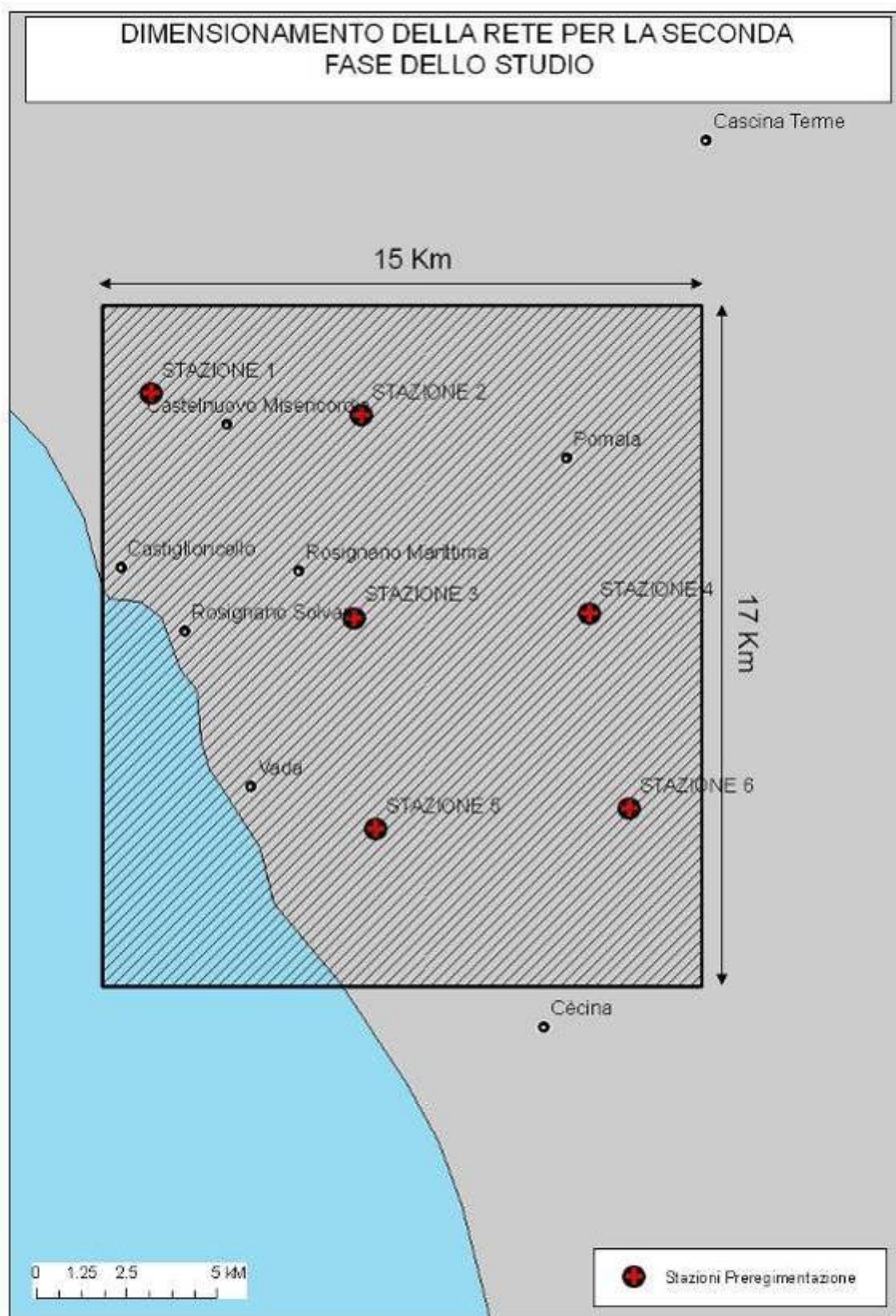


Figura 8 – Estensione della rete e area interessata dal progetto di Biomonitoraggio per la seconda fase dello studio "Installazione e prerogimentazione della Rete"

3.0 - PERFEZIONAMENTO DELLA RETE

3.1 - Obiettivi

Lo sviluppo della terza fase “Gestione Finale della Rete di Biomonitoraggio” e il perfezionamento della rete di Biomonitoraggio terrestre installata nel territorio circostante il comparto industriale di Rosignano Solvay si è risolto in un riadattamento e una evoluzione della rete esistente, mediante l’aumento delle stazioni di campionamento passivo¹ e l’integrazione di ulteriori tecniche di biomonitoraggio (Biomonitoraggio attivo).

Lo scopo principale è stato quello di reperire la maggiore quantità di informazioni possibile sull’effettivo disturbo ambientale presente e le relazioni che questo ha con la pressione antropica esistente sul territorio indagato.

I risultati sono stati ottenuti e verranno successivamente approfonditi, per mezzo di una più ampia e più capillare copertura del territorio da parte delle stazioni passive e attraverso l’impiego del Biomonitoraggio attivo. Il biomonitoraggio attivo ha previsto l’utilizzo di diverse essenze vegetali da impiegare quali biosensori attivi (biomonitors) da affiancare ai biosensori passivi reperiti *in loco* tipici del Biomonitoraggio passivo (bioaccumulo e dendrologia) già attuato nel primo anno di gestione.

Il perfezionamento della rete così sviluppato, grazie alla diversa natura dei biosensori impiegati e alla copertura strategica e particolareggiata del territorio, ha permesso di ottenere importanti informazioni quali:

1. Confronto e correlazione dei risultati ottenuti con il biomonitoraggio passivo (considerato la “memoria storica” delle deposizioni di metalli pesanti avvenute nell’anno di indagine), e i risultati ottenuti con il monitoraggio attivo (considerati la “memoria presente” delle deposizioni). Il monitoraggio attivo, infatti, fornisce unicamente risultati inerenti le deposizioni avvenute dal momento dell’esposizione del materiale biologico fino alla sua successiva raccolta.
2. Confronto e correlazione dei risultati ottenuti con il monitoraggio strumentale e con il biomonitoraggio attivo. L’ubicazione di alcune stazioni attive nei pressi di stazioni della rete strumentale ha permesso di ottenere informazioni preliminari riguardo alla possibile correlazione spaziale esistente tra le diverse metodiche di indagine.

¹ Per la seconda sottofase (12 mesi) della terza fase di gestione della rete di biomonitoraggio

3. Conoscenza delle concentrazioni di metalli pesanti dovute al diretto assorbimento dal suolo. Con il monitoraggio attivo è stato possibile discriminare la componente terrigena delle concentrazioni degli elementi in traccia registrate nei singoli campioni. La contaminazione terrigena del campione viene stabilita grazie ai biosensori attivi utilizzati, prodotti su terreni di crescita standardizzati. I terreni standardizzati sono dei substrati di cui si conoscono le concentrazioni chimiche degli elementi e queste vengono mantenute costanti per l'intera crescita del campione, anche durante l'esposizione all'aria ambiente. Da ciò si evince che tutto quello che viene accumulato dai campioni vegetali durante la loro esposizione in atmosfera è unicamente legato alle concentrazioni degli elementi in ambiente aereo.
4. Conoscenza del disturbo ambientale presente e delle sue possibili evoluzioni durante l'anno. Esponendo i biosensori vegetali per periodi ben definiti (15 giorni) e con *step* temporali costanti, è stato possibile individuare l'esistenza di una variazione stagionale delle concentrazioni degli elementi chimici e le relazioni con la diversa produttività del comparto industriale in generale e, ancora, la dipendenza di queste variazioni da fenomeni naturali regolari o periodici.
5. Ulteriori risultati possono ancora essere ottenuti dall'integrazione delle diverse tecniche utilizzate, in considerazione del fatto che il monitoraggio passivo può essere definito come una "fotografia istantanea" del disturbo esistente, mentre, il monitoraggio attivo è una "sequenza fotografica" di questo.
6. Possibilità di approfondire le informazioni sul cosiddetto "Punto Zero" nelle condizioni di funzionamento degli impianti esistenti, rispetto alla nuova unità a ciclo combinato che è stata costruita. L'approfondimento e l'affinamento dei valori del "Punto Zero" potrà essere fatta per tutte le sostanze indagate come i metalli pesanti (*Lolium italicum*).

Gli ambiziosi obiettivi prefissati potranno essere perseguiti unicamente grazie alla complessità dell'indagine in atto, rispettando però tutte le fasi di gestione della rete programmate e le metodiche proposte.

3.2 - Criteri per la riprogettazione della Rete di Biomonitoraggio

Come già accennato, la collocazione della rete di monitoraggio, la scelta delle coordinate di partenza e del posizionamento delle Stazioni di Biomonitoraggio passivo e attivo, è stata effettuata attraverso le seguenti attività:

- individuazione delle zone di maggiore impatto attraverso lo studio dei principali fattori che legano la distribuzione delle emissioni nell'atmosfera al territorio circostante il comparto Industriale/produttivo/energetico di Rosignano Solvay. Per ottenere questa informazione è stato redatto un modello di diffusione degli inquinanti, formulato mediante apposito software (WINDIMULA 2 -PROFESSIONAL TOOL- sviluppato dall'ENEA), dal modello sono state prodotte le mappe predittive di distribuzione delle concentrazioni al suolo dovute alle ipotetiche ricadute saline legato al drift delle torri evaporitiche;
- individuazione delle aree in cui si sono riscontrate le maggiori concentrazioni degli elementi chimici indagati, con particolare riferimento agli ioni salini tipici delle composizioni dei drift evaporotici. In sintesi, alla luce dei risultati ottenuti nelle fasi di gestione della rete precedentemente sviluppate, sono state individuate le aree che sono risultate maggiormente interessate dalla presenza delle sostanze citate; ovvero aree più "sensibili" o più a "rischio".
- studio approfondito dei *trend* spaziali di distribuzione degli elementi chimici, con particolare attenzione rivolta alla possibile modellizzazione geomatematica delle ricadute al suolo. Si è voluto indagare circa la possibile esistenza di "*plume*" di distribuzione degli elementi, prendendo in considerazione il comparto industriale di Rosignano Solvay quale possibile "unica" fonte di disturbo presente.
- studio della morfologia del territorio attraverso le caratteristiche fisico-geografiche relative ai profili altimetrici e ai rapporti tra pianura, regione collinare e zona montuosa. A tale scopo, mediante tecnologie GIS, è stato elaborato un modello digitale del terreno (DTM Digital Terrain Model) per la modellizzazione dello stesso.

- analisi degli aspetti relativi all'ecomosaico presente riguardo la sua composizione, i rapporti tra i vari biotopi che lo costituiscono e l'andamento del gradiente ambientale lungo le sezioni più significative.
- analisi delle emergenze naturalistiche e, più in generale, delle aree di particolare pregio paesaggistico e di conservazione del patrimonio naturale più prossimi al territorio oggetto di studio;
- indagine volta all'individuazione delle altitudini maggiori, evitando la localizzazione di stazioni di Biomonitoraggio in siti a quota superiore a 1000 m.

È stato effettuato un attento esame climatologico, con particolare riferimento ai venti prevalenti e al loro andamento durante le 24 ore e nel corso delle stagioni e dell'intero anno solare.

Per tale studio sono stati utilizzati i dati meteorologici registrati nella stazione meteorologica di *Pisa San Giusto* e dalla *sottostazione meteorologica di Solvay*, riorganizzati secondo lo schema "Joint Frequency Function" suggerita dall'Aeronautica Militare. Queste "funzioni" sono aggregazioni statistiche di dati meteorologici derivate da serie storiche orarie. I dati sono aggregati in tabelle che rappresentano le sei classi di stabilità atmosferica A, B, C, D, E, F+G più la classe delle Nebbie.

Ogni tabella contiene 18 righe e 6 colonne. Le colonne rappresentano l'aggregazione in base all'intensità del vento; le righe rappresentano l'aggregazione in base alla direzione di provenienza del vento. In particolare:

- le prime 16 righe rappresentano i 16 settori di provenienza del vento a partire da Nord e ruotando in senso orario (ogni settore ha un'ampiezza di 22,5°);
- la riga 17 contiene i dati variabili, dati per i quali è stato possibile stabilire un'intensità del vento ma non una direzione;
- la riga 18 contiene i dati relativi alle calme di vento, dati sotto la soglia di misura degli strumenti;
- la prima colonna contiene solo il dato relativo alle calme di vento; tutti gli altri dati della prima colonna valgono 0;

Oltre ai dati di queste tabelle Le Joint Frequency Function contengono anche i seguenti dati:

- una tabella di frequenze di accadimento delle singole classi di stabilità normalizzata;
- temperatura media dell'aria e quota di misura della stazione meteo rispetto al suolo;
- le altezze di inversione tipiche per ogni classe di stabilità;
- una tabella normalizzata a 1000 con la frequenza di accadimento di 14 altezze di inversione in quota a partire da 100 e fino a 1400 metri utilizzata SOLO con la classe delle NEBBIE;
- la velocità del vento e la deviazione standard da usare nei calcoli del modello di calma di vento.

La configurazione della Rete di Biomonitoraggio individuata è costituita da un reticolo formato da un insieme di maglie che fornisce i punti di riferimento per le Stazioni (UCP).

Il reticolo è costituito da maglie quadrate del passo di 3x3 Km. Questa configurazione della rete risulta essere un sottomultiplo della rete nazionale ANPA 2001, per cui totalmente sovrapponibile a quest'ultima.

3.3 - La rete di Biomonitoraggio passiva

Per ragioni di completezza in questo paragrafo viene descritta la rete di biomonitoraggio passiva riprogettata per il territorio in esame, anche se, per la presente sottofase, la stessa è rimasta “silente” (non operativa). La descrizione viene proposta, in quanto, i criteri per la progettazione delle reti di biomonitoraggio attivo e passivo, possono essere considerati complementari e quindi inscindibili da un punto di vista progettuale.

In linea con quanto già fatto nelle prime fasi di indagine, per la progettazione della fase finale di Gestione della Rete, si è deciso di utilizzare come modello di campionamento e di struttura della rete, un sistema analogo a quello utilizzato per l'indagine sulla Biodiversità Lichenica (BL), basato su una selezione del campione oggettiva, documentata, riproducibile e coerente con gli scopi dell'indagine.

Adottando questa filosofia per la progettazione della rete, la distribuzione spaziale del campione e le sue dimensioni tengono conto delle esigenze connesse alla mappatura e alla variabilità dei dati, considerando sia quella all'interno di una stessa unità di campionamento, sia quella tra unità di campionamento diverse.

Entrambe queste informazioni sono state desunte da vari studi condotti a livello regionale e provinciale in Italia. Il sistema di campionamento proposto è in grado di consentire, con la semplice variazione della densità di campionamento, l'integrazione in una rete nazionale di reti di biomonitoraggio a diverse scale territoriali, da sub-comunale a regionale.

La rete di rilevamento si basa su un insieme di Unità di Campionamento Primarie (UCP) e di Unità di Campionamento Secondarie (UCS). Queste sono porzioni di territorio con superficie e forma definite all'interno delle quali, seguendo procedure standard, vanno individuati gli alberi per il prelievo del materiale vegetale, sia questo di origine lichenica o arborea. Esse hanno lo scopo di assicurare l'uniformità e l'omogeneità della distribuzione del campione.

Sono previste 20 stazioni di campionamento (19+1), del passo variabile, 3x3 Km nelle aree più prossime al comparto industriale e 6x6 Km man mano che ci si allontana dal comparto produttivo in questione (vedi oltre). La loro distribuzione è stata studiata in modo da ricoprire nella maniera più uniforme possibile il territorio oggetto di studio e scegliendo una disposizione fissa a maglia quadrata delle stazioni. Le 20 stazioni di campionamento sono comprese in un reticolo interno a 2 delle 64 stazioni di campionamento previste per

la Regione Toscana dalla rete nazionale ANPA 2001. Partendo dalle coordinate assolute di una di queste due stazioni della rete nazionale (quella più a sud e quella più a est ricadente nel territorio in esame) è stata sviluppata la rete di biomonitoraggio locale.

In tabella 1 sono riassunte le coordinate delle stazioni di campionamento ANPA.

Tabella 1 Elenco delle coordinate delle stazioni di campionamento corrispondenti alla rete nazionale ANPA 2001 e sovrapponibili alla rete locale (proiezione UTM 32N, Datum WGS/84)

ID Stazione	Est	Nord
TSC 001 S-E	624000	4800000
TSC 002 N-E	624000	4818000

ID Stazione	STAZIONE	Est	Nord
BNC/CTR	Bianco controllo	624000	4818000
PSS-01	Stazione passiva N°1	615000	4812000
PSS-02	Stazione passiva N°2	621000	4812000
PSS-03	Stazione passiva N°3	627000	4812000
PSS-04	Stazione passiva N°4	615000	4809000
PSS-05	Stazione passiva N°5	618000	4809000
PSS-06	Stazione passiva N°6	621000	4809000
PSS-07	Stazione passiva N°7	624000	4809000
PSS-08	Stazione passiva N°8	615737	4806000
PSS-09	Stazione passiva N°9	618000	4806000
PSS-10	Stazione passiva N°10	621000	4806000
PSS-11	Stazione passiva N°11	624000	4806000
PSS-12	Stazione passiva N°12	627000	4806000
PSS-13	Stazione passiva N°13	618000	4803000
PSS-14	Stazione passiva N°14	621000	4803000
PSS-15	Stazione passiva N°15	624000	4803000
PSS-16	Stazione passiva N°16	627000	4803000
PSS-17	Stazione passiva N°17	621000	4800000
PSS-18	Stazione passiva N°18	624000	4800000
PSS-19	Stazione passiva N°19	624000	4797000

Tabella 2 Elenco delle coordinate di tutte le UCS di campionamento (proiezione UTM 32N, Datum WGS/84)

L'area interessata dalla Rete di Monitoraggio Biologico passiva, ricopre una porzione di territorio pari a circa 200 Km² alle spalle del comparto industriale di Rosignano Solvay.

La rete è stata progettata per una estensione pari a circa 17 Km in direzione Sud-Nord, a circa 18 Km in direzione Ovest-Est, e si estende per circa 25 Km lungo la linea costiera che dall'abitato a sud di Vada arriva alla località di Quercianella (vedi fig. 9).

Per realizzare la Rete di Biomonitoraggio a passo variabile, è stata seguita una metodica di analisi spaziale che prevede la realizzazione di aree di rispetto "Buffer", capace di identificare tutte le aree che ricadono a una certa distanza da una fonte puntiforme di inquinamento (vedi fig. 10).

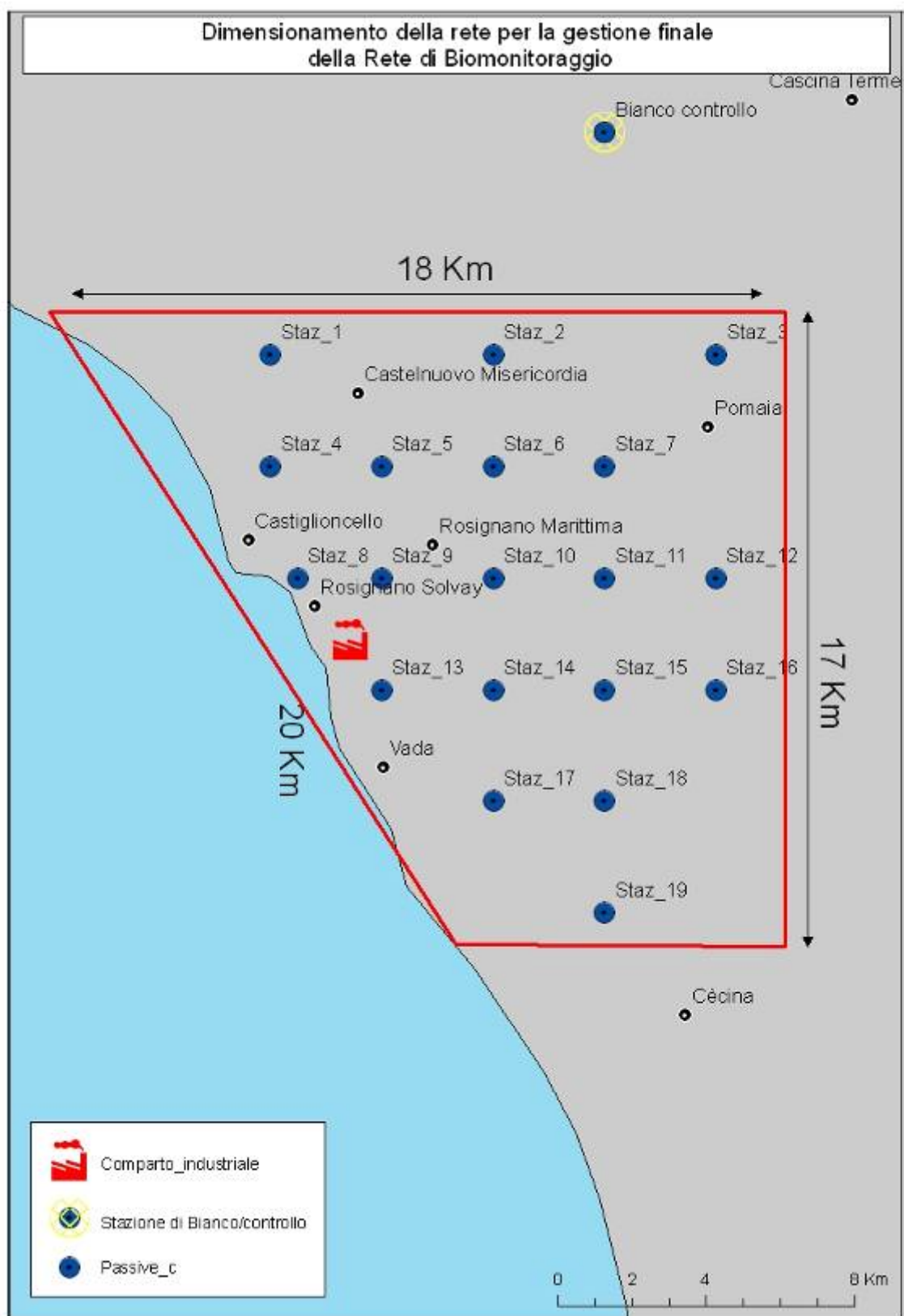


Figura 9 Dimensionamento della rete di biomonitoraggio passiva progettata per la fase di gestione finale della rete. Terza fase di gestione seconda sottofase di indagine.

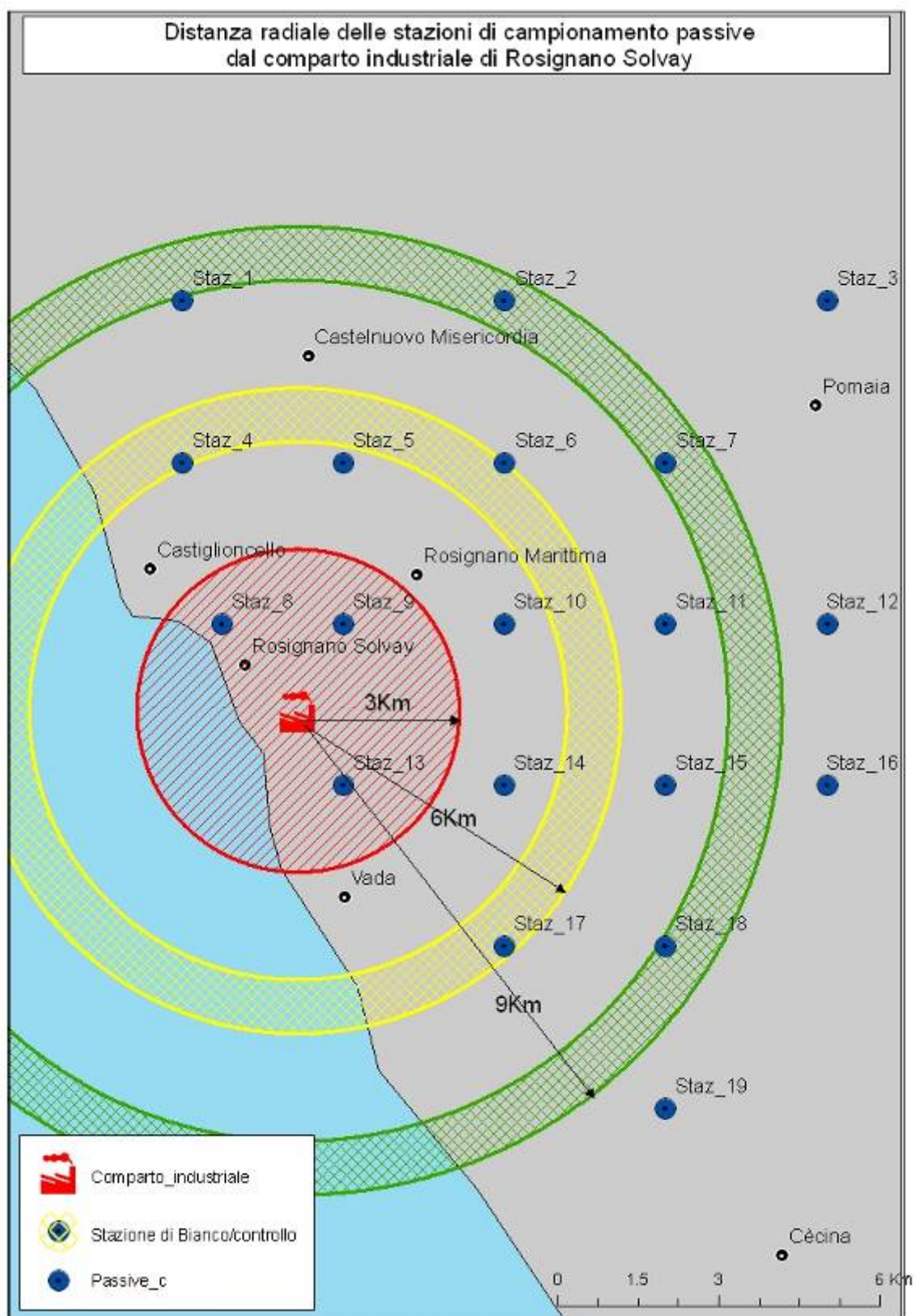


Figura 10 Area di “buffer” o di rispetto creata nei dintorni del comparto industriale di Rosignano Solvay, per la stima della distanza delle stazioni passive

3.3.1 - Scelta delle classi dei Biosensori passivi

La conformità di ciascuna Stazione di monitoraggio dipenderà dalla possibilità di reperire gli organismi vegetali idonei all'applicabilità delle metodologie previste. Sulla base delle indagini già sviluppate nei periodi di gestione precedenti (anno 2006) è stata definita, per ogni singola Stazione, una combinazione vegetale ottimale.

Per ogni singola stazione di campionamento passivo è prevista una composizione vegetale costituita dai seguenti biosensori:

- organismo bioaccumulatore passivo arboreo (*Quercus* spp.)
- organismo bioaccumulatore passivo lichenico (*Flavoparmelia caperata*);
- per ogni stazione è previsto il campionamento del terreno superficiale.

Alcune stazioni potrebbero discostarsi alla composizione ottimale suddetta, per la non omogeneità delle condizioni operative e la diversa composizione floristica del sito in cui si devono applicare le metodiche di monitoraggio previste.

3.3.2 - Determinazione del numero dei Biosensori per Stazione

Il criterio adottato per determinare il numero dei biosensori da prelevare all'interno di ogni punto di misura (stazione di campionamento), deriva da considerazioni statistiche legate ai metodi di biomonitoraggio scelti.

Seguendo i metodi preposti e facendo riferimento alle linee guida previste per il campionamento dei biosensori arborei (Normativa VDI 3792) e per il campionamento dei talli lichenici (Linee guida Bargagli/Nimis 1999), sono stati determinati i valori numerici, statisticamente validi, che saranno applicati.

La configurazione finale di ogni stazione prevede:

- l'individuazione di 6 individui arborei (*Quercus spp*), 3 da utilizzare per il prelievo delle foglie secondo quanto previsto dalla metodica in questione e 3 da utilizzare come individui di riserva "forofiti silenti". Questi sono da etichettare e utilizzare in

caso di risultati anomali ottenuti con i forofiti primari, o in caso di danneggiamento (incendi, abbattimenti, ecc.) dei forofiti già campionati e non riutilizzabili in campagne di studio successive.

- l'individuazione di un numero di forofiti pari a 3, sui quali prelevare un minimo di 6 talli lichenici appartenente alla specie *Flavoparmelia caperata*. È previsto anche per questa metodica, l'individuazione di 3 forofiti di riserva.
- l'individuazione di tre aree esterne alla chioma degli alberi campionati, dove potere effettuare il prelievo del terreno mediante carotatore opportuno.

Scegliere un numero di individui pari a tre, significa eliminare l'errore statistico che si può commettere nella fase di campionamento e nelle successive analisi di laboratorio.

3.4 - Il biomonitoraggio attivo

Il biomonitoraggio attivo è una metodica che si sviluppa mediante l'introduzione nel territorio oggetto di studio di specie "indicatrici", che presentano una risposta "nota" in relazione alla presenza di "determinate" sostanze inquinanti. Tali organismi vengono introdotti nell'ambiente ed esposti per periodi limitati (standard) e successivamente vengono utilizzati per le analisi di laboratorio previste.

I biosensori attivi sono rappresentati soprattutto da specie erbacee, licheniche e da muschi, anche se non mancano casi di utilizzo di alcune specie di insetti.

I biosensori attivi vegetali in uso nei sistemi di Biomonitoraggio sono prodotti e coltivati (partendo da varietà selezionate) secondo precise norme e in condizioni controllate. Per la Rete di Biomonitoraggio in questione si tratta delle Normative VDI (Associazione Tedesca degli Ingegneri) e delle linee guida proposte da Cenci *et al.* annoverate tra le metodiche di biomonitoraggio della qualità dell'aria, ANPA 1998 (Atti del Workshop 26-27/11/1998).

Le caratteristiche che rendono di estrema utilità l'applicazione dei biosensori attivi sono la mobilità, la selettività e il basso costo. Per mobilità si intende la possibilità di posizionare i biosensori nello spazio e nel tempo a seconda delle necessità del lavoro e delle risposte che dei risultati che si vogliono raggiungere. La selettività è intesa come possibilità di controllo di una determinata sostanza inquinante, attraverso la preferenza dello specifico tipo di biosensore scelto tra la vasta gamma esistente. I biosensori attivi permettono,

dunque, di risalire alle diverse sostanze presenti, e di evidenziare, nello spazio e nel tempo, la reale situazione di inquinamento ambientale.

Un altro grande vantaggio dei biosensori attivi è quello di assumere un comportamento noto e misurabile in presenza di inquinanti noti, restituendo risposte attendibili, anche nell'eventualità che si presentino condizioni ambientali e situazioni anomale. Quanto descritto consente di ridurre al minimo margine di errore legato a fenomeni di alterazione di dati provocati da fattori ambientali quali luce, temperatura, umidità e/o da fattori locali come insediamenti urbani, industriali e agricoli.

3.4.1 - La rete di Biomonitoraggio attiva

Una rete di Biomonitoraggio attivo è sovente progettata come sottorete di una rete di maggiori dimensioni per il Biomonitoraggio passivo. Questo permette di utilizzare un numero di stazioni minore rispetto alle stazioni utilizzate nel biomonitoraggio passivo, garantendo, però, la confrontabilità e la parametrabilità dei risultati ottenuti delle due tecniche di indagine. Così facendo si garantisce un'adeguata copertura del territorio indagato, focalizzando maggiormente l'interesse verso le aree considerate più a "rischio", più vulnerabili o più sensibili, nei confronti di una più sostanze monitorate.

Per gli anni di gestione 2007-2008 della rete di Biomonitoraggio installata nel territorio circostante il comparto industriale di Rosignano Solvay, si è deciso di utilizzare una sottorete composta da 12 stazioni di campionamento attive, distribuite *ad hoc* sul territorio indagato.

La scelta di utilizzare dodici stazioni di campionamento attive è stata dettata dalla volontà di impiegare un numero di stazioni pari a due terzi delle stazioni utilizzate per il monitoraggio passivo, che, nella fattispecie sono 20 (cfr. § 3.3).

Le 12 stazioni attive individuate, hanno la prerogativa di essere totalmente sovrapponibili a 12 delle 20 stazioni passive da installare nello stesso anno. Per non rischiare una possibile perdita di correlazione spaziale tra le due reti di monitoraggio, infatti, non è stata prevista nessuna installazione *ex novo* di stazioni di campionamento attive esterne alla rete di monitoraggio passiva.

Per la scelta del sito dove installare le 12 stazioni di campionamento attive sono stati presi in esame diversi aspetti e sono state avallate diverse ipotesi:

1. Considerare la vastità del territorio e distribuire le stazioni in modo da ottenere la maggiore copertura possibile, con il rischio però di tralasciare aree che nell'anno di gestione precedente sono risultate più a "rischio" o più sensibili.
2. Considerare il Comparto Termoelettrico quale unica fonte di disturbo presente sul territorio e addensare le stazioni in corrispondenza delle aree più prossime alla Centrale a ciclo produttivo combinato. Questo presenta il rischio di non considerare altre possibili fonti di disturbo o di non valutare il trasporto esercitato dagli agenti atmosferici, sulle sostanze monitorate anche in aree distanti dal comparto produttivo.
3. Valutare la rete di monitoraggio strumentale (se esistente) quale rete di riferimento e installare le stazioni di monitoraggio attivo in corrispondenza delle stazioni della rete strumentale. In questo modo, però, si potrebbero condurre buone indagini di analisi spaziale a scapito di una incoerenza fra la rete di monitoraggio attivo e la rete di monitoraggio passiva. Inoltre, la distribuzione *random* delle stazioni di campionamento strumentale è in disaccordo con le metodiche ANPA, che prevedono una distribuzione oggettiva delle stazioni, come fatto per le stazioni di campionamento della rete di monitoraggio passiva installate nel 2006 (Manuale ANPA 2001).
4. Considerare i risultati ottenuti dalle indagini di bioaccumulo e dendrologiche condotte nel 2006 e installare le stazioni in funzione di tali risultati, con il rischio, però, di non considerare le informazioni ottenute con il bioaccumulo lichenico o di ottenere una distribuzione delle stazioni troppo fitta in alcune zone e troppo rada in altre.
5. Considerare i risultati ottenuti dall'indagine di bioaccumulo mediante licheni e foglie di piante superiori, e, installare le stazioni in funzione di tali risultati. A scapito di non considerare però le informazioni ottenute con l'indagine dendrologica.

Dalle ipotesi fatte è emerso, che per la realtà territoriale in esame e per la peculiarità dei risultati ottenuti nell'anno di gestione precedente, non può esistere un criterio oggettivo per

la distribuzione delle stazioni di campionamento. Infatti, queste devono essere distribuite cercando di soddisfare tutte le esigenze che la metodica impone, valutando una serie di compromessi tra i diversi criteri utilizzabili.

Alla luce di quanto fin qui detto, la riprogettazione della rete, e dunque, la distribuzione delle stazioni attive è stata fatta considerando i seguenti i criteri:

- A. Valutazione e individuazione delle aree che hanno restituito nello studio del 2006 i maggiori valori di concentrazione relativi a tutti gli elementi chimici indagati (FCS);
- B. Individuazione delle stazioni in cui il calcolo del Fattore di Arricchimento ha restituito i maggiori casi di “origine antropica” degli elementi chimici monitorati;
- C. Individuazione di aree concentriche (ad ampiezza variabile) al comparto industriale di Rosignano Solvay, da identificare come aree di intersezione con le stazioni della rete di monitoraggio passivo. Sono state scelte le stazioni che intersecano le aree in questione quali stazioni per il monitoraggio attivo;
- D. Individuazione delle stazioni di campionamento passivo più prossime alle stazioni di monitoraggio strumentale e ricerca di una possibile sovrapposibilità parziale delle reti di monitoraggio;
- E. Individuazione di stazioni marginali alla rete di monitoraggio passivo, in cui, dai risultati della prima campagna si è evidenziata una bassa o nulla pressione antropica sul territorio.

I criteri sopradescritti hanno permesso di individuare e scegliere nella maniera più oggettiva possibile le dodici stazioni da utilizzare per il monitoraggio attivo. Così facendo le stazioni individuate hanno garantito la copertura delle aree in cui sono stati rilevati i valori più alti delle concentrazioni di tutti gli elementi chimici monitorati; hanno garantito la copertura delle aree in cui sono stati registrati valori dendrologici anomali. Sono state, inoltre, individuate stazioni corrispondenti a centraline di rilevamento (rete strumentale); sono state riconosciute e scelte le stazioni in cui si sono verificati i più importanti fenomeni di “origine antropica” degli elementi; sono state individuate alcune stazioni marginali della

rete, scelte per aumentare la superficie di territorio indagato e capaci di fungere da stazioni di “bianco/controllo” per i bassi fenomeni di antropizzazioni registrati.

Le stazioni così individuate hanno ricoperto un territorio pari a circa 170 Km². La maglia di campionamento così sviluppata si estende per circa 14 Km in direzione ovest-est e per circa 18 Km in direzione nord-sud. In fine la maglia di campionamento si estende per circa 20 Km lungo la linea costiera.

3.4.2 - Le Stazioni individuate

Le dodici stazioni di campionamento attivo individuate seguendo i criteri descritti nel paragrafo precedente, presentano una distribuzione sul territorio che rispecchia le diverse esigenze evidenziate.

Le stazioni risultano distribuite sul territorio nel seguente modo:

- Stazione attiva N°1: è ubicata nella porzione marginale della rete nel settore nord-occidentale della stessa, tra l'abitato di Nibbiaia/Il Poggetto e quello di Castelnuovo Misericordia. Corrisponde alla stazione passiva n°1 della rete di monitoraggio installata per la fase di preregimentazione è risulta posizionata 7 Km a nord del comparto industriale di Rosignano Solvay. È stata scelta per la corrispondenza con una stazione di campionamento passiva già utilizzata in fase di gestione precedente della rete e per i risultati ottenuti con le metodiche di bioaccumulo e dendrologiche, circa la presenza di cloro e potassio in questa area.
- Stazione attiva N°2: anche questa è ubicata nella porzione marginale della rete nel settore nord-orientale della stessa, nelle vicinanze dell'abitato di Castelnuovo Misericordia (3 Km NE). Corrisponde alla stazione passiva n°2 della rete di monitoraggio installata per la fase di preregimentazione. Risulta posizionata 8 Km a nord-est del comparto industriale di Rosignano Solvay. È stata scelta per la corrispondenza con una stazione di campionamento passiva già utilizzata in fase di gestione precedente della rete e per i risultati ottenuti con le metodiche di bioaccumulo e dendrologiche, circa la presenza di cloro e potassio in questa area.
- Stazione attiva N°3: è ubicata nella porzione centrale della rete, a nord dell'abitato di Castiglioncello. Non si riscontra nessuna corrispondenza con stazioni della rete di monitoraggio installate per la fase di preregimentazione, tuttavia, si trova molto vicino a una stazione utilizzata per la fase di ricerca del "Punto Zero". Risulta posizionata 5 Km a nord del comparto industriale di Rosignano Solvay ed è stata scelta perché ricade in un'area di "Buffer" creata attorno al comparto industriale di Rosignano Solvay (vedi fig. 14) e per le concentrazioni di potassio fatte registrare dal bioaccumulo foliare.

- Stazione attiva N°4: è ubicata nella porzione centrale della rete, a nord est dell'abitato di Rosignano Marittimo. Non corrisponde a nessuna stazione della rete di monitoraggio installata per la fase di preregimentazione, tuttavia, si trova molto vicino a una stazione utilizzata per la fase di ricerca del "Punto Zero". Risulta posizionata 5 Km a nord-est del comparto industriale di Rosignano Solvay, è stata scelta sia perché ricade in un'area di "Buffer" creata attorno al comparto industriale di Rosignano Solvay (vedi fig. 14), sia per la vicinanza all'abitato di Rosignano Marittimo, comune storicamente considerato oggetto di ricadute saline. La stazione attiva n°4 è stata inoltre scelta perché ricade in una porzione di territorio che negli anni di gestione precedenti ha fatto registrare importanti concentrazioni di alluminio, arsenico, calcio, potassio, sodio e vanadio.
- Stazione attiva N°5: è ubicata nella porzione centrale della rete, 3km ovest/sud-ovest dell'abitato di Pomaia. Non corrisponde a nessuna stazione della rete di monitoraggio installata né per la fase di preregimentazione né per la fase di ricerca del "Punto Zero". Risulta posizionata 8.5 Km a nord est del comparto industriale di Rosignano Solvay, è stata scelta perché ricade in un'area di "Buffer" creata attorno al comparto industriale di Rosignano Solvay. La sua presenza è di basilare importanza per capire i trend spaziali assunti dagli elementi chimici quali alluminio, arsenico, calcio, potassio, sodio e vanadio che si registrano a ovest di questa stazione e nella fattispecie, nella stazione n°4.
- Stazione attiva N°6: è ubicata nel cuore della rete all'interno dell'abitato di Castiglioncello. Non corrisponde a nessuna stazione della rete di monitoraggio installata per la fase di preregimentazione, risulta invece vicina a una stazione di monitoraggio passiva utilizzata per la fase di ricerca del "Punto Zero". È posizionata circa 2 Km a nord/nord-ovest del comparto industriale di Rosignano Solvay. È stata scelta perché ricade in un'area di "Buffer" (quella più prossima) creata attorno al comparto industriale di Rosignano Solvay, e perché, la sua vicinanza a questo ultimo può restituire informazioni molto importanti sia qualitative che quantitative circa le ricadute saline a breve distanza. Tale stazione ha permesso, inoltre, di ottenere ulteriori informazioni e approfondimenti circa le

- concentrazioni di calcio, magnesio e piombo, registrate in questa area nelle indagini precedenti.
- Stazione attiva N°7: è ubicata nel cuore della rete in corrispondenza dell'abitato di Rosignano Solvay. Non corrisponde a nessuna stazione della rete di monitoraggio installata per la fase di preregimentazione, risulta invece vicina a una stazione di monitoraggio passiva utilizzata per la fase di ricerca del "Punto Zero". È posizionata circa 1.5 Km a nord/nord-est del comparto industriale di Rosignano Solvay. È stata scelta perché ricade in un'area di "Buffer" (quella più prossima) creata attorno al comparto industriale di Rosignano Solvay, e perché, la sua vicinanza a questo ultimo può restituire informazioni molto importanti sia qualitative che quantitative circa le ricadute saline a breve distanza. Tale stazione ha permesso, inoltre, di ottenere ulteriori informazioni e approfondimenti circa le concentrazioni di calcio, magnesio, vanadio e piombo, registrate in questa area nelle indagini precedenti.
 - Stazione attiva N°8: è ubicata nella porzione marginale della rete, a sud ovest dell'abitato di Castellina Marittima. Corrisponde a una stazione della rete di monitoraggio installata per la fase di preregimentazione. Risulta posizionata 9 Km a est del comparto industriale di Rosignano Solvay, è stata scelta perché ricade in un'area di "Buffer" creata attorno al comparto industriale di Rosignano Solvay (vedi fig. 14) e per la corrispondenza con una stazione di campionamento passiva già utilizzata in fase di gestione precedente della rete. La stazione attiva n°8 è stata scelta in quest'area perché ricade in una porzione di territorio che negli anni di gestione precedenti ha fatto registrare importanti concentrazioni di alcuni **elementi chimici indagati**.
 - Stazione attiva N°9: è ubicata nel cuore della rete in un'area compresa tra l'abitato di Rosignano Solvay e quello di Vada. Non corrisponde a nessuna stazione della rete di monitoraggio installata per la fase di preregimentazione, risulta invece vicina a una stazione di monitoraggio passiva utilizzata per la fase di ricerca del "Punto Zero". È posizionata circa 1.5 Km a sud del comparto industriale di Rosignano Solvay. È stata scelta perché ricade in un'area di "Buffer" (quella più prossima) creata attorno al comparto industriale di Rosignano Solvay, e perché, la sua

vicinanza a questo ultimo può restituire informazioni molto importanti sia qualitative che quantitative circa le ricadute saline a breve distanza. Tale stazione ha permesso, inoltre, di ottenere ulteriori informazioni e approfondimenti circa le concentrazioni di antimonio, calcio, magnesio, piombo e vanadio, registrate in questa area nelle indagini precedenti.

- Stazione attiva N°10: è ubicata nella porzione marginale della rete, a nord dell'abitato di San Pietro in Palazzi. Corrisponde a una stazione della rete di monitoraggio installata per la fase di preregimentazione. Risulta posizionata 6 Km a sud del comparto industriale di Rosignano Solvay, è stata scelta perché ricade in un'area di "Buffer" creata attorno al comparto industriale di Rosignano Solvay (vedi fig. 14) e per la corrispondenza con una stazione di campionamento passiva già utilizzata in fase di gestione precedente della rete. La stazione attiva n°10 è stata scelta in quest'area perché ricade in una porzione di territorio che negli anni di gestione precedenti ha fatto registrare importanti concentrazioni di alcuni elementi chimici quali antimonio, arsenico, cloro, magnesio, nichel e vanadio.

- Stazione attiva N°11: è ubicata nella porzione marginale della rete, a nord-est dell'abitato di San Pietro in Palazzi. Non corrisponde a nessuna stazione della rete di monitoraggio installata né per la fase di preregimentazione né per la fase di ricerca del "Punto Zero". Risulta posizionata 7 Km a sud-est del comparto industriale di Rosignano Solvay, è stata scelta perché ricade in un'area di "Buffer" creata attorno al comparto industriale di Rosignano Solvay (vedi fig. 14). La stazione attiva n°11 è stata scelta in quest'area perché ricade in una porzione di territorio che negli anni di gestione precedenti ha fatto registrare importanti concentrazioni di alcuni elementi chimici quali antimonio, arsenico, cloro, magnesio, nichel e vanadio. La sua posizione marginale inoltre, garantisce una maggiore copertura del territorio indagato.

- Stazione attiva N°12: è ubicata in una area esterna alla rete di biomonitoraggio passiva. È stata scelta come stazioni di Bianco/Controllo ed ha lo scopo di fornire informazioni per la parametrizzazione dei risultati ottenuti, ovvero, darà la possibilità di settare dei valori di riferimento per il confronto dei risultati finali. È ubicata a circa 15 km nord-est del comparto industriale, ad est del comune di Orciano Pisano, e

ricade in corrispondenza di una stazione della rete nazionale ANPA prevista per la regione Toscana. Tale posizione assicura sia una distanza adeguata da garantire una contaminazione nulla dei campioni da parte del comparto industriale di Rosignano Solvay, sia il confronto e l'implementazione dei risultati ottenuti all'interno della rete di monitoraggio regionale o nazionale (Manuale ANPA 2001).

In tabella 3 viene riportato il quadro sinottico delle stazioni di campionamento scelte e dei criteri che hanno suggerito l'identificazione di tali stazioni quali stazioni attive per la gestione della rete 2007.

Tipologia	E	N	Stazione	Corrispondenza Stazione passiva anno 2006	Corrispondenza Stazione passiva anno 2007	Sovrapposibilità con la rete nazionale ANPA
Attiva	615000	4812000	ACT_1	Preregimentazione Stazione 1	PASS-1	NO
Attiva	621000	4812000	ACT-2	Preregimentazione Stazione 2	PASS-2	NO
Attiva	615000	4809000	ACT_3	Nessuna	PASS-4	NO
Attiva	621000	4809000	ACT_4	Nessuna	PASS-6	NO
Attiva	624000	4809000	ACT_5	Nessuna	PASS-7	NO
Attiva	615500	4806000	ACT_6	Nessuna	PASS-8	NO
Attiva	618000	4806000	ACT_7	Nessuna	PASS-9	NO
Attiva	627001	4806002	ACT_8	Nessuna	PASS-12	NO
Attiva	618000	4803000	ACT_9	Nessuna	PASS-13	NO
Attiva	621000	4800000	ACT_10	Preregimentazione Stazione5	PASS-17	NO
Attiva	624000	4800000	ACT_11	Nessuna	PASS-18	SI
Attiva	624000	4818000	ACT Bianco/controllo	Nessuna	PASS-20	SI

Tabella 3 Quadro sinottico delle stazioni di campionamento individuate quali stazioni attive e corrispondenza delle stesse con le stazioni di campionamento passive della rete di gestione 2006.

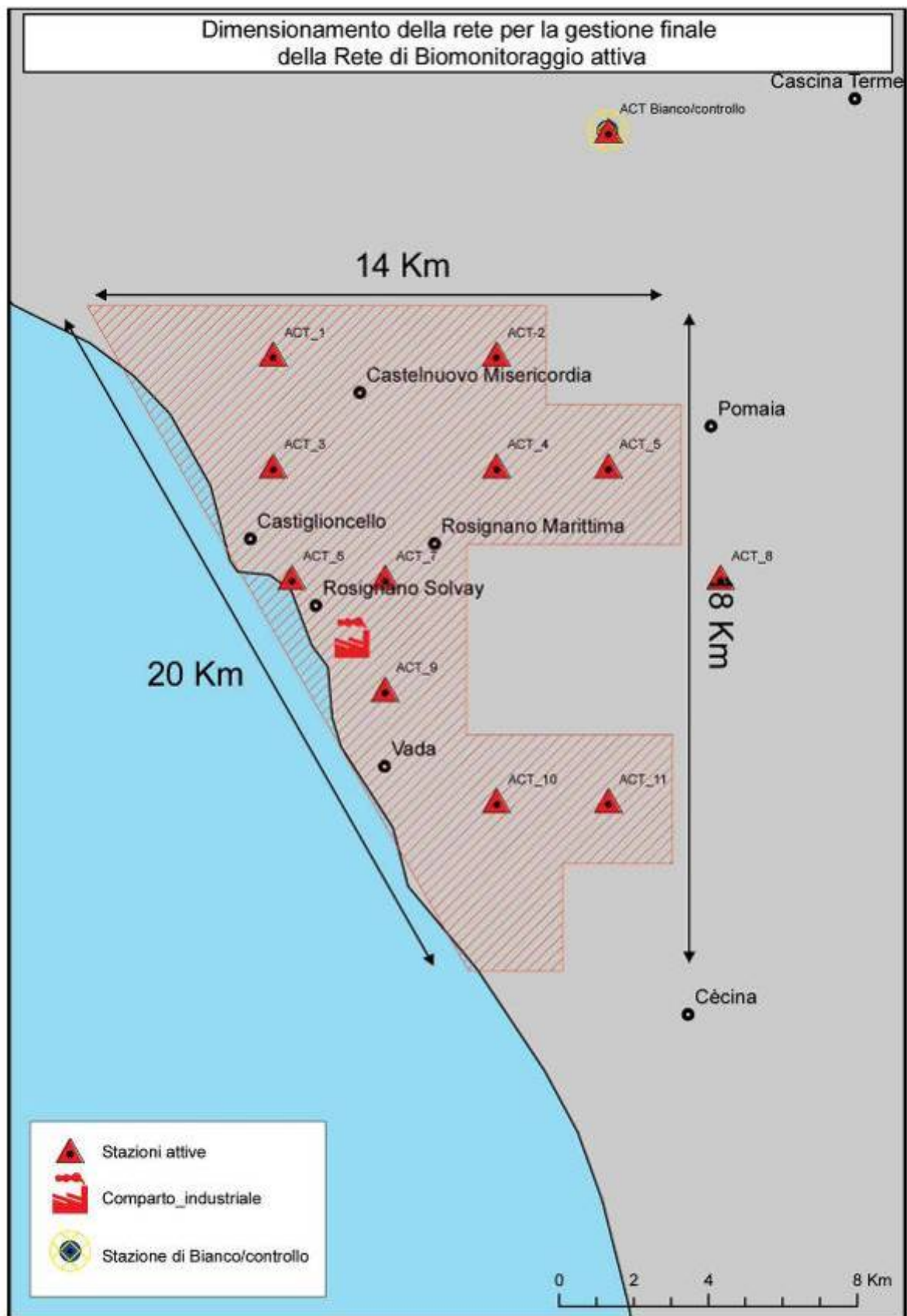


Figura 11 Dimensionamento della rete di biomonitoraggio attiva progettata per la gestione finale della rete anno 2007/2008

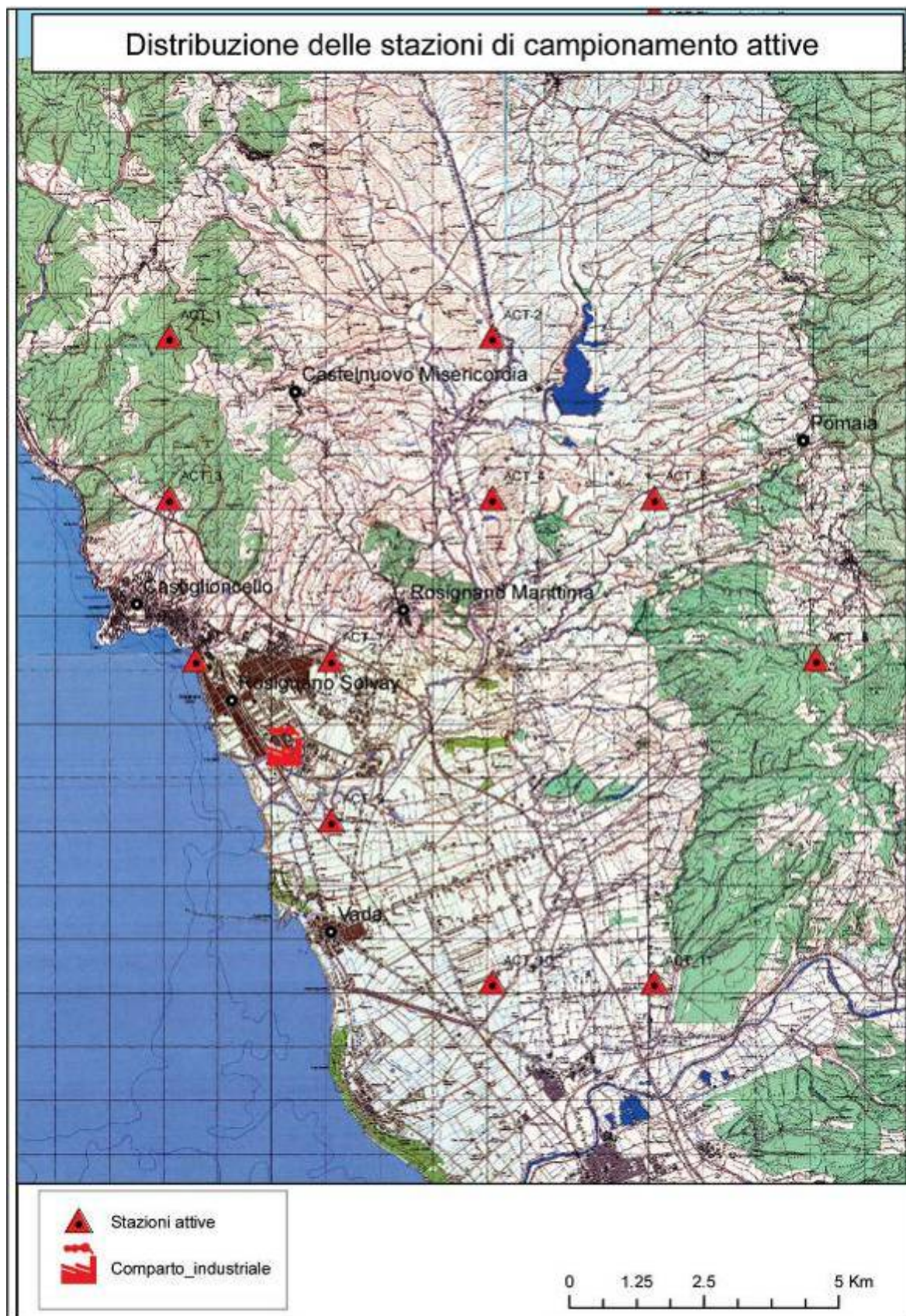


Figura 12 Dimensionamento della rete di biomonitoraggio attiva progettata per la gestione finale della rete anno 2007/2008

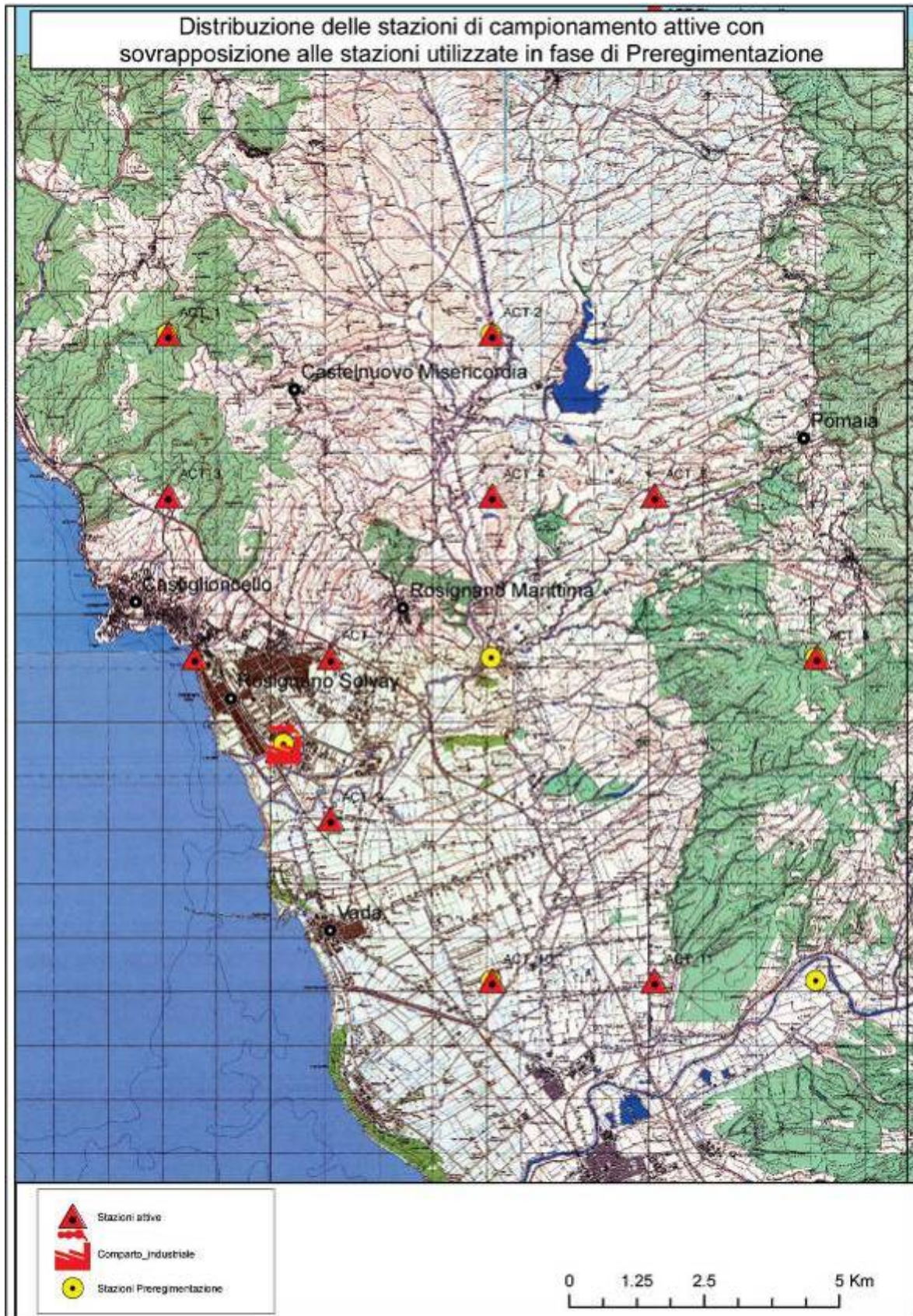


Figura 13 Sovrapposibilità della rete di biomonitoraggio attiva alle stazioni di monitoraggio utilizzate nella fase di gestione precedente

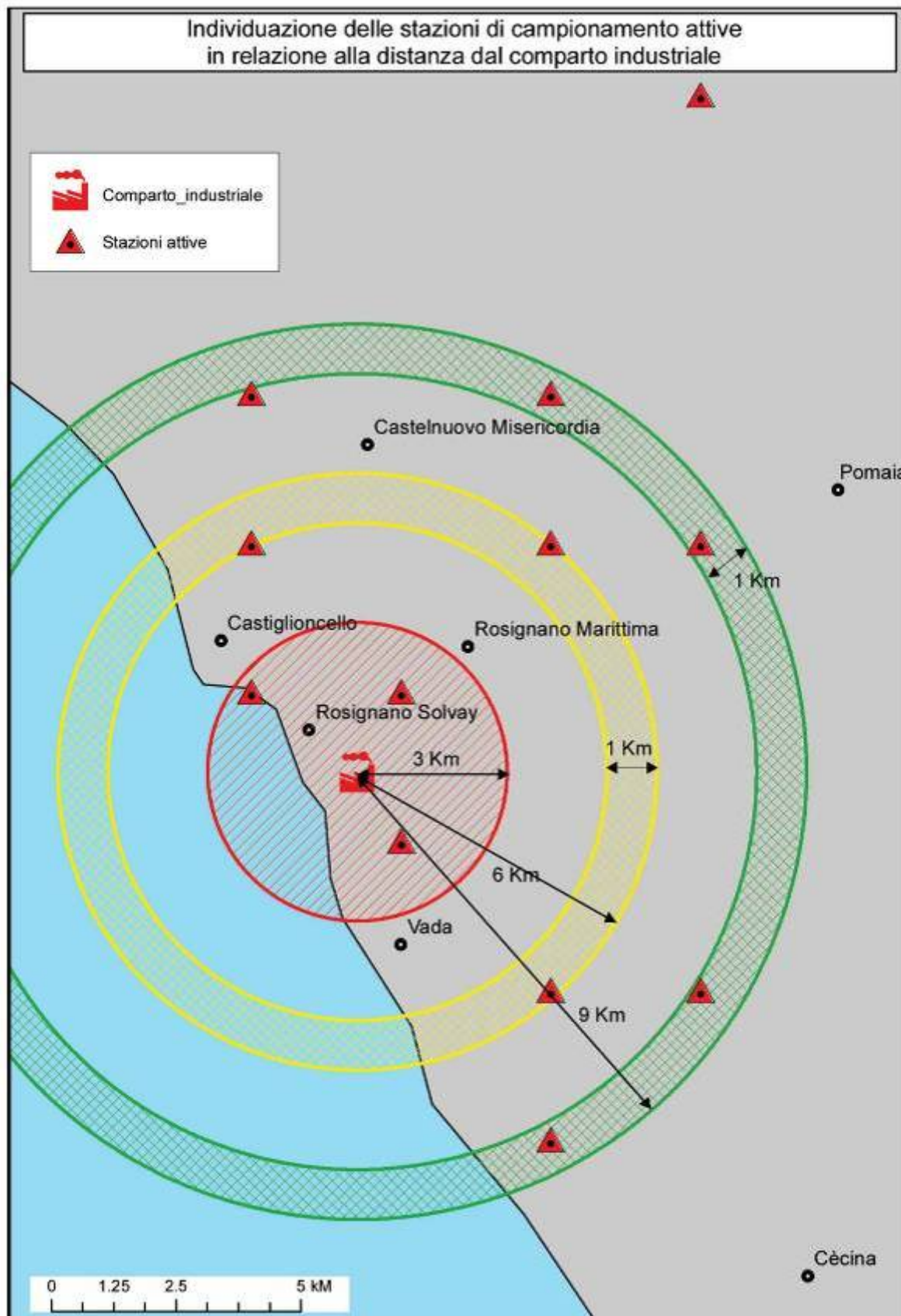


Figura 14 Area di "buffer" creata nei dintorni del comparto industriale di Rosignano Solvay, per la stima della distanza delle stazioni attive

3.5 - Composizione delle stazioni attive

La stazione progettata e impiegata per l'indagine basata sul Biomonitoraggio attivo è costituita da una parte strutturale o di sostegno (parte non monitorante e non operativa) e una parte organico/strumentale (parte operativa e monitorante).

La parte strutturale consiste in tutti quegli accessori che servono per la protezione dei campioni vegetali o strumentali esposti e in tutte quelle strutture di supporto atte ad una corretta esposizione dei campioni, in accordo con quanto suggerito dalle diverse normative di riferimento.

La parte organico/strumentale è, invece, costituita dai biosensori vegetali esposti, e, per il presente studio, anche dai sensori strumentali installati.

3.5.1 - Parte strutturale

La parte strutturale della stazione attiva è costituita da una recinzione in ferro delle dimensioni complessive al suolo di 2mx2m e alte 2m. Ogni parete della recinzione è formata da un griglia a maglia quadrata di 15.5 cm (la maglia può essere a forma quadrata o romboidale). Tre pareti rimangono fisse, mentre una è divisa in due parti fungendo da ingresso (larghezza 100 cm) per l'operatore che deve eseguire le operazioni di campionamento, sostituzione dei campioni vegetali, manutenzione ecc (vedi disegno tecnico in fig. 16). L'intera recinzione viene fissata al suolo mediante appositi sistemi di ancoraggio che affondano nel terreno per circa 50 cm con l'eventualità, in funzione del sito di installazione, di essere cementati o spostati.

All'interno di ogni recinzione viene installato un tavolo espositivo a riserva d'acqua, della capacità di 120 Lt. Il tavolo denominato "Flipper" è uno dispositivo composto da due sezioni adiacenti e allo stesso tempo separate, un *cassone di esposizione* e un *serbatoio*. Per mezzo di una serie di tubi e di galleggianti l'acqua passa dal serbatoio al cassone di esposizione quando il livello all'interno di quest'ultimo scende al disotto di un valore minimo.

Il cassone viene chiuso in modo semi ermetico da un "tappo di polistirolo" predisposto da una serie di alloggiamenti per i biosensori da esporre. Questo sistema garantisce al flipper un'autonomia di almeno 30 giorni.

In ogni flipper vengono inseriti una serie di vasi a riserva d'acqua, ovvero, dei particolari vasi fatti con un materiale (Oasis) capace di trattenere l'acqua e di rilasciarla gradualmente.

Un'ultima struttura è costituita da un'asta telescopica munita di ancoraggio al terreno e di 4 bracci uncinati per l'esposizione dei sacchetti di muschio (Moss-bags).

Per ogni stazione di campionamento attiva è prevista l'installazione di una adeguata cartellonistica informativa, volta a informare la popolazione locale sulla funzione di tale oggetto sul territorio (vedi figura 15).

La cartellonistica informativa riporta la descrizione del progetto di biomonitoraggio di riferimento, la tipologia di biomonitoraggio applicata, la località di esposizione, il nome attribuito alla stazione, il numero della stazione e le coordinate geografiche reali (UTM-fuso di riferimento) del punto in cui è ubicata la stazione.



Figura 15 Esempio della cartellonistica informativa impiegata in ciascuna stazione di campionamento istallata

Recinzione in ferro posta a protezione dei vasi a riserva d'acqua, con griglia sovrapposta a maglia diagonale s.15.5 con raddoppio di listello perimetrale sostenuta da pilastri di cm.8

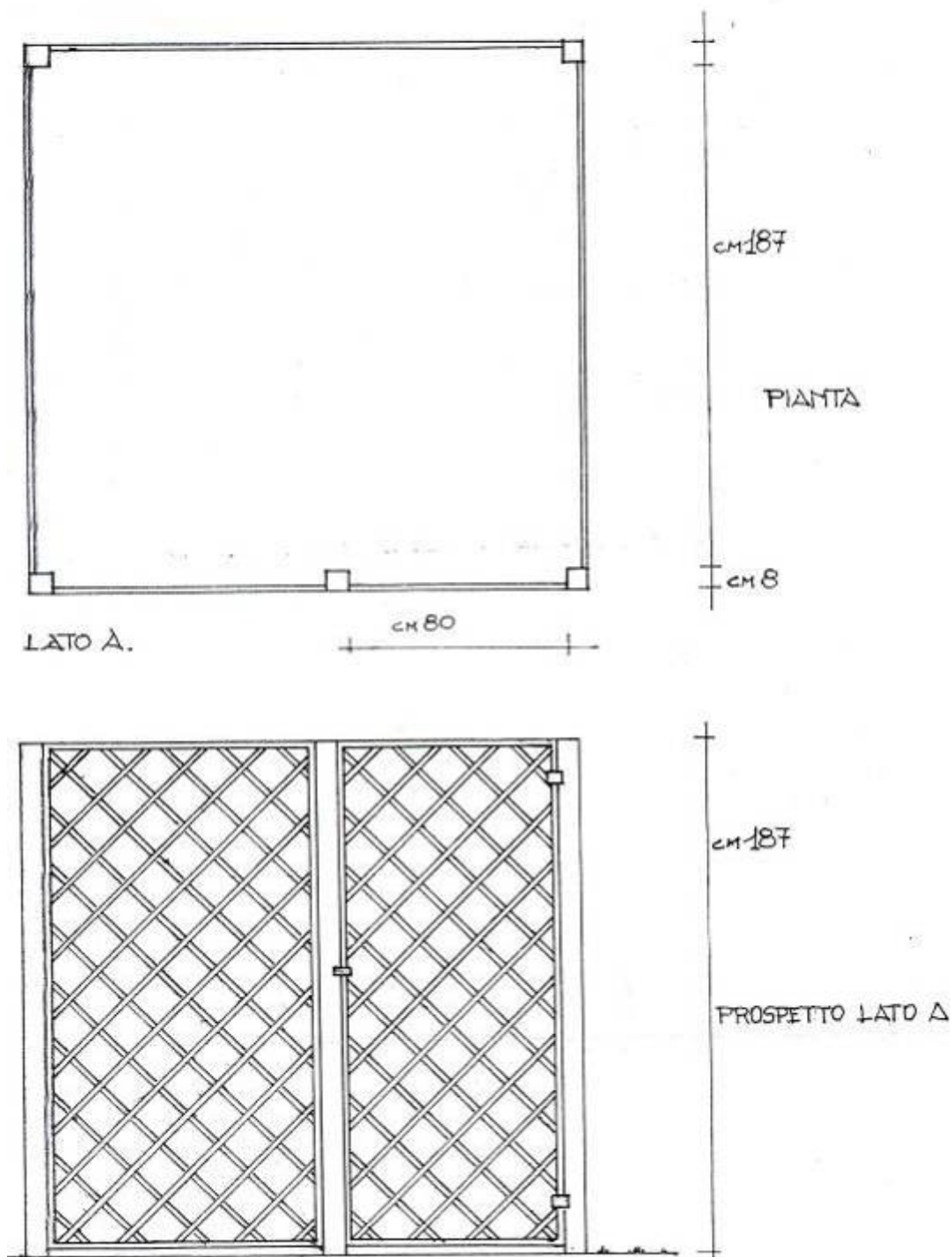


Figura 16 Vista in sezione e laterale della recinzione in ferro da utilizzare per la protezione dei campioni esposti, da fenomeni di vandalismo, da intrusioni di animali ecc.

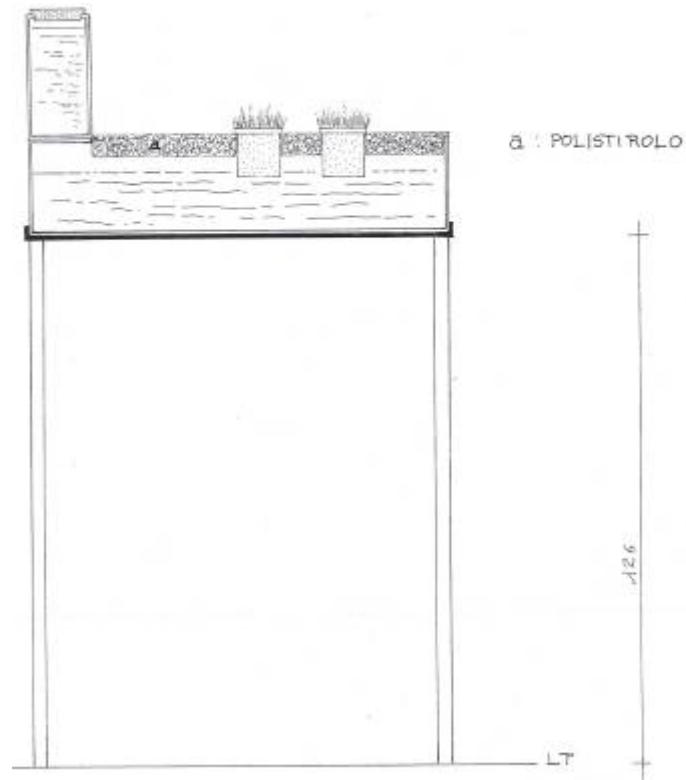


Figura 17 Sezione laterale del “flipper”

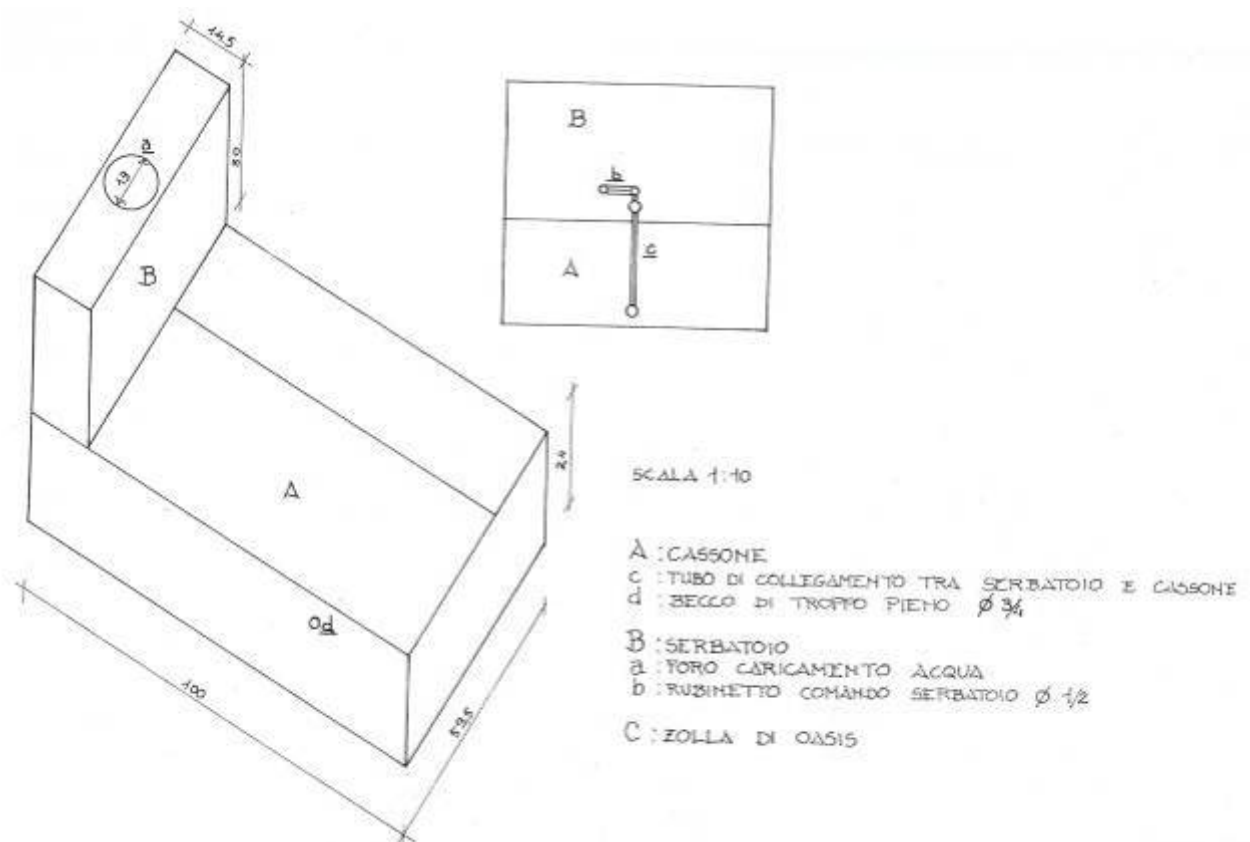


Figura 18 Visione tridimensionale del “Flipper” e di tutte le sue componenti

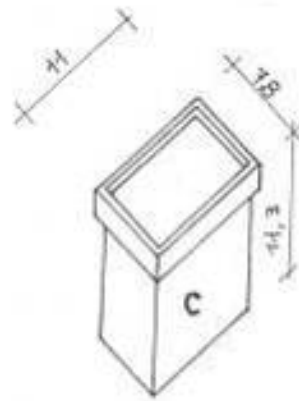


Figura 19 Vaso a riserva d'acqua

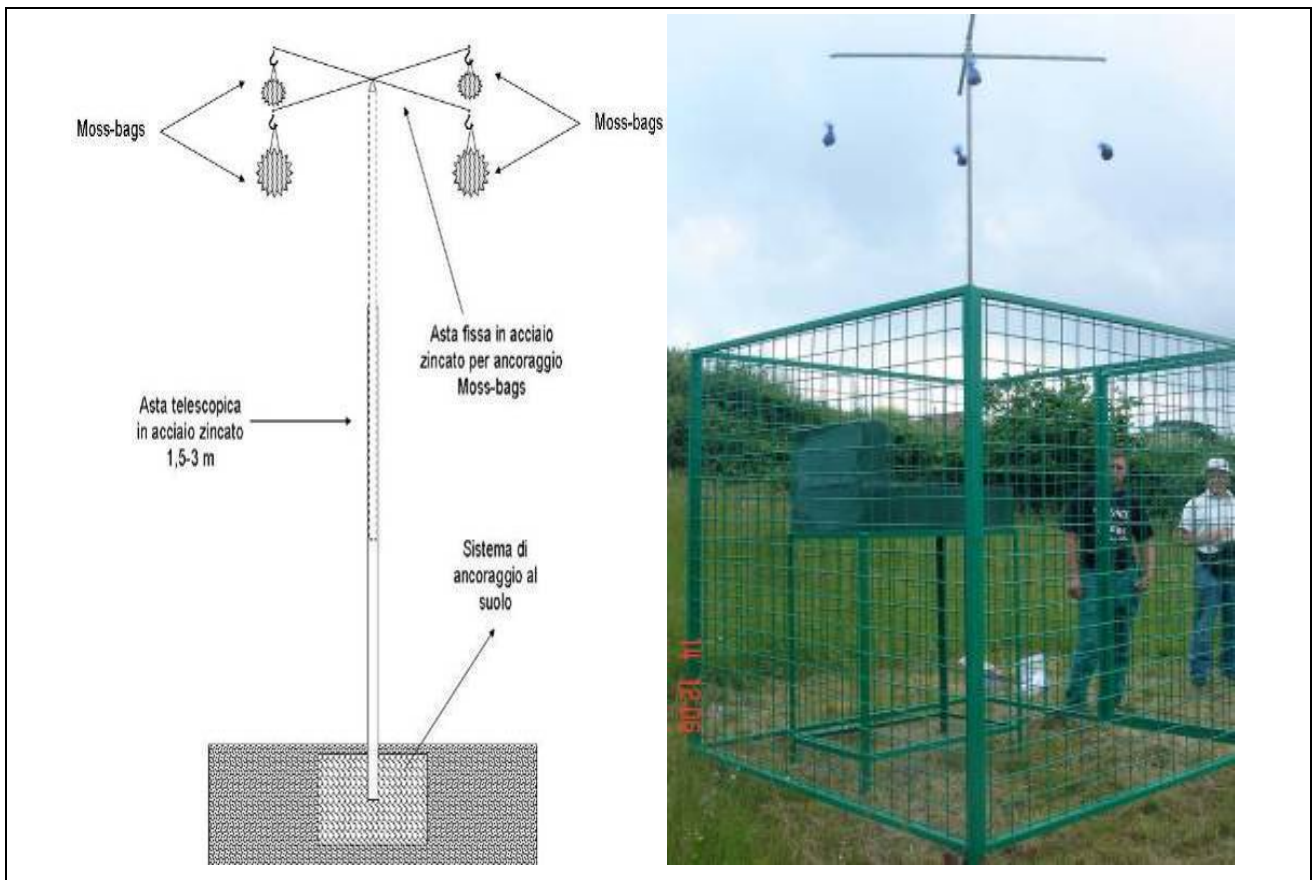


Figura 20 Disegno schematico dell'asta telescopica per l'esposizione dei Moss-bags

3.5.2 - Parte Biologico/strumentale

Le stazioni di biomonitoraggio attivo installate nel territorio in esame sono state composte dall'integrazione di più biosensori vegetali "Biomonitors".

In tutte le stazioni di campionamento sono stati installati muschi quali biosensori attivi per il monitoraggio degli elementi in traccia mediante la tecnica dei Moss-bags (vedi oltre). In accordo con quanto contenuto nelle metodiche e linee guida proposte da (Cenci et al 1998 -Biomonitoraggio della qualità dell'aria sul territorio nazionale Roma 26-27 novembre-) si è deciso di utilizzare l'*Hypnum cupressiforme* quale specie di muschio bioaccumulatore, esponendo per ogni singola stazione n°4 Moss-bags in apposite strutture di protezione degli stessi.

In tutte le dodici stazioni attive si è deciso di utilizzare una specie erbacea per il bioaccumulo di elementi in traccia. La specie scelta è il *Lolium italicum* var. *multiflorum*, specie ampiamente utilizzata in molti paesi europei e quindi standardizzata. In ogni stazione in cui è stata utilizzata questa essenza vegetale, sono stati esposti n° 4 vasi a riserva d'acqua disposti in serie contenenti *Lolium italicum*.



Figura 21 Esempio di biosensore utilizzato (*Lolium italicum* var. *multiflorum*) per il monitoraggio dei metalli pesanti

In sei delle dodici stazioni di campionamento è stata installata una specie bioindicatrice per il controllo interno e la parametrizzazione della risposta ottenuta. Per le particolari condizioni meteo-climatiche, geomorfologiche, la specie scelta, già utilizzata in altri studi condotti sul territorio nazionale, è stata l'*Ipomea rubro-cerulea*, appartenente alla famiglia delle *convolvulacee*. Ogni stazione è stata corredata n° 2 vasi a riserva d'acqua contenenti diversi esemplari della specie bioindicatrice in questione.

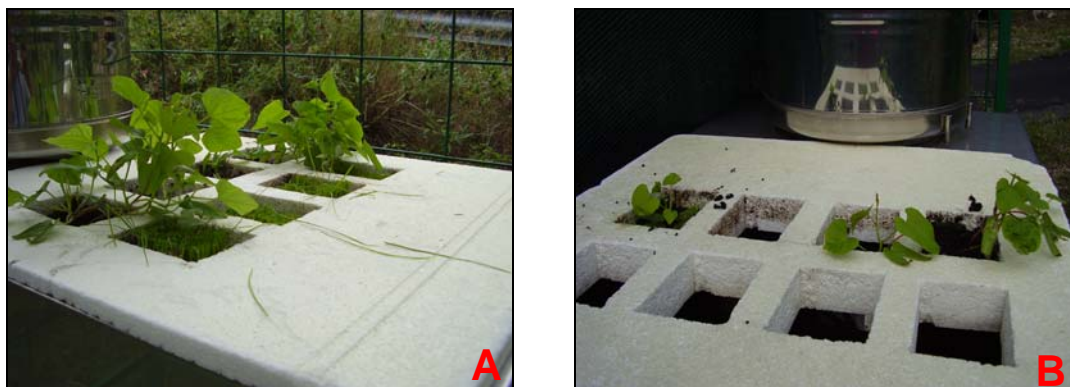


Figura 22 Esempio del biosensore utilizzato per la calibrazione dei biosensori attivi (*Ipomea rubro-cerulea*)

In figura 23 è riportato un disegno schematico del tavolo espositivo “Flipper” con i diversi biosensori installati. La figura mette in evidenza come i biosensori vegetali vengono distribuiti secondo uno schema prestabilito, volto anche a garantire la sopravvivenza degli individui esposti

La tabella 4 è una sintesi della composizione di ogni singola stazione di campionamento attiva. Sono riportate le stazioni attive, la corrispondenza con le stazioni passive, il numero di Moss-bags esposti per singola stazione, il numero di vasi di *Ipomea rubro-cerulea* esposti per singola stazione, il numero di sensori strumentali passivi “Radiello” esposti per singola stazione, e, infine, le stazioni in cui verrà installato il biosensore erbaceo *Lolium italicum* con il rispettivo numero di vasi.

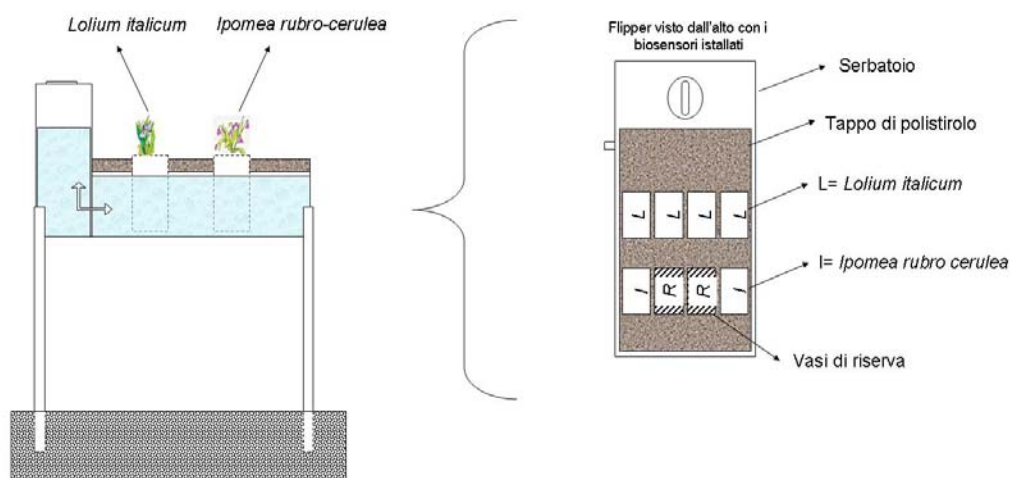


Figura 23 Disegno schematico di una stazione con biosensori esposti

Stazione	UCP gestione 2006	Moss-Bags <i>Hypnum cupressiforme</i>		<i>Lolium italicum</i>		<i>Ipomea rubro cerulea</i>	
Attiva 01	ucp-01	Si	4 sacchetti	Si	4 vasi	No	Nessuno
Attiva 02	ucp-02	Si	4 sacchetti	Si	4	No	Nessuno
Attiva 03	ucp-04	Si	4 sacchetti	Si	vasi	No	Nessuno
Attiva 04	ucp-06	Si	4 sacchetti	Si	4	No	Nessuno
Attiva 05	ucp-07	Si	4 sacchetti	Si	vasi	Si	2 Vasi
Attiva 06	ucp-08	Si	4 sacchetti	Si	4	Si	2 Vasi
Attiva 07	ucp-09	Si	4 sacchetti	Si	vasi	Si	2 Vasi
Attiva 08	ucp-12	Si	4 sacchetti	Si	4	No	Nessuno
Attiva 09	ucp-13	Si	4 sacchetti	Si	vasi	Si	2 Vasi
Attiva 10	ucp-17	Si	4 sacchetti	Si	4	No	Nessuno
Attiva 11	ucp-18	Si	4 sacchetti	Si	vasi	Si	2 Vasi
Attiva 12	ucp-20	Si	4 sacchetti	Si	4	Si	2 vasi

Tabella 4 Quadro sinottico della composizione di ogni singola stazione di campionamento

4.0 - CAMPIONAMENTO, CONSERVAZIONE E PREPARAZIONE DEL MATERIALE VEGETALE

4.1 - Introduzione alle briofite e al loro impiego nel Biomonitoraggio attivo mediante la tecnica dei “Moss-bags”

Estrapolato da *“L'utilizzo di muschi indigeni e trapiantati per valutare in micro e macro aree le ricadute al suolo di elementi in tracce: proposte metodologiche”* - (Roberto Michele Cenci ISPRA) -

Le briofite sono organismi eucarioti, autotrofi, a vita prevalentemente terrestre, tassonomicamente suddivise in Musci ed Hepaticae.

Tutte presentano la caratteristica di formare un embrione (tanto primitivo che da alcuni non è riconosciuto come tale) e di possedere alternanza di generazioni antitetiche ed eteromorfiche, con prevalenza del gametofito (generazione aploide) sullo sporofito (generazione diploide), mai autonomo poiché dipende dal gametofito per il nutrimento.

Le briofite sono le più semplici piante fotosintetizzanti capaci di vivere stabilmente sulla terraferma. Sono ampiamente distribuite in una grande varietà di *habitat*, in parte sul terreno, sui sassi e sulle rocce, sulle foglie, sui tronchi e sui rami degli alberi.

I muschi sono molto importanti dal punto di vista ecologico, in quanto possiedono delle esigenze limitate, cosicché possono insediarsi in ambienti da colonizzare, dove la maggior parte degli organismi non è in grado di sopravvivere.

La presenza di muschi sul terreno costituisce un fattore di primaria importanza nell'assorbimento dell'acqua piovana, con il duplice risultato di ridurre o eliminare il pericolo del ruscellamento, e di cedere progressivamente l'acqua trattenuta al terreno (Gerola, 1988).

I muschi non posseggono né tessuti di conduzione legnosi né tessuti di sostegno lignificati, di conseguenza l'assorbimento dell'acqua avviene attraverso tutta la loro superficie.

Le briofite in disidratazione non muoiono, ma entrano in quiescenza e, se nuovamente bagnate, ritornano a svolgere le loro funzioni vitali.

La maggioranza dei muschi ricava i nutrienti necessari direttamente dall'atmosfera, non avendo sviluppato un vero e proprio apparato radicale o un tessuto di conduzione per l'acqua. I metalli pesanti sono perciò assunti attraverso la superficie delle foglioline; ciò significa che la concentrazione di tali elementi nei muschi può essere strettamente

correlata alla deposizione atmosferica, in quanto i processi di assorbimento dal substrato possono essere esclusi.

Le principali caratteristiche che rendono le briofite adatte ad essere utilizzate come indicatori per la deposizione dei metalli pesanti atmosferici, possono essere così riassunte:

- Sono generalmente prive di una cuticola protettiva e di una spessa parete cellulare; ciò rende i loro tessuti facilmente permeabili all'acqua e ai minerali, inclusi gli ioni metallici.
- I loro tessuti (costituenti la parete cellulare) hanno numerosi siti attivi (gruppi carichi negativamente) che agiscono come efficienti scambiatori cationici. È lecito supporre la presenza di gruppi con particolare affinità per i cationi metallici (agenti chelanti) (Brown, 1982; Rao, 1982).
- Il loro rifornimento minerale è ottenuto principalmente dalle deposizioni di particelle e di sali solubili. Il substrato riveste poca o nessuna importanza nell'apporto di minerali. Esistono però delle eccezioni: in alcuni muschi sembra esservi un assorbimento di metalli dal suolo, principalmente per mezzo della risalita capillare di acqua, specie quindi non adatte per il biomonitoraggio.
- La formazione di nuova biomassa, per altro scarsa, avviene sulla sommità di quella vecchia, precludendo qualsiasi contatto o interazione con il suolo o il substrato.
- In certe specie di muschi, come l'*Hylocomium Splendens* (Hedw B.S.G). e nel genere *Sphagnum*, è possibile riconoscere e separare gli incrementi annuali di crescita, facilitando la determinazione dell'età e del tempo di esposizione del materiale usato.
- Ad eccezione di alcune specie, non sembra esservi alcuna traslocazione di metalli pesanti tra segmenti adiacenti o dalla vecchia biomassa a quella in via di sviluppo.
- Molte specie sono largamente diffuse (cosmopolite o circumpolari) in determinati habitat.
- Grazie alla loro longevità, a seconda della specie e del metodo di campionamento, le briofite possono essere utilizzate per valutare le deposizioni durante più anni.

4.1.1 - Preparazione e campionamento dei muschi “Moss-bags” preparati con biosensore attivo *Hypnum cupressiforme*

La principale limitazione all'utilizzo ricorrente di briofite autoctone per il monitoraggio di metalli in traccia consiste nel fatto che non sempre risulta possibile reperire tappeti di muschi spontanei in aree aperte. In tali casi si può ovviare a questo inconveniente facendo ricorso alla cosiddetta tecnica del “Moss-bags”. Questa tecnica introdotta da Goodman & Roberts (1971), prevede la raccolta di una certa quantità di muschi in un'area considerata non alterata e la successiva esposizione degli stessi nell'area che si intende studiare. Quindi, si basa sulle capacità di accumulo dei muschi e prevede l'esposizione di alcuni di essi all'interno di appositi sacchetti opportunamente preparati nell'area in esame, secondo lo schema sotto indicato.



Figura 24 Disegno schematico del principio di funzionamento del monitoraggio attivo mediante trapianti

Il muschio trapiantato può essere inteso come la “memoria presente”, in quanto fornisce indicazioni che riguardano le deposizioni avvenute dal momento del trapianto sino al periodo di raccolta, il quale non potrà superare i 2 anni di esposizione. Risulta

fondamentale trovare un'area intensamente coperta di muschio (che servirà per raccogliere i muschi da trapiantare), la cui concentrazione in metalli pesanti sia la più bassa possibile per facilitare la valutazione nel tempo delle deposizioni.

Trovata l'area si procederà nel modo seguente:

1. Raccolta in modo casuale di muschi su tutta l'area (circa 100 g) che serviranno a valutare, in modo approssimato, il livello di concentrazione degli elementi di interesse.
2. Accertato, dopo analisi in laboratorio, che le concentrazioni degli elementi sono paragonabili ai valori base o inferiori ai valori medi italiani si potrà passare alla raccolta (punto 3), oppure cercare un'altra area e ripetere le operazioni dei punti 1 e 2.
3. Utilizzando una vanga ben affilata, tagliare il muschio e il suolo sottostante per 10-15 cm di profondità per un'area di circa 35 x 45 cm.
4. Il muschio va raccolto in tappeti più vasti possibile in modo da avere una maggiore uniformità di materiale vegetale;
5. I muschi raccolti vanno portati in laboratorio assicurandosi che non avvenga alcuna contaminazione durante il trasporto;
6. Dai tappetini di muschio vengono prelevate le parti apicali verdi dei fusticini, corrispondenti agli ultimi 3-4 cm, escludendo le parti molto sporche e quindi ripuliti da materiale estraneo (terriccio, foglioline ecc).
7. Il muschio ripulito deve essere sottoposto a non meno di tre sessioni di lavaggio in acqua deionizzata al fine di rimuovere eventuale particolato depositato;
8. Il materiale vegetale viene lasciato asciugare per non meno di 24 ore a temperatura ambiente e su carta da filtro;
9. Utilizzando una retina sterile di dimensioni 10 x 10 cm, con maglia di 1-2 mm, vengono formati i sacchetti sferici con diametro di 3-4 cm, per l'alloggiamento del muschio da esporre;
10. In ciascun sacchetto viene posta una quantità di muschio di circa 300 mg, il materiale vegetale non deve venire compresso per consentire una circolazione adeguata d'aria anche nelle parti centrali del campione.
11. I sacchetti di muschio "Moss-bags" chiusi con un filo di nylon, sono pronti per essere esposti all'aria ambiente;

12. I Moss-bags vengono esposti all'esterno appesi ad apposite strutture (aste telescopiche) e vengono lasciati interagire con l'ambiente esterno per periodi prefissati.

Con cadenza temporale prestabilita si procede al campionamento dei Moss-bags, questo prevede la raccolta del campione esposto e la sostituzione *ex novo* dei campioni esposti con altri campioni preparati come sopra.

Il materiale vegetale va campionato con la massima attenzione evitando qualsiasi tipo di contaminazione; i campioni prelevati vengono inseriti in buste di carta assorbente preventivamente preparate e riportanti tutte le informazioni relative alla stazione e alla fase di campionamento.

I campioni così raccolti vengono trasportati in laboratorio dove sono sottoposti ai primi trattamenti, pulitura, asciugatura ecc., e, alla successiva mineralizzazione.

I campioni sono mineralizzati entro i 7 giorni successivi alla data di raccolta.

4.1.2 - Mineralizzazione acida dei campioni di Moss-bags

- I campioni di muschio macinati vanno posti con il loro contenitore senza tappo in stufa alla temperatura di 45 °C quattro ore prima dell'operazione di pesata.
- Agitare il contenitore, tolto dalla stufa e tappato, per 3 minuti per omogeneizzare il macinato.
- Pesare direttamente nei contenitori in teflon 200-250 mg circa di muschio macinato con una bilancia analitica.
- Aggiungere 5 ml di HNO₃ e 2.5 ml di H₂O₂.
- Non vengono aggiunti altri reattivi o acidi (es. HF).
- I contenitori vengono ermeticamente chiusi utilizzando una chiave dinamometrica e posti nel carosello all'interno del forno a microonde.
- Terminato il programma termico i contenitori vengono lasciati raffreddare.
- I contenitori vengono aperti lavorando sotto cappa aspirante.
- La soluzione di ciascun contenitore viene quantitativamente trasferita con acqua EP o BD in matracci tarati da 25 o 50 ml.

- Per ogni 4 mineralizzazioni di campioni di muschio occorre trattare nello stesso modo 1 campione standard di riferimento e 1 bianco che sarà composto solamente dalle stesse quantità di reagenti utilizzati per i campioni secondo la procedura sopra descritta.
- Ciascuna soluzione (campioni di muschio, standard e bianchi) dovrà essere analizzata almeno 2 volte, fornendo successivamente il valore medio.

4.1.3 - Sito individuato per la raccolta del materiale vegetale

Per il reperimento del materiale vegetale da utilizzare per la produzione dei Moss-bags e, quindi, per il successivo trapianto/esposizione degli stessi nel territorio di Rosignano Solvay, sono state prese in considerazione diverse aree presenti sul territorio nazionale.

Al fine di reperire il materiale vegetale idoneo (*Hypnum cupressiforme*) per l'indagine in questione si è deciso di ricercare i talli di specie muscicole in aree di "tutela" e in zone distanti da fonti di inquinamento puntiformi o areali. Così facendo è stato garantito l'impiego di individui vegetali salubri, non alterati e non contaminati.

La scelta è ricaduta in un'area di tutela individuata nella parte centro-occidentale della Sicilia, la Riserva Naturale Orientata "Bosco della Ficuzza" (D.A. 970/91 e disposizioni L.R. 98/81 e L.R. 14/88). Quest'area, estesa per più di 4.000 ettari, conserva ancora una ingente porzione di "bosco naturale" e nel complesso rappresenta uno dei boschi più belli di Sicilia e sicuramente il più vasto della Sicilia centro-occidentale. Il sito si trova nelle vicinanze della Rocca Basumba, un rilievo dalle pareti calcaree che si eleva fino a 1.613 metri. Il Bosco della Ficuzza è oggi considerato dai botanici uno dei polmoni verdi della Sicilia, grazie anche all'elevata biodiversità vegetale e animale presente, può essere considerato un ambiente incontaminato.

Alla luce di quanto detto parte del materiale vegetale raccolto è stato considerato quale "bianco" per il controllo e il confronto con i risultati finali.



Figura 25 Bosco della Ficuzza (sito di prelievo del materiale vegetale *Hypnum cupressiforme*)

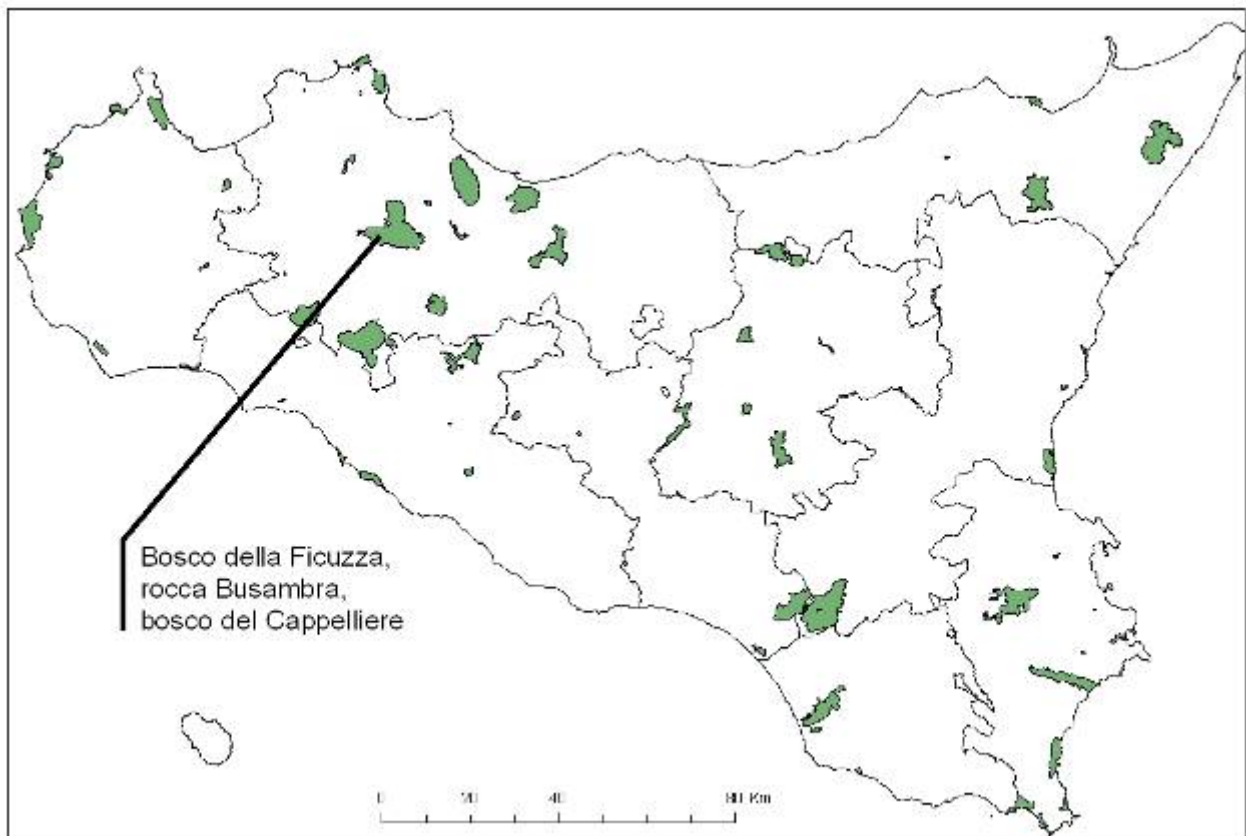


Figura 26 Inquadramento geografico del sito individuato per la raccolta del materiale vegetale da trapiantare

4.2 - Biosensore attivo *Lolium italicum*

4.2.1 - Preparazione e campionamento del biosensore erbaceo attivo *Lolium italicum*

Per l'impiego di essenze vegetali quali biosensori attivi, è stata utilizzata la metodologia prevista da Guideline VDI 3792 parte 1: le colture a *Lolium italicum* preparate in condizioni standard presso i laboratori dell'Università degli Studi di Palermo (Dip. Scienze Botaniche), sono state esposte all'aria per 14 giorni, ad un'altezza di 1,5 m dal terreno, all'interno di "gabiotti" appositamente progettati e costruiti (cfr. § 3.5.1), in grado di garantire la normale circolazione dell'aria. La massa fogliare prodotta durante il periodo di esposizione è stata utilizzata come campione secco da impiegare per i trattamenti analitici di laboratorio. Trascorso il periodo di esposizione è stata analizzata la parte esterna della pianta (individuando le caratteristiche delle foglie emesse, gli indebolimenti visibili macroscopicamente, gli eventuali danni di natura biotica e abiotica). Ad ogni ciclo di campionamento il materiale raccolto da tutti i vasi esposti in una stazione, è stato così interamente mescolato così da ottenere un campione unico.

Le piantine sono state tagliate a 4 ÷ 5 cm dal substrato, corrispondenti alle parti della pianta che sono state prodotte nei 14 giorni di crescita.

Il taglio, come proposto dalle linee guida, è stato effettuato manualmente, con forbici inox, per un totale di almeno 10 grammi di sostanza secca analizzabile (vedi figure 27 e 28).

Ogni campionamento del materiale vegetale ha corrisposto ad un periodo di esposizione determinato, ovvero, le analisi hanno restituito una risposta relativa ad un breve periodo di esposizione; questo ha garantito la possibilità di ottenere approfondite informazioni sulle variazioni mensili o stagionali di un possibile disturbo ambientale.



Figura 27 Vasi di *Lolium italicum* disposti in una stazione di campionamento, il materiale proveniente da tutti i vasi costituirà il campione da analizzare



Figura 28 Esempio di taglio della biomassa epigea prodotta dopo 14-15 giorni di esposizione

4.2.2 - Mineralizzazione acida del *Lolium italicum*

Per quanto riguarda la preparazione dei campioni utilizzati per le analisi degli elementi in traccia, sono state effettuate le seguenti operazioni:

- a) pesatura di 0,5 g di campione, accuratamente macinato, direttamente negli appositi contenitori per mineralizzatori a microonde;
- b) aggiunta di 6 ml di HNO₃ concentrato, 1 ml di H₂O₂ 30 % e 0,2 ml di HF 40 %;
- c) chiusura dei contenitori e inserimento nel mineralizzatore a microonde per il programma di trattamento;
- d) raffreddamento al termine della mineralizzazione;
- e) apertura dei contenitori di mineralizzazione e aggiunta di 1 ml di soluzione satura di acido bórico H₃BO₃;
- f) diluizione della soluzione al volume di 50 ml in matraccio tarato, con acqua demineralizzata (Sistema Milli-Q). Al fine di ottenere una prova "in bianco", 10 ml di acqua demineralizzata (Sistema Milli-Q) hanno subito lo stesso trattamento del campione.

Esempio delle fasi del programma di mineralizzazione per campioni in legno, cellulosa, foglie, licheni e vegetali in genere.

Fase	Tempo (minuti)	Potenza (watt)
1	2	250
2	2	0
3	6	250
4	5	400
5	5	600

Tabella 5 Sequenza delle operazioni da seguire per ottenere una mineralizzazione corretta

Si sottolinea che la mineralizzazione, con l'aggiunta di HF, comporta una maggiore efficienza di solubilizzazione delle forme minerali dei metalli analizzati (tipiche dei suoli e del particolato terrigeno aerotrasportato). Tale fattore è stato comunque considerato nell'interpretazione dei risultati.

4.3 - Determinazione analitica delle sostanze

Le concentrazioni delle sostanze chimiche monitorate, viene fatta presso laboratori certificati SINAL, seguendo procedure operative standardizzate.

Nella fattispecie, il materiale biologico raccolto, conservato, è stato inviato presso i laboratori di analisi chimiche, dove, in accordo con le metodiche previste dalle normative che regolamentano le procedure di analisi di laboratorio, è stato analizzato con diverse tecniche analitiche a seconda del tipo di sostanza da determinare.

Nei paragrafi seguenti vengono descritte le metodologie di analisi a cui si è fatto ricorso per la determinazione degli elementi che sono stati ricercati all'interno dei campioni vegetali.

I risultati delle determinazioni analitiche vengono sempre espressi con la medesima unità di misura che nella fattispecie è $\mu\text{g/g}$. Viene utilizzata questa unità di misura in quanto esprimibile anche in Parti Per Milione (PPM). Questo permette la confrontabilità del dato con informazioni provenienti da altri studi condotti su tutto il territorio nazionale.

Per la determinazione dei contenuti di zolfo organico, di zolfo totale e per la valutazione delle concentrazioni di ozono, sono state utilizzate delle metodiche esclusive che sono descritte nei paragrafi successivi.

I campioni così preparati sono stati analizzati secondo le seguenti tecniche analitiche:

ELEMENTI DA RICERCARE	METODOLOGIA DI ANALISI
Al (<i>Alluminio</i>)	ICP – AES (<i>Spettrometria di emissione atomica con eccitazione a plasma ad induzione</i>)
As (<i>Arsenico</i>)	ICP MS (<i>Spettrofotometria ad assorbimento atomico</i>)
Br (<i>Bromo</i>)	AA-GTA (<i>Assorbimento Atomico - Atomizzazione in tubo di grafite</i>)
Ca (<i>Calcio</i>)	ICP MS (<i>Spettrofotometria ad assorbimento atomico</i>)
Cl (<i>Cloro</i>)	ICP MS (<i>Spettrofotometria ad assorbimento atomico</i>)
Hg (<i>Mercurio</i>)	ICP – AES (<i>Spettrometria di emissione atomica con eccitazione a plasma ad induzione</i>)
Mg (<i>Magnesio</i>)	ICP MS (<i>Spettrofotometria ad assorbimento atomico</i>)
Na (<i>Sodio</i>)	AA-GTA (<i>Assorbimento Atomico - Atomizzazione in tubo di grafite</i>)
Ni (<i>Nichel</i>)	AA-GTA / ICP-AES (<i>Assorbimento Atomico - Atomizzazione in tubo di grafite</i>)
Pb (<i>Piombo</i>)	AA-GTA (<i>Assorbimento Atomico - Atomizzazione in tubo di grafite</i>)
K (<i>Potassio</i>)	ICP MS (<i>Spettrofotometria ad assorbimento atomico</i>)
Sr (<i>Stronzio</i>)	ICP MS (<i>Spettrofotometria ad assorbimento atomico</i>)
V (<i>Vanadio</i>)	ICP-AES (<i>Spettrometria di emissione atomica con eccitazione a plasma ad induzione</i>)
S (<i>Zolfo totale</i>)	<i>Metodologia analitica del Prof. H. J.Jäger</i>

Legenda:

AA = Assorbimento Atomico; **ICP - AES** = Spettrometria di emissione atomica con eccitazione a plasma ad induzione; **GTA** = Atomizzazione in tubo di grafite;

4.3.1 - Zolfo totale

I campioni macinati sono stati analizzati con un analizzatore elementare.

La determinazione dello zolfo totale è stata effettuata sul campione tal quale, mentre per la distinzione fra zolfo organico e zolfo inorganico, si è proceduto secondo la metodica proposta dal Prof. A. Jäger.

Tale metodologia prevede:

- un primo trattamento del campione in muffola per allontanare lo zolfo organico come SO₂;
- la successiva determinazione dello zolfo rimasto (frazione inorganica) in analizzatore elementare;
- la quantificazione dello zolfo organico per differenza tra il totale e l'inorganico.

5 - QUADRO SINOTTICO DEI PERIODI DI CAMPIONAMENTO

I cicli di campionamento sono stati effettuati in diversi periodi, in quanto, i biosensori scelti per lo studio e le metodiche adoperate hanno permesso una indagine stagionale di campionamento basata su “step” successivi.

In particolare sono stati campionati un biosensore attivo erbaceo per il bioaccumulo, un biosensore attivo muscicolo per il bioaccumulo e un biosensore attivo erbaceo per la bioindicazione e la calibrazione dei risultati.

Quadro sinottico dei periodi di campionamento			
Tipo di rilievo	Biosensore	N° stazioni campionate	Periodo di campionamento
Bioaccumulo (Biomonitoraggio attivo)	Erbaceo (<i>Lolium italicum</i>)	12	14/luglio/2007 17/agosto/2007 11/settembre/2007 08/ottobre/2007
Bioaccumulo (Biomonitoraggio attivo)	Muscicolo (<i>Hypnum cupressiforme</i>)	12	08/ottobre/2007 09/ottobre/2007
Bioindicazione (Biomonitoraggio attivo)	Erbaceo (<i>Ipomea rubro-cerulea</i>)	6	14/luglio/2007 17/agosto/2007 11/settembre/2007 08/ottobre/2007

Tabella 6 Quadro sinottico dei periodi di campionamento (anno 2007) relativi ai singoli biosensori, impiegati nella rete di biomonitoraggio

In linea di massima tutte le attività di campo, di conservazione, trattamento, omogeneizzazione e mineralizzazione dei campioni sono state svolte in accordo con il cronoprogramma preventivamente proposto e accettato dalla committenza.

6 - RISULTATI OTTENUTI DALLE ANALISI CHIMICHE

Per il campionamento, la conservazione e la preparazione del materiale da sottoporre ad analisi sono state seguite metodiche standard di intervento, in accordo con quanto riportato dalla normativa vigente e dalle linee guida esistenti. La metodologia utilizzata è quella impiegata per i biosensori passivi e riportata al capitolo 4.0 del presente documento.

Il materiale raccolto, conservato e inviato ai laboratori di analisi chimiche secondo le metodiche previste dalle normative che regolamentano le procedure di analisi di laboratorio, è stato analizzato con diverse tecniche analitiche a seconda del tipo di elemento da monitorare. I valori riportati con “<0.001” indicano che le concentrazioni all’interno del materiale vegetale sono state inferiori ai limiti di rilevabilità dello strumento, quindi, da considerarsi nulle o pari a “0”.

<i>Lolium italicum</i> ciclo di indagine di giugno														
	Al	Br	As	Cl	Na	Mg	Ca	Hg	K	Ni	Pb	Sr	S	V
	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	µg/g
ST1	240	<0.01	< 0.01	634.3	339774	2765	17359	0.82	37577	0.54	12.88	<0.01	0.25	5.27
ST2	126	<0.01	< 0.01	963.3	303365	2908	6843	0.72	74002	0.89	21.25	<0.01	0.27	2.1
ST3	278	<0.01	< 0.01	769.79	770496	5159	7129	0.27	44274	0.82	12.36	<0.01	0.19	3.26
ST4	200	<0.01	< 0.01	617.95	364392	5651	14289	0.1	63716	6.94	7.69	<0.01	0.25	6.76
ST5	100	<0.01	< 0.01	769.15	186107	3999	3025	0.81	45670	2.07	5.14	<0.01	0.25	2.26
ST6	52	<0.01	< 0.01	868.64	894433	4998	6215	0.87	72510	5.66	24.67	<0.01	0.25	6.13
ST7	333	<0.01	< 0.01	697.02	772583	3228	2680	0.11	70738	4.3	22.58	<0.01	0.22	5.89
ST8	298	<0.01	< 0.01	764.91	73465	5571	4177	0.21	70581	4.17	18.94	<0.01	0.19	6.8
ST9	250	<0.01	< 0.01	703.82	838810	4080	4463	0.14	49547	6.18	3.38	<0.01	0.25	2.33
ST10	148	<0.01	< 0.01	916.13	22225	5994	13354	0.89	55971	1.9	11.97	<0.01	0.27	5.99
ST11	169	<0.01	< 0.01	704.63	749099	8644	9669	0.48	59398	3.28	23.88	<0.01	0.19	2.09
ST12	48	<0.01	< 0.01	803.73	520417	5816	3304	0.39	68418	3.33	12.36	<0.01	0.22	6.26

Tabella 7 Risultati delle analisi chimiche effettuate sul biosensore attivo *Lolium italicum* per il ciclo di indagine di giugno

<i>Lolium italicum</i> ciclo di indagine di luglio														
	Al	As	Br	Cl	Na	Mg	Ca	Hg	K	Ni	Pb	Sr	S	V
	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
ST1	116.9	<0.01	<0.01	750	7903	6406	12972	0.3	35533	2.80	1.10	<0.01	0.25	0.6
ST2	164.9	<0.01	<0.01	650	15432	6798	10376	0.4	25807	3.50	3.10	<0.01	0.23	8.6
ST3	170.6	<0.01	<0.01	710	18097	8440	11612	0.4	31686	3.40	4.30	<0.01	0.22	1.0
ST4	107.3	<0.01	<0.01	850	10358	7094	9366	0.5	29636	2.00	1.60	<0.01	0.21	0.9
ST5	103.9	<0.01	<0.01	790	10038	7317	11118	0.4	32340	3.20	1.30	<0.01	0.20	0.7
ST6	116.3	<0.01	<0.01	815	11449	6566	10376	0.5	26914	2.80	1.90	<0.01	0.22	0.6
ST7	144.3	<0.01	<0.01	740	11461	7355	14024	0.4	23139	2.20	1.20	<0.01	0.22	0.8
ST8	114.5	<0.01	<0.01	851	8773	5794	13076	0.4	26787	2.00	1.60	<0.01	0.25	0.9
ST9	138.2	<0.01	<0.01	740	25568	8153	11963	0.4	23411	2.6	1.8	<0.01	0.25	1.3
ST10	193.7	<0.01	<0.01	650	29282	8575	20350	0.5	20417	2.8	3.8	<0.01	0.24	1.1
ST11	102.8	<0.01	<0.01	800	7200	5338	9160	0.3	23157	1.6	1.3	<0.01	0.2	0.5
ST12	257.1	<0.01	<0.01	600	10592	7718	11695	0.5	24936	2.5	4.3	<0.01	0.21	1.4

Tabella 8 Risultati delle analisi chimiche effettuate sul biosensore attivo *Lolium italicum* per il ciclo di indagine di luglio

<i>Lolium italicum</i> ciclo di indagine di agosto														
	Al	As	Br	Cl	Na	Mg	Ca	Hg	K	Ni	Pb	Sr	S	V
	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
ST1	95.6	< 0.01	<0.01	850	6606	7680	13508	0.4	39235	3.6	1.6	<0.01	0.22	0.6
ST2	333.2	< 0.01	<0.01	740	8951	8153	11715	0.4	38509	6.2	14.2	<0.01	0.23	1.2
ST3	82.1	< 0.01	<0.01	815	9759	7769	12849	0.3	35570	3.5	3	<0.01	0.24	0.8
ST4	93.6	< 0.01	<0.01	750	7319	7638	9531	0.3	42429	3.3	10.3	<0.01	0.25	0.5
ST5	241.3	< 0.01	<0.01	680	776837	7857	11592	0.4	45042	8.4	26.1	<0.01	0.24	1.4
ST6	79.3	< 0.01	<0.01	815	788021	7309	13550	0.6	39435	2.6	1.5	<0.01	0.24	0.7
ST7	101.6	< 0.01	<0.01	740	821575	8043	16290	0.3	46440	2.8	2.8	<0.01	0.24	0.6
ST8	150.3	< 0.01	<0.01	720	789594	6469	13570	0.4	41631	3.4	5.2	<0.01	0.21	0.8
ST9	148.6	< 0.01	<0.01	715	10185	8047	12581	0.2	41467	3.7	1.4	<0.01	0.22	0.9
ST10	108.1	< 0.01	<0.01	800	879944	7845	12581	0.0	41086	2.6	1	<0.01	0.23	0.7
ST11	171.2	< 0.01	<0.01	815	962080	8646	15940	0.1	40760	2.8	0.5	<0.01	0.22	0.6
ST12	159.2	< 0.01	<0.01	799	751322	7123	14065	0.1	45296	2.4	4.7	<0.01	0.21	0.8

Tabella 9 Risultati delle analisi chimiche effettuate sul biosensore attivo *Lolium italicum* per il ciclo di indagine di agosto

<i>Lolium italicum</i> ciclo di indagine di settembre														
	Al	As	Br	Cl	Na	Mg	Ca	Hg	K	Ni	Pb	Sr	S	V
	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
ST1	27.4	<0.01	<0.01	710	1504.0	2461	6914	0.4	72989	0.70	0.50	<0.01	0.23	0.2
ST2	93.7	<0.01	<0.01	685	2375.8	2815	5400	0.9	70575	1.10	0.05	<0.01	0.22	0.2
ST3	31.4	<0.01	<0.01	700	2522.0	2503	7631	0.2	77362	0.90	0.05	<0.01	0.2	0.1
ST4	36.8	<0.01	<0.01	850	1695.0	2912	8326	0.2	73787	1.10	0.001	<0.01	0.21	0.1
ST5	45.7	<0.01	<0.01	790	1977.0	2629	6464	0.3	68143	1.20	0.001	<0.01	0.21	0.2
ST6	23.4	<0.01	<0.01	1015	1821.0	2541	2432	0.3	65585	0.50	0.30	<0.01	0.22	0.1
ST7	97.3	<0.01	<0.01	851	2948.0	4153	9984	0.2	72462	1.50	0.20	<0.01	0.2	0.5
ST8	39.9	<0.01	<0.01	951	1210.0	2676	8439	0.2	71374	0.60	0.001	<0.01	0.19	0.1
ST9	75.7	<0.01	<0.01	921	4319.0	3461	7284	0.5	73787	1.50	1.80	<0.01	0.24	0.4
ST10	43.4	<0.01	<0.01	851	4777.0	2684	7903	0.3	60340	0.90	0.20	<0.01	0.25	0.3
ST11	31.8	<0.01	<0.01	900	2585.0	2726	8232	0.1	72136	0.80	0.20	<0.01	0.26	0.1
ST12	26.2	<0.01	<0.01	851	2363.0	2705	6007	0.2	66401	0.50	0.20	<0.01	0.27	0.1

Tabella 10 Risultati delle analisi chimiche effettuate sul biosensore attivo *Lolium italicum* per il ciclo di indagine di settembre

<i>Hypnum cupressiforme</i> "Moss-bags"														
	Al	As	Br	Cl	Na	Mg	Ca	Hg	K	Ni	Pb	Sr	S	V
	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
ST1	1074	<0.01	<0.01	580	1193	1846	29880	0.4	1918	2.50	4.90	<0.01	0.15	3.0
ST2	1334	<0.01	<0.01	650	23431	5037	10516	0.5	5137	4.60	5.80	<0.01	0.16	3.6
ST3	2750	<0.01	<0.01	552	9640	3713	13261	0.8	3604	6.90	13.20	<0.01	0.2	6.7
ST4	3122	<0.01	<0.01	910	8070	4442	14946	0.8	3710	8.40	13.80	<0.01	0.22	7.0
ST5	2862	<0.01	<0.01	880	6377	3624	17354	0.7	2920	7.70	10.90	<0.01	0.21	6.9
ST6	2331	<0.01	<0.01	750	5238	3480	19906	0.7	3119	5.80	12.10	<0.01	0.15	6.2
ST7	3666	<0.01	<0.01	650	4930	3411	14881	1.0	2972	7.50	16.40	<0.01	0.22	8.9
ST8	1708	<0.01	<0.01	850	4622	2943	23882	0.6	3004	3.80	8.30	<0.01	0.14	4.5
ST9	2879	<0.01	<0.01	760	16228	4791	15062	0.8	2731	8.40	12.30	<0.01	0.2	7.2
ST10	2994	<0.01	<0.01	620	19737	4826	18559	0.7	3366	6.70	14.00	<0.01	0.22	7.4
ST11	4639	<0.01	<0.01	851	4591	3699	18987	12.3	1620	94.60	191.80	<0.01	0.25	111.0
ST12	2032	<0.01	<0.01	651	4899	3448	16875	0.6	3905	4.70	8.40	<0.01	0.24	5.3

Tabella 11 Risultati delle analisi chimiche effettuate sul biosensore attivo *Hypnum cupressiforme* impiegato nella metodica di indagine "Moss-bags"

7 - ELABORAZIONE E INTERPRETAZIONE DEI RISULTATI OTTENUTI CON IL BIOACCUMULO MEDIANTE IL BIOMONITORAGGIO ATTIVO

Sulla base dei risultati ottenuti dalle analisi chimiche, è stata effettuata un'elaborazione statistica dei dati raccolti, relativi alla misurazione dei livelli di concentrazione degli elementi chimici indicati nel paragrafo 4.3: Al (*Alluminio*), Ca (*Calcio*), Cl (*Cloro*), Hg (*Mercurio*), Mg (*Magnesio*), Na (*Sodio*), Ni (*Nichel*), Pb (*Piombo*), K (*Potassio*), V (*Vanadio*), Zolfo totale².

Come già precisato, questa fase di gestione della Rete di Biomonitoraggio, è stata caratterizzata dall'adozione di più metodiche di biomonitoraggio. Si fa riferimento all'adozione di diversi biosensori utilizzati sulle stesse stazioni di campionamento e all'integrazione di metodiche basate sia sul bioaccumulo (biosensore erbaceo *Lolium italicum* e muscicolo *Hypnum cupressiforme*) che sulla bioindicazione (biosensore erbaceo *Ipomea rubro-cerulea*).

Al fine di ottimizzare il lavoro e di ottenere una informazione globale unica, si è scelto di utilizzare, per ogni tipologia di biosensore, lo strumento statistico più appropriato. L'analisi e lo studio dell'area oggetto d'indagine è stata effettuata con tecniche GIS. Tali tecniche permettono l'analisi del territorio a più livelli su un'unica base cartografica, fornendo una visione d'insieme più completa delle caratteristiche dell'area in esame rispetto ai metodi tradizionali.

Il Sistema Informativo Territoriale (GIS) è il miglior strumento in grado di collegare tra loro le informazioni provenienti da diverse fonti, quali: la cartografia, la geologia, la geomorfologia, il clima e le sorgenti di inquinamento. Le tecniche GIS consentono, inoltre, di integrare il quadro generale con la valutazione dei parametri che contribuiscono alla dispersione degli inquinanti nel territorio.

Il GIS permette di riferire ad un'unica Base Dati i diversi parametri fisici, antropici, economici, ambientali, climatici, chimici, ecc. riguardanti una determinata zona, consentendo di ricondurre a un unico processo di interrelazione tutte le procedure per lo studio, la modellizzazione e la rappresentazione della dispersione degli inquinanti in un'area.

² Gli elementi chimici quali arsenico, bromo e stronzio, non sono stati sottoposti ad alcune procedure di analisi statistica, in quanto, le concentrazioni sono state considerate pari a zero.

Tutti i parametri vengono rappresentati su una comune base cartografica e permettono di individuare univocamente il dato, in posizione assoluta, sul territorio.

Partendo dai risultati “grezzi”, ottenuti dalle attività di biomonitoraggio, si è passati all’interpretazione dei dati in termini di alterazioni ambientali. Per esprimere la deviazione da condizioni “normali” è indispensabile che queste vengano quantificate e per ottenere questo risultato sono state adottate le seguenti strategie:

a) *confronto con condizioni controllate.*

E’ un metodo sperimentale applicabile per alcuni bioindicatori alloctoni, ad es. con esperimenti di laboratorio che quantifichino la relazione tra concentrazioni di inquinanti e reazioni degli organismi (es: *Trifolium repens* per il monitoraggio delle concentrazioni di ozono o *Opuntia ficus indica* per il monitoraggio di elementi in tracce);

b) *confronto con dati di inquinamento o con stime derivanti da modelli di diffusione.*

Questo approccio, il migliore per tutti i biomonitori autoctoni, è stato seguito in molti casi (ad es. per la bioindicazione tramite licheni). I dati strumentali, però, sono spesso scarsi o assenti, il che rende problematico qualsiasi confronto statistico. In Italia, i dati biologici sono oggi di gran lunga più numerosi di quelli strumentali, i quali, inoltre, forniscono dati relativi a poche sostanze inquinanti e non a tutto il ventaglio di ricerca per cui vengono utilizzati i biosensori;

c) *confronto “interno” all’universo di dati biologici.*

Quest’ultima strategia, è spesso la sola possibile per biomonitori autoctoni a causa della scarsa quantità di dati strumentali.

Vi sono, soprattutto per i bioaccumulatori, almeno tre approcci basati su confronti “interni” per stimare la magnitudo delle alterazioni ambientali in termini di deviazioni dalla norma:

- 1) Comparazione con i valori di background. Questi possono essere calcolati in diverso modo, ad esempio come media dei valori minimi in aree più vaste di quella di studio. La magnitudo dell’alterazione ambientale è espressa come rapporto tra il valore di una data stazione e quello di background. I valori di

background, però, dipendono da fattori locali indipendenti dall'inquinamento, quali la costituzione lito-pedologica del territorio. In aree con emissioni naturali di mercurio (come in certe parti della Toscana) i backgrounds locali sono molto più alti che altrove. Il confronto tra i massimi in Italia e quelli locali può ridurre il rischio di sovra/sottostimare l'alterazione di origine antropica;

2) Comparazione con il minimo nell'area di studio. In questo caso il livello di alterazione ambientale è espresso come rapporto tra il dato di una stazione e il minimo locale, con il vantaggio che molti fattori di disturbo locali (ad es. la litologia) risultano più omogenei. Purtroppo questo metodo presenta l'inconveniente di non evidenziare fenomeni di alterazione diffusi su tutta l'area. In assenza di valori di background affidabili e/o di misure strumentali, è comunque consigliabile situare alcune stazioni, anche al di fuori dell'area di studio, in ambienti non interessati dal tipo di inquinamento i cui effetti si intendono monitorare;

3) Il terzo approccio è possibile solo con un numero di misure tale da permettere analisi statistiche per individuare nella maniera più corretta i valori di background e definire le classi di alterazione ambientale. Un esempio sono le scale relative alle concentrazioni di metalli nei licheni proposte da Nimis & Bargagli (1999), basate su cause naturali e di disturbo antropico.

Dal momento che i dati biologici variano in dipendenza di numerosi fattori, in primo luogo geolitologici (in molti studi di bioaccumulo) e bioclimatici (in molti studi di bioindicazione), qualsiasi scala per interpretare i dati in termini di alterazione ambientale è valida solo nelle condizioni in cui essa è stata elaborata. Ciò rende utopica l'adozione di una scala unica per tutto il territorio nazionale. Per situazioni diverse, vanno elaborate scale diverse.

7.1 - Procedura seguita

La procedura prevista ha seguito essenzialmente le seguenti fasi:

- a) progettazione della Banca dati e individuazione delle caratteristiche di riferimento (scale delle mappe, tipologie, dimensione delle stampe);
- b) attività operativa di informatizzazione della cartografia e dei dati rilevati dal campionamento;
- c) immissione dei dati ottenuti e archiviazione degli stessi;
- d) sviluppo delle procedure GIS previste per l'analisi geostatistica e tematica del territorio.

Sulla base delle procedure seguite, di seguito vengono elencati, in successione, le principali attività svolte:

1. trattamento dei dati vettoriali, scansione, digitalizzazione, vettorializzazione, informatizzazione e validazione topologica (*raster*);
2. georeferenziazione della cartografia di riferimento a diverse scale cartografiche;
3. inserimento delle coordinate assolute nel sistema (UTM Datum WGS 84), georeferenziazione e individuazione delle stazioni, con l'attribuzione delle concentrazioni degli elementi monitorati;
4. interpolazione dei dati per la creazione delle mappe di dispersione degli inquinanti, attraverso l'uso di un Interpolatore Esatto (l'interpolatore IDW - *Inverse Distance Weighting*);
5. analisi ed elaborazione statistica e geomatematica dei dati, con acquisizione delle informazioni derivate;
6. modellizzazione tridimensionale del territorio in esame con sovrapposizione di foto aeree;
7. produzione della cartografia di base, tematica e interpretazioni dei dati;
8. produzione cartografica di base e tematica, a diverse scale.

7.2 - Introduzione al tipo di statistica impiegata

Le elaborazioni sono state effettuate con i software STATISTICA 7.0 (StatSoft, Inc. 1997) e con il pacchetto PRIMER (Primer-E Ltd.), in particolare sono state utilizzate la procedura UNIVARIATE, per le statistiche descrittive, e la procedura ANOVA, per l'analisi della varianza.

L'analisi è stata sviluppata effettuando, dapprima, una serie di controlli per verificare l'attendibilità dei dati a disposizione; successivamente è stata calcolata una serie di parametri propri della statistica descrittiva (Media, Mediana, Deviazione Standard, Coefficiente di Variazione, primo Quartile, terzo Quartile, Massimo, Minimo ed Indice di Asimmetria)³. Sono stati così ottenuti i primi dati sintetici per ognuno degli elementi considerati nella fase analitica di laboratorio.

Tali parametri sono stati determinati perchè permettono di individuare la forma distributiva dei valori di concentrazione degli elementi chimici analizzati rispetto ai biosensori vegetali nelle diverse Stazioni di rilevamento.

Per confrontare fra di loro valori misurati con scale diverse sono state standardizzate le variabili oggetto.

La standardizzazione dei dati è stata effettuata tramite l'applicazione della seguente formula:

$$V_{is} = \frac{V_i - m}{Dev.Std}$$

dove: V_{is} è il valore *iesimo* standard, V_i il valore *iesimo*, m la media, **Dev.Std** la Deviazione Standard.

³ **Mediana:** È quel valore per cui metà dei dati è superiore ad esso e metà è inferiore. Dà un'indicazione di quale siano i valori al "centro dei dati"

Quartile: è una misura di posizione. In una distribuzione che deve essere ordinata in modo crescente o decrescente, ci sono tre quartili che la dividono in quattro parti uguali. Il primo quartile ha sotto di sé il 25% dei casi; il secondo coincide con la mediana e ha sotto di sé la metà dei casi e il terzo il 75% dei casi. Vengono spesso utilizzati nelle indagini di mercato e nei dati statistici per suddividere le popolazioni in gruppi, nel biomonitoraggio vengono utilizzati per suddividere le concentrazioni delle diverse stazioni in popolazioni.

Deviazione standard: è una misura che indica quanto i valori si discostano dal valore medio (la media). Dà sostanzialmente una misura del raggio dell'intervallo intorno alla media in cui cade la maggior parte dei valori.

Correlazione: Per sapere se esiste un legame tra due caratteri quantitativi (nel biomonitoraggio la concentrazione degli elementi), e cioè se uno di essi esercita influenza sull'altro, ad esempio il peso delle persone e la loro altezza, si utilizzano gli indici di correlazione. Questi riescono a dare anche una misura del legame tra le due variabili considerate. Quando la dipendenza tra due variabili è lineare si parla di correlazione lineare.

Per $r = 1$ si ha il massimo di correlazione diretta, per $r = -1$ si ha il massimo di correlazione inversa, per $r = 0$ non si ha correlazione.

Una correlazione positiva ossia tendente ad 1, significa che più il valore di una variabile aumenta, più il valore dell'altra variabile tenderà ad aumentare a sua volta. Se invece la correlazione è negativa ossia tendente a -1, significa che con l'aumento del valore della variabile A, il valore della variabile B tenderà a diminuire.

Asimmetria: Una distribuzione con asimmetria positiva presenta la "coda" destra della distribuzione stessa più allungata rispetto alla "coda" sinistra. Viceversa possiamo definire una curva con asimmetria negativa. Nel caso specifico, l'indice utilizzato è positivo in presenza di asimmetria positiva e negativo nel caso opposto. L'indice è pari a zero in assenza di asimmetria. L'indice qui proposto è pari al rapporto tra il triplo della differenza tra media e mediana e lo scarto quadratico medio.

Il metodo, portando a zero la media di ogni distribuzione a un valore uguale ad uno per la Deviazione Standard, permette, infatti, di confrontare i valori presi in esame annullando gli effetti delle varie scale di misura. Questo metodo è stato usato per confrontare i valori e per lo sviluppo delle rappresentazioni grafiche. Anche nel caso del coefficiente di variazione, dividere la Deviazione Standard per la media annulla gli effetti della scala di misura e permette di confrontare i diversi valori di Deviazione Standard.

Al fine di rendere confrontabili i risultati è stato, inoltre, calcolato il grado di alterazione ambientale del territorio, come rapporto tra le concentrazioni degli elementi e i background locali. Questi ultimi sono stati ottenuti dalla medie delle tre concentrazioni più basse rilevate nell'area di studio (Nimis *et al.* 1999).

L'utilizzo dell'Analisi della Varianza (ANOVA) ha consentito di determinare se la differenza tra la concentrazione media di un dato elemento (ad esempio l'Alluminio) registrata in una determinata stazione di biomonitoraggio è significativamente diversa dalla concentrazione media generale. Se tale differenza è statisticamente significativa si può dedurre che esiste un "comportamento" complessivo disomogeneo rispetto alle stazioni considerate. In altri termini, esiste una diversa distribuzione del fenomeno "concentrazione di un dato elemento" nelle stazioni di monitoraggio.

7.3 - Analisi delle distribuzioni semplici – interpretazione dei dati

Nel presente paragrafo sono riportate le distribuzioni semplici (indagini di statistica descrittiva) della concentrazione degli elementi presenti nei biosensori analizzati nelle diverse stazioni di monitoraggio. I risultati sono stati suddivisi per elemento monitorato e per biosensore utilizzato, al fine di studiare la risposta di ogni biosensore agli elementi monitorati, dando anche la possibilità di parametrare reciprocamente i biosensori (*cross-examination*).

L'andamento spaziale delle concentrazioni di tutti gli elementi, determinati analiticamente per tutti i biosensori analizzati, è riportato negli allegati 6-7.

Queste mappe di dispersione o isoconcentrazione degli elementi hanno la funzione di mostrare come un elemento è distribuito sul territorio in esame.

Le mappe di dispersione sono state ottenute dai risultati delle analisi chimiche e dalle successive interpolazioni⁴ (algoritmo IDW⁵) a cui questi sono stati sottoposti.

Tali mappe permettono di osservare l'andamento complessivo di tutti gli elementi, in riferimento alle Stazioni di campionamento e al tipo di biosensore analizzato.

Un altro tipo di informazione è stato ottenuto calcolando il *fattore di concentrazione standardizzato*, che rappresenta la sintesi del "disturbo" globale registrato.

Il valore del *fattore di concentrazione standardizzato* per ogni stazione è stato ottenuto normalizzando i valori registrati in tutte le stazioni per ciascun elemento monitorato al valore massimo registrato per l'elemento stesso, calcolando successivamente la media di tutti gli elementi per ogni stazione.

$$FCS = \frac{\sum \frac{x_1}{x_{1max}} + \frac{x_2}{x_{2max}} + \frac{x_3}{x_{3max}} + \frac{x_n}{x_{n-max}}}{n}$$

FCS = *Fattore di Concentrazione Standardizzato*

x_1 = *concentrazione dell'elemento 1*

x_{1max} = *concentrazione massima dell'elemento 1*

n = *numero degli elementi standardizzati*

⁴ **Interpolazione:** è una procedura di analisi spaziale in grado di distribuire su tutto il territorio l'informazione conosciuta proveniente da (punti strumentali georeferenziati nello spazio), in pratica ripartisce l'informazione conosciuta su tutto il territorio di studio.

⁵ **IDW (Inverse Distance Weighting):** è l'algoritmo di interpolazione più utilizzato a partire da dati di tipo puntuale. Utilizza la legge di Tobler stimando i valori incogniti come media pesata di un certo numero di misure in punti vicini a quello con valore incognito e assegnando pesi maggiori a punti più vicini.

Il valore così ottenuto per ogni stazione è un numero compreso tra 0 e 1 e indica il grado di concentrazione di tutti gli elementi monitorati in ogni singola stazione di campionamento.

Alluminio

Alluminio	Media ($\mu\text{g/g}$)	STD	CVx100	Minimo ($\mu\text{g/g}$)	1°quartile ($\mu\text{g/g}$)	Mediana ($\mu\text{g/g}$)	3°quartile ($\mu\text{g/g}$)	Max ($\mu\text{g/g}$)	Asimme.
<i>L. italicum</i> giugno	186.88	95.00	50.83	47.88	119.92	184.68	256.98	332.51	-0.06
<i>L. italicum</i> luglio	144.21	46.18	32.03	102.80	112.70	127.55	166.33	257.10	1.47
<i>L. italicum</i> agosto	147.01	75.18	51.14	79.30	95.10	128.35	162.20	333.20	1.61
<i>L. italicum</i> settembre	47.72	26.18	54.87	23.40	30.40	38.35	53.20	97.30	1.20
<i>H. cupressiforme</i>	2615	1000.44	38.24	1074	1951	2806	3026	4639	0.32

È il terzo elemento per abbondanza nella crosta terrestre e, data la sua bassa tossicità, è stato incluso allo scopo di valutare la contaminazione terrigena dei campioni. Viene impiegato per la produzione di leghe leggere nella costruzione di veicoli, aerei, navi ecc., per la produzione di vernici per pellicole di alluminio, come mordente nella colorazione di fibre tessili, e come impermeabilizzante. È stato inserito nel ventaglio di ricerca degli elementi da monitorare per condurre una serie di analisi statistiche, geostatistiche e di correlazione, volte ad individuare la componente terrigena nella concentrazione degli elementi chimici riscontrata nel materiale vegetale. È inoltre di fondamentale importanza in previsione del calcolo del fattore di arricchimento.

Le analisi chimiche hanno restituito valori di alluminio e compresi tra un minimo di 23.40 $\mu\text{g/g}$ nel biosensore attivo *Lolium italicum* e un massimo di 4693 $\mu\text{g/g}$, nel biosensore attivo *Hypnum cupressiforme*.

Arsenico

Arsenico	Media ($\mu\text{g/g}$)	STD	CVx100	Minimo ($\mu\text{g/g}$)	1°quartile ($\mu\text{g/g}$)	Mediana ($\mu\text{g/g}$)	3°quartile ($\mu\text{g/g}$)	Max ($\mu\text{g/g}$)	Asimme.
<i>L. italicum</i> giugno				<0.001				<0.001	
<i>L. italicum</i> luglio				<0.001				<0.001	
<i>L. italicum</i> agosto				<0.001				<0.001	
<i>L. italicum</i> settembre				<0.001				<0.001	
<i>H. cupressiforme</i>				<0.001				<0.001	

L'arsenico può essere trovato naturalmente sulla terra in piccole concentrazioni. Si presenta nel terreno, in minerali e può entrare nell'aria, nell'acqua e nella terra attraverso polvere trasportata dal vento a scorrimento superficiale. L'arsenico nell'atmosfera proviene da varie fonti: i vulcani ne liberano circa 3000 tonnellate

all'anno ed i microrganismi liberano metilarsine volatili nella misura di 20.000 tonnellate all'anno, ma l'attività umana è responsabile di molto di più: 80.000 tonnellate di arsenico all'anno sono liberate dalla combustione dei combustibili fossili. L'arsenico è un componente estremamente difficile da convertire in prodotti solubili in acqua o volatili. Il fatto che l'arsenico è naturalmente un componente abbastanza mobile, significa in pratica che non è probabile che grandi concentrazioni compaiano su un luogo specifico. Questo è un fatto positivo, ma il lato negativo è che l'inquinamento da arsenico diventa un problema maggiore perché si sparge facilmente. L'arsenico non può essere mobilitato facilmente quando è fissato in molecole. A causa delle attività umane, soprattutto estrazione mineraria e fusione, arsenico naturalmente immobile è stato mosso e può ora essere trovato in molti altri posti rispetto a dove si trovava naturalmente.

I composti di arsenico sono usati per fare tipi speciali di vetro, come conservante per il legno e, ultimamente nel semiconduttore gallio arsenico, che ha la capacità di convertire la corrente elettrica in luce laser. Il gas arsina AsH_3 , è diventato un importante gas dopante nell'industria dei microchip, anche se richiede delle linee guida rigorose relativamente all'uso perché è estremamente tossico. Durante il secolo diciottesimo, diciannovesimo e ventesimo, un certo numero di composti dell'arsenico erano usati come medicine; l'acetoarsenite di rame era usata come pigmento verde sotto molti nomi differenti.

Il ciclo dell'arsenico si è ampliato come conseguenza dell'interferenza umana e a causa di ciò grandi quantità di arsenico finiscono nell'ambiente e negli organismi viventi. L'arsenico è principalmente emesso dalle industrie produttrici di rame, ma deriva anche dalla produzione di piombo e zinco e dall'agricoltura. Non può essere distrutto una volta che entrato nell'ambiente, di modo che le quantità che aggiungiamo si possono disperdere e avere effetti negativi sulla salute agli esseri umani ed degli animali in molte zone della terra.

Le piante assorbono abbastanza facilmente l'arsenico, quindi alte concentrazioni possono essere presenti negli alimenti. Le concentrazioni di arsenico inorganico che sono attualmente presenti nelle acque superficiali aumentano le probabilità di alterazione del materiale genetico dei pesci. Ciò avviene principalmente tramite accumulazione di arsenico nei corpi di organismi d'acqua dolce che si nutrono di piante. Gli uccelli mangiano i pesci che contengono già elevate quantità di arsenico e muoiono in conseguenza di avvelenamento da arsenico mentre il pesce è

decomposto nei loro corpi. Kovács M. *et al.* (1989) suggeriscono per l'Ungheria valori di concentrazione di Arsenico nelle foglie di querce compresi tra un minimo di 1 e un massimo di 10 mg/Kg. I risultati ottenuti nel presente studio indicano inferiori ai limiti di rilevabilità dello strumento analitico, quindi, non esistono fenomeni di inquinamento da arsenico. Tale risultato è stato ottenuto sia per il biosensore attivo *Lolium italicum* che per il biosensore attivo *Hypnum cupressiforme*.

Cloro

Cloro	Media (µg/g)	STD	CVx100	Minimo (µg/g)	1°quartile (µg/g)	Mediana (µg/g)	3°quartile (µg/g)	Max (µg/g)	Asimme.
<i>L. italicum</i> giugno	767.78	106.63	13.89	617.95	702.12	767.03	819.96	963.30	0.47
<i>L. italicum</i> luglio	745.50	81.23	10.90	600.00	695.00	745.00	803.75	851.00	-0.40
<i>L. italicum</i> agosto	769.92	52.26	6.79	680.00	735.00	774.50	815.00	850.00	-0.18
<i>L. italicum</i> settembre	839.58	102.95	12.26	685.00	770.00	851.00	905.25	1015.00	-0.12
<i>H. cupressiforme</i>	725.33	124.43	17.15	552.00	642.50	700.50	850.25	910.00	0.18

Il cloro è elemento impiegato in scala massiccia, è molto reattivo, quindi, forma velocemente composti con altre sostanze. Il cloro ha inoltre la capacità di formare legami fra sostanze che normalmente non reagiscono tra loro. Quando il cloro si lega ad una sostanza che contiene gli atomi di carbonio, si formano sostanze organiche, come ad esempio plastica, solventi e petroli. Quando il cloro si lega chimicamente ad altri elementi, sostituisce spesso un atomo dell'idrogeno durante la cosiddetta reazione di sostituzione. Gli atomi multipli di idrogeno nella stessa molecola possono essere sostituiti da atomi di cloro, inducendo le nuove sostanze a formarsi una dopo l'altra.

L'industria chimica genera decine di migliaia di prodotti a base di cloro usando soltanto poche sostanze chimiche contenenti cloro. Esempi di prodotti che contengono cloro sono la colla, le vernici, i solventi, le gomme piume, i paraurti delle automobili, gli additivi alimentari, gli antiparassitari e l'antigelo. Una delle sostanze contenenti cloro più comunemente usate è il PVC (Poli Vinil Cloruro). Il PVC ampiamente è usato, per esempio, nei tubi di drenaggio, nelle barre per isolamento, in pavimenti, finestre, bottiglie e vestiti impermeabili.

Il candeggiante a base di cloro è applicato come disinfettante su vasta scala. Le sostanze sono anche usate per candeggiare la carta. L'imbianchimento si presenta come conseguenza dell'ossidazione dell'ipoclorito o del cloro. Le analisi chimiche hanno restituito valori di cloro compresi tra un minimo di 552 µg/g registrato con il

biosensore attivo *Hypnum cupressiforme* e un massimo di 1015 $\mu\text{g/g}$ registrato con il biosensore attivo *Lolium italicum* nel mese di settembre.

Sodio

Sodio	Media ($\mu\text{g/g}$)	STD	CVx100	Minimo ($\mu\text{g/g}$)	1°quartile ($\mu\text{g/g}$)	Mediana ($\mu\text{g/g}$)	3°quartile ($\mu\text{g/g}$)	Max ($\mu\text{g/g}$)	Asimme.
<i>L. italicum</i> giugno	486264	311813	64	22225	274050	442404	771018	894433	-0.11
<i>L. italicum</i> luglio	13846	7072	51	7200	9722	11021	16098	29282	1.41
<i>L. italicum</i> agosto	484349	423462	87	6606	9557	764080	797589	962080	-0.33
<i>L. italicum</i> settembre	2508	1078	43	1210	1790	2369	2676	4777	1.18
<i>H. cupressiforme</i>	9080	6948	77	1193	4830	5808	11287	23431	1.18

Il sodio è il sesto elemento più abbondante nella crosta terrestre, che contiene il 2.83% di sodio in tutte le sue forme. Il sodio dopo il cloro, è il secondo elemento più abbondantemente disciolto in acqua di mare (1.05%). I sali del sodio più importanti presenti in natura sono il cloruro di sodio (sale roccioso), il carbonato di sodio (soda), il borato di sodio (borace), il nitrato sodio ed il solfato di sodio. I sali di sodio si trovano nell'acqua di mare, nei laghi salati e nei laghi alcalini.

Il sodio nella sua forma metallica è un componente essenziale nella produzione degli esteri e nella lievitazione di composti organici. Questo metallo alcalino è anche un componente del cloruro di sodio (NaCl) che è essenziale per la vita. Altre applicazioni sono: in alcune leghe per migliorarne la struttura; nel sapone, in combinazione con acidi grassi; in lampade a vapore per disincrostare metalli, per purificare metalli fusi. Il carbonato di sodio solido e' usato anche nella produzione del vetro. Le analisi chimiche hanno restituito valori di cloro compresi tra un minimo di 1193 $\mu\text{g/g}$ registrato con il biosensore attivo *Hypnum cupressiforme* e un massimo di 797589 $\mu\text{g/g}$ registrato con il biosensore attivo *Lolium italicum* nel mese di agosto.

Magnesio

Magnesio	Media ($\mu\text{g/g}$)	STD	CVx100	Minimo ($\mu\text{g/g}$)	1°quartile ($\mu\text{g/g}$)	Mediana ($\mu\text{g/g}$)	3°quartile ($\mu\text{g/g}$)	Max ($\mu\text{g/g}$)	Asimme.
<i>L. italicum</i> giugno	4901	1650	34	2765	3806	5078	5692	8644	0.77
<i>L. italicum</i> luglio	7130	1010	14	5338	6526	7206	7827	8575	-0.23
<i>L. italicum</i> agosto	7715	555	7	6469	7556	7807	8044	8646	-0.79
<i>L. italicum</i> settembre	2856	485	17	2461	2607	2695	2839	4153	2.15
<i>H. cupressiforme</i>	3772	902	24	1846	3439	3662	4529	5037	-0.49

Il magnesio è l'ottavo elemento più importante in natura e costituisce circa il 2% in peso della crosta terrestre, è il terzo elemento maggiormente disciolto in acqua marina.

È presente in quantità rilevanti in molti minerali rocciosi, come dolomite, magnetite, olivine e serpentina. Inoltre è contenuto nell'acqua di mare, nelle brine sotterranee e negli strati salati. È il terzo maggiore metallo strutturale come abbondanza nella crosta terrestre, superato soltanto da alluminio e ferro.

Il magnesio è chimicamente molto attivo, sostituisce l'idrogeno nell'ebollizione dell'acqua e tantissimi metalli possono essere prodotti tramite riduzione termica dei suoi sali e forme ossidate. Si lega alla maggior parte dei metalloidi ed a quasi ogni acido. Il magnesio reagisce poco o per niente con la maggior parte degli alcali e di molte sostanze organiche, come idrocarburi, aldeidi, alcoli, fenoli, ammine, esteri e la maggior parte degli olii. Usato come catalizzatore, il magnesio promuove le reazioni organiche di condensazione, riduzione, aggiunta e dealogenizzazione. È stato usato a lungo per la sintetizzazione di componenti organici speciali e complessi attraverso la ben nota reazione di Grignard. Gli ingredienti principali delle leghe sono: alluminio, manganese, zirconio, zinco, metalli di terre rare e torio.

I composti di magnesio, principalmente ossido di magnesio, sono usati come materiali refrattari nelle linee di fornaci per la produzione di ferro e acciaio, dei metalli non ferrosi, di vetro e cemento.

Con una densità pari a soltanto due terzi dell'alluminio, ha innumerevoli applicazioni nei casi in cui la riduzione del peso è importante. Inoltre ha molte proprietà chimiche e metallurgiche utili, che lo rendono adatto a molte altre applicazioni non-strutturali.

I composti del magnesio sono ampiamente usati in industria ed in agricoltura. Le analisi chimiche hanno restituito valori di magnesio compresi tra un minimo di 1846 $\mu\text{g/g}$ registrato con il biosensore attivo *Hypnum cupressiforme*, e, un massimo di 8646 $\mu\text{g/g}$ registrato con il biosensore attivo *Lolium italicum* nel mese di agosto.

Calcio

Calcio	Media ($\mu\text{g/g}$)	STD	CVx100	Minimo ($\mu\text{g/g}$)	1°quartile ($\mu\text{g/g}$)	Mediana ($\mu\text{g/g}$)	3°quartile ($\mu\text{g/g}$)	Max ($\mu\text{g/g}$)	Asimme.
<i>L. italicum</i> giugno	7709	4909	64	2680	3959	6529	10590	17359	0.90
<i>L. italicum</i> luglio	12174	2967	24	9160	10376	11654	12998	20350	2.05
<i>L. italicum</i> agosto	13148	1841	14	9531	12365	13179	13694	16290	-0.01
<i>L. italicum</i> settembre	7085	1911	27	2432	6350	7458	8256	9984	-1.19
<i>H. cupressiforme</i>	17842	5119	29	10516	14930	17115	19217	29880	1.15

Il calcio è il quinto elemento ed il terzo metallo maggiormente abbondante nella crosta terrestre. I composti di calcio rappresentano il 3,64% della crosta terrestre.

La distribuzione del calcio è molto ampia, trovandosi in quasi ogni zona terrestre nel mondo. Questo elemento è essenziale per la vita delle piante e degli animali, dato che è presente nello scheletro degli animali, nei denti, nei gusci delle uova, nel corallo ed in molti terreni. L'acqua di mare contiene lo 0,15% di cloruro di calcio.

Il calcio è sempre presente in ogni pianta, poiché è essenziale per il loro sviluppo. È contenuto nei tessuti molli, in liquidi all'interno del tessuto e nella struttura dello scheletro di ogni animale. Le ossa dei vertebrati contengono il calcio sotto forma di fluoruro di calcio, carbonato di calcio ed fosfato di calcio.

In contatto con l'aria, il calcio sviluppa un rivestimento di ossidi e nitrati, che lo protegge da ulteriore corrosione. Brucia in aria ad temperatura elevata per produrre nitriti.

Il metallo commercialmente prodotto reagisce facilmente con acqua e acidi e produce idrogeno che contiene come impurità notevoli quantità di ammoniaca ed idrocarburi.

Il metallo è usato in leghe di alluminio per cuscinetti, come agente per la rimozione del bismuto di piombo, così come nel controllo del carbonio grafítico nel ferro fuso. Inoltre è usato come deossidante nella fabbricazione di molti acciai; come agente riduttore nella preparazione di metalli come cromo, torio, zirconio ed uranio e come separazione del materiale per le miscele gassose di azoto e argon. Il calcio è un elemento legante usato nella produzione di alluminio, berillio, rame, piombo e magnesio. E' inoltre usato nella produzione di cementi e malte usati nella costruzione di edifici.

Le analisi chimiche hanno restituito valori di calcio compresi tra un minimo di 2432 $\mu\text{g/g}$ registrato con il biosensore attivo *Lolium italicum* e un massimo di 19217 $\mu\text{g/g}$ registrato con il biosensore attivo *Hypnum cupressiforme*.

Potassio

Potassio	Media ($\mu\text{g/g}$)	STD	CVx100	Minimo ($\mu\text{g/g}$)	1° quartile ($\mu\text{g/g}$)	Mediana ($\mu\text{g/g}$)	3° quartile ($\mu\text{g/g}$)	Max ($\mu\text{g/g}$)	Asimme.
<i>L. italicum</i> giugno	59367	12581	21	37577	48577	61557	70620	74002	-0.45
<i>L. italicum</i> luglio	26980	4491	17	20417	23348	26297	30149	35533	0.54
<i>L. italicum</i> agosto	41408	3110	8	35570	39385	41277	43082	46440	-0.02
<i>L. italicum</i> settembre	70412	4591	7	60340	67708	71755	73189	77362	-0.86
<i>H. cupressiforme</i>	3167	916	29	1620	2873	3062	3631	5137	0.36

La maggior parte del potassio si trova nella crosta terrestre sotto forma di minerali, come feldspati ed argilla. Il potassio è da essi rilasciato tramite erosione, che spiega come mai c'è molto di questo elemento nel mare (0.75 g/litro).

Il potassio è un elemento chiave per le piante. Nonostante sia solubile in acqua, solo una minima parte è persa nel terreno, perchè come viene rilasciato da piante morte ed escrementi di animali, si lega rapidamente alle particelle di argilla, pronto per essere riassorbito dalle radici di altre piante.

La maggior parte del potassio (95 %) è utilizzato come componente dei fertilizzanti ed il resto va soprattutto a formare l'idrossido di potassio (KOH), tramite elettrolisi di una soluzione di cloruro di potassio, e trasformandolo quindi in carbonato di potassio (K₂CO₃). Il carbonato di potassio è usato nell'industria del vetro, soprattutto per il vetro usato per fare televisori, mentre l'idrossido di potassio è usato per fare sapone liquido e detergenti. Un pò di cloruro di potassio va a finire in prodotti farmaceutici, gocce medicali e iniezioni di sale.

Altri sali di potassio sono usati nei forni per il pane, nella fotografia e nella conciatura della pelle e per fare sali ionizzanti. In tutti i casi è l'anione negativo, non il potassio, a costituire la chiave applicativa. Le analisi chimiche hanno restituito valori di potassio compresi tra un minimo di 1620 µg/g registrato con il biosensore attivo *Hypnum cupressiforme* e un massimo di 73139 µg/g registrato con il biosensore attivo *Lolium italicum* nel mese di settembre.

Nichel

Nichel	Media (µg/g)	STD	CVx100	Minimo (µg/g)	1°quartile (µg/g)	Mediana (µg/g)	3°quartile (µg/g)	Max (µg/g)	Asimme.
<i>L. italicum</i> giugno	3.34	2.17	65.04	0.54	1.65	3.31	4.64	6.94	0.27
<i>L. italicum</i> luglio	2.62	0.59	22.51	1.60	2.15	2.70	2.90	3.50	-0.11
<i>L. italicum</i> agosto	3.78	1.77	46.78	2.40	2.75	3.35	3.63	8.40	2.09
<i>L. italicum</i> settembre	0.94	0.35	36.91	0.50	0.68	0.90	1.13	1.50	0.37
<i>H. cupressiforme</i>	13.47	25.62	190.24	2.50	4.68	6.80	7.88	94.60	3.43

La maggior parte del nichel presente sulla terra è inaccessibile perché è intrappolato nel nucleo fuso ferro-nichel del pianeta, che è formato dal 10 % di nichel.

Il contenuto nel suolo può variare da 0,2 ppm fino a 450 ppm, in alcune argille e terreni argillosi, la media è intorno ai 20 ppm. Il nichel si trova unito allo zolfo nella *millerite*, con l'arsenico nel minerale *niccolite* e con arsenico e zolfo nel nichel *glace*.

La maggior parte dei minerali da cui il nichel è estratto sono solfuri del ferro-nichel, come la *pentlandite*.

L'uso principale è nella preparazione delle leghe che conferisce a quest'ultima proprietà particolari come resistenza, duttilità e resistenza alla corrosione ed al calore. Molti acciai inossidabili contengono il nichel: circa il 65% del nichel consumato nel mondo occidentale è usato per fare acciaio inossidabile, la cui composizione può variare, ma è tipicamente ferro con 18% cromo e 8% nichel.

La maggior parte dei composti di nichel, che sono liberati nell'ambiente, viene assorbita da sedimenti o particelle del terreno e per diventare di conseguenza immobile. Nei terreni silicei tuttavia è legato per diventare più mobile e spesso si ritrova nelle falde freatiche.

Il nichel non è noto per accumularsi in piante o in animali, di conseguenza non si bioingrandisce nel ciclo alimentare.

Dalla letteratura si evince che la concentrazione nelle piante in zone non contaminate varia da 0.20 a 3 $\mu\text{g/g}$. Kovàcs M. (1989,1994). I risultati ottenuti per l'area oggetto di studio riportano valori medi coincidenti con i valori considerabili di naturalità. Solo in qualche stazione sono stati rilevati valori massimi superiori ai limiti considerati di naturalità e nella fattispecie è il biosensore *Hypnum cupressiforme* a restituire le maggiori concentrazioni. Tale comportamento è probabilmente legato alla maggiore durata dell'esposizione del biosensore in questione.

Piombo

Piombo	Media ($\mu\text{g/g}$)	STD	CVx100	Minimo ($\mu\text{g/g}$)	1°quartile ($\mu\text{g/g}$)	Mediana ($\mu\text{g/g}$)	3°quartile ($\mu\text{g/g}$)	Max ($\mu\text{g/g}$)	Asimme.
<i>L. italicum</i> giugno	14.76	7.37	49.92	3.38	10.90	12.62	21.58	24.67	-0.06
<i>L. italicum</i> luglio	2.28	1.24	54.52	1.10	1.30	1.70	3.28	4.30	0.87
<i>L. italicum</i> agosto	6.03	7.55	125.34	0.50	1.48	2.90	6.48	26.10	2.05
<i>L. italicum</i> settembre	0.39	0.55	140.37	0.05	0.20	0.20	0.30	1.80	2.67
<i>H. cupressiforme</i>	25.99	52.33	201.34	4.90	8.38	12.20	13.85	191.80	3.44

Il piombo è presente naturalmente nell'ambiente, tuttavia, il maggior contributo dell'elemento è conseguente alle attività umane. Con l'applicazione del piombo nella benzina si è formato un ciclo artificiale del piombo, che porta all'inizio della formazione di sali (cloro, bromo, ossidi) che entrano nell'ambiente attraverso gli scarichi delle automobili: le particelle più grandi finiscono immediatamente sul terreno o nell'acqua superficiale inquinandola, mentre le particelle più piccole

attraverseranno rimarranno nell'atmosfera e attraverso lunghe distanze. Una parte di questo piombo ricade sulla terra sotto forma di pioggia.

Questo ciclo, generato da attività antropiche, è molto più esteso di quello naturale e pertanto l'inquinamento da piombo viene considerato un problema ambientale.

Il piombo è anche utilizzato come maggior costituente nelle batterie, come elemento colorante nei vetri ceramici, nei proiettili e in alcune candele per trattare la cera.

Il piombo si accumula nei corpi di organismi acquatici e terrestri, con effetti dannosi sulla salute.

Le funzioni del terreno sono disturbate dalla presenza del piombo, particolarmente in prossimità delle strade principali e dei terreni coltivabili. Anche gli organismi terrestri possono soffrire di avvelenamento da piombo che è un elemento chimico particolarmente pericoloso, dal momento che può accumularsi non soltanto nei diversi organismi, ma anche nell'intera catena alimentare.

L'analisi statistica ha restituito valori di concentrazione medie molto inferiori alle concentrazioni naturali riportati da Riss A., che indica 5 $\mu\text{g/g}$ il limite massimo naturale. Per questo periodo di gestione le concentrazioni di piombo sono risultate inferiori ai limiti naturali in tutti i cicli di indagine condotti con il biosensore *Lolium italicum*; di contro, sono risultate maggiori le concentrazioni fatte rilevare dal biosensore *Hypnum cupressiforme*. Anche in questo caso, tale comportamento è probabilmente alla maggiore durata dell'esposizione di quest'ultimo.

Vanadio

Vanadio	Media ($\mu\text{g/g}$)	STD	CVx100	Minimo ($\mu\text{g/g}$)	1°quartile ($\mu\text{g/g}$)	Mediana ($\mu\text{g/g}$)	3°quartile ($\mu\text{g/g}$)	Max ($\mu\text{g/g}$)	Asimme.
<i>L. italicum</i> giugno	4.60	1.99	43.34	2.09	2.31	5.58	6.16	6.80	-0.33
<i>L. italicum</i> luglio	1.53	2.24	146.26	0.50	0.68	0.90	1.15	8.60	3.37
<i>L. italicum</i> agosto	0.80	0.26	32.86	0.50	0.60	0.75	0.83	1.40	1.37
<i>L. italicum</i> settembre	0.20	0.13	67.42	0.10	0.10	0.15	0.23	0.50	1.33
<i>H. cupressiforme</i>	14.81	30.34	204.88	3.00	5.10	6.80	7.25	111.00	3.44

Il vanadio non si trova in natura ma si presenta in circa 65 minerali differenti, fra cui la *patronite*, la *vanadinite* ed la *carnotite* ed è inoltre presente nella *bauxite*, nel carbone, nel petrolio greggio, nell'argillite petrolifera e nelle sabbie bituminose.

Il vanadio è abbondante nella maggior parte dei terreni, in quantità variabili, ed è assunto dalle piante in livelli che riflettono la relativa disponibilità.

Circa l'80% del vanadio prodotto è usato come ferro-vanadio o come additivo per l'acciaio, mescolato con l'alluminio in leghe di titanio è usato nei motori a propulsione e nei profili aerei ad alta velocità.

L'ossido di vanadio (V_2O_5) è usato come catalizzatore nella produzione di acido solforico ed anidride maleica e per fare la ceramica.

Il vanadio può essere trovato nell'ambiente in alghe, piante, invertebrati, pesci ed in molte altre.

In letteratura si ritrovano valori di concentrazione in foglie di querce compresi tra 0.1 e 1 $\mu\text{g/g}$. Nell'area oggetto di studio i valori medi sono risultati inferiori ai limiti naturali per il biosensore *Lolium italicum*, con qualche stazione che ha fatto però registrare valori massimi superiori ai limiti indicati in letteratura. L'*Hypnum cupressiforme* ha invece restituito valori di concentrazione maggiori in tutte le stazioni di campionamento.

Zolfo

Zolfo	Media ($\mu\text{g/g}$)	STD	CVx100	Minimo ($\mu\text{g/g}$)	1°quartile ($\mu\text{g/g}$)	Mediana ($\mu\text{g/g}$)	3°quartile ($\mu\text{g/g}$)	Max ($\mu\text{g/g}$)	Asimme.
<i>L. italicum</i> giugno	0.23	0.03	12.96	0.19	0.21	0.25	0.25	0.27	-0.50
<i>L. italicum</i> luglio	0.23	0.02	8.37	0.20	0.21	0.22	0.24	0.25	0.20
<i>L. italicum</i> agosto	0.23	0.01	5.72	0.21	0.22	0.23	0.24	0.25	-0.11
<i>L. italicum</i> settembre	0.23	0.03	11.29	0.19	0.21	0.22	0.24	0.27	0.48
<i>H. cupressiforme</i>	0.20	0.04	19.07	0.14	0.16	0.21	0.22	0.25	-0.33

Lo zolfo è un non-metallo multivalente, abbondante, inodore e insapore. Nella sua forma nativa è un solido cristallino giallo e in natura può essere trovato come elemento puro o come minerale (sotto forma di solfato e solfuro).

Lo zolfo è uno dei componenti principali del carbone; infatti, la caratterizzazione del carbone (ossia l'insieme delle determinazioni analitiche finalizzate alla determinazione della composizione chimica) serve tra l'altro per determinare il tenore in peso dei principali costituenti del carbone stesso: carbonio, idrogeno, ossigeno, zolfo e azoto.

Lo zolfo attraverso il suo derivato principale, l'acido solforico (H_2SO_4), è uno degli elementi più importanti usati come materia prima industriale.

Le concentrazioni medie di zolfo determinate nei campioni risultano al di sotto del valore naturale (corrispondente rispettivamente a 0,3 % per Lindt T.J. ed a 0,25 % per Markert B.). per lo zolfo non sono state mai registrate concentrazioni maggiori ai limiti di naturalità per nessun biosensore utilizzato.

7.4 - Istogrammi delle variazioni stagionali

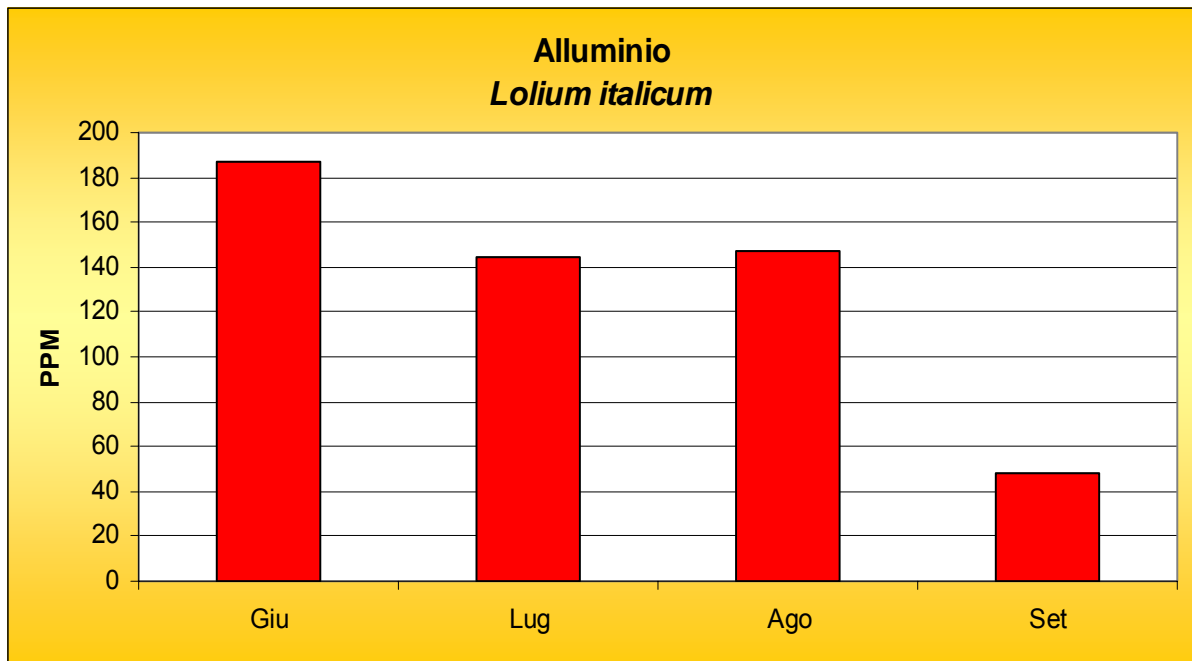


Figura 29 Variazione della concentrazione media di alluminio registrata nei singoli cicli di indagine con il biosensore attivo *Lolium italicum*

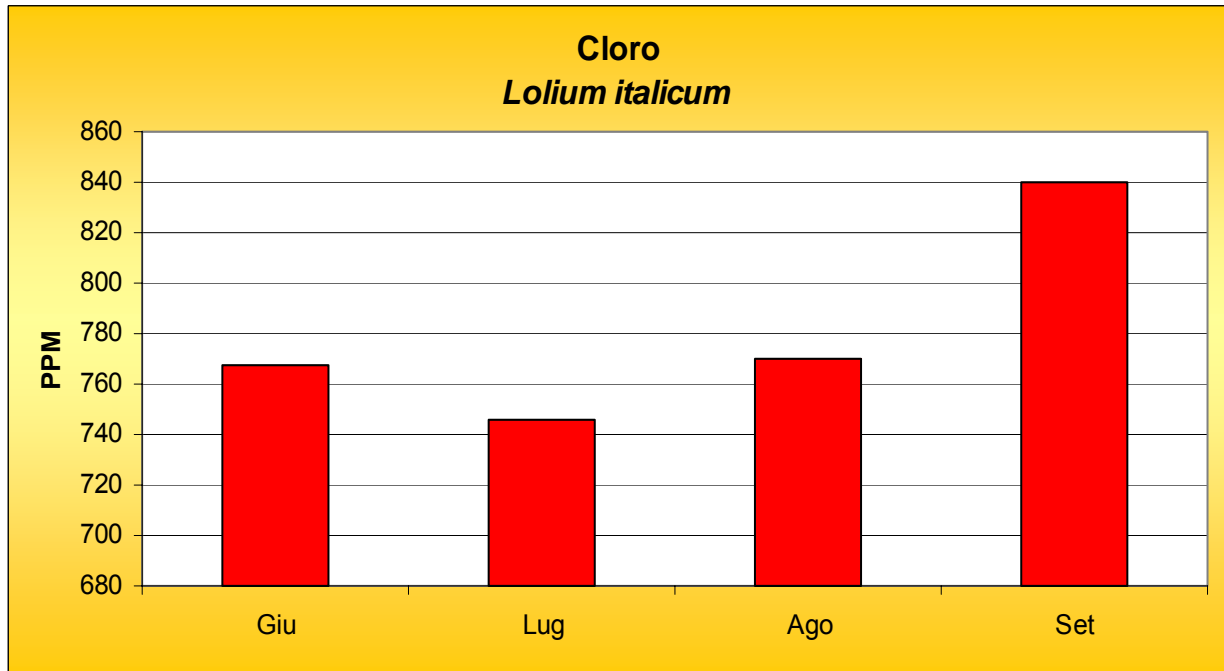


Figura 30 Variazione della concentrazione media di cloro registrata nei singoli cicli di indagine con il biosensore attivo *Lolium italicum*

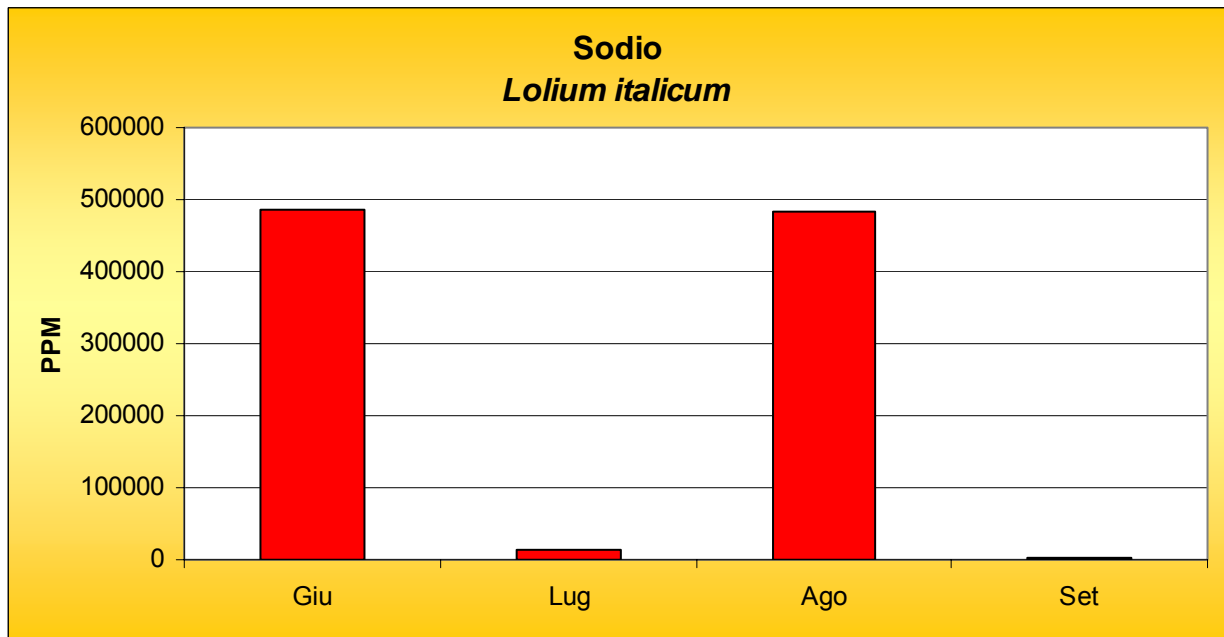


Figura 31 Variazione della concentrazione media di sodio registrata nei singoli cicli di indagine con il biosensore attivo *Lolium italicum*

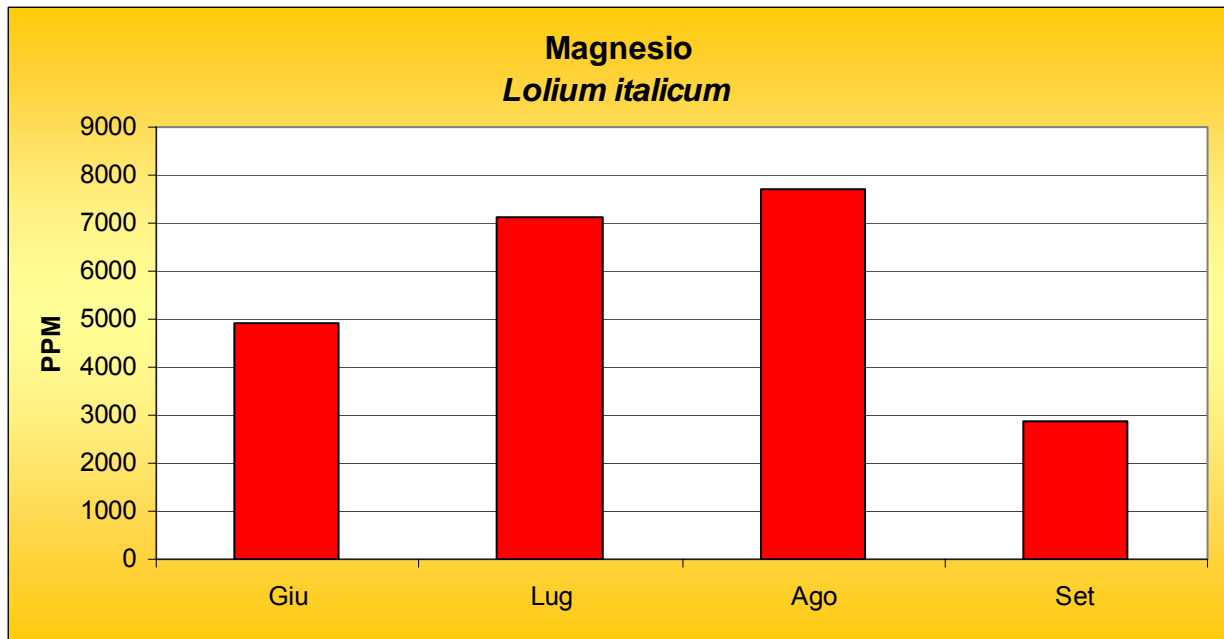


Figura 32 Variazione della concentrazione media di magnesio registrata nei singoli cicli di indagine con il biosensore attivo *Lolium italicum*

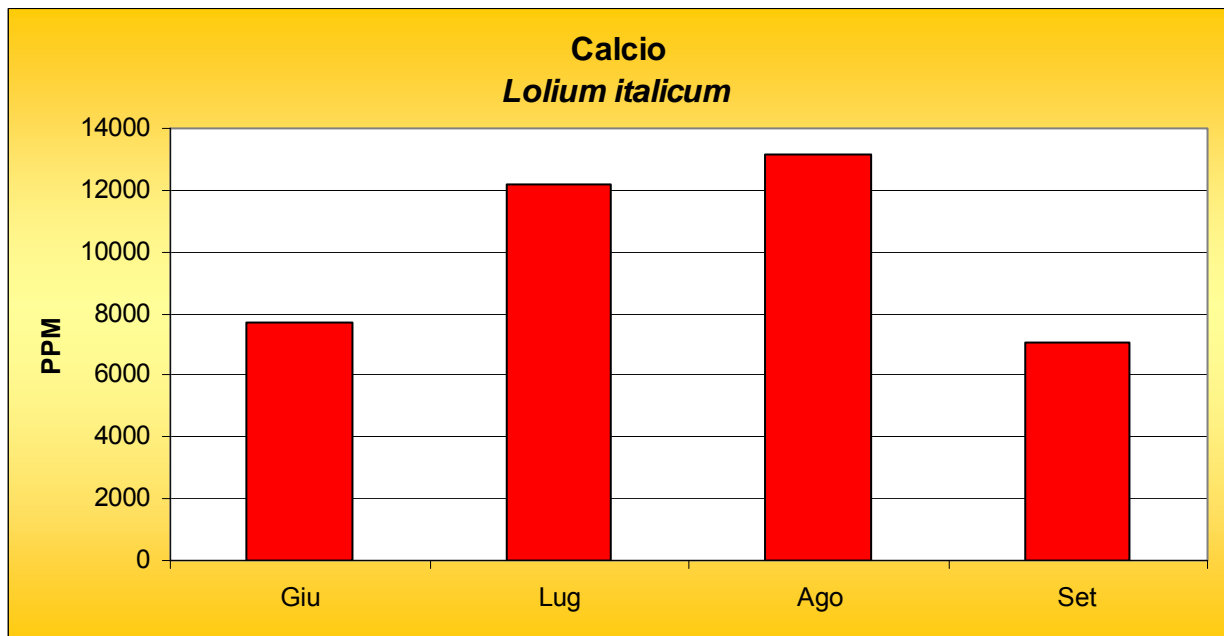


Figura 33 Variazione della concentrazione media di calcio registrata nei singoli cicli di indagine con il biosensore attivo *Lolium italicum*

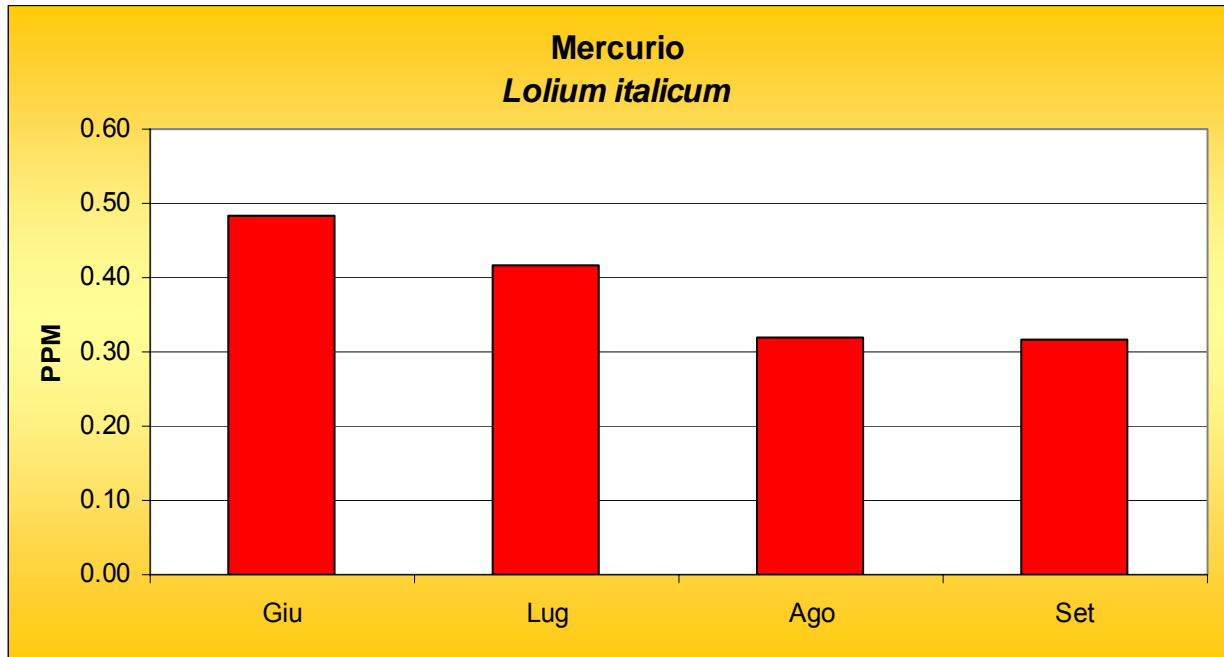


Figura 34 Variazione della concentrazione media di mercurio registrata nei singoli cicli di indagine con il biosensore attivo *Lolium italicum*

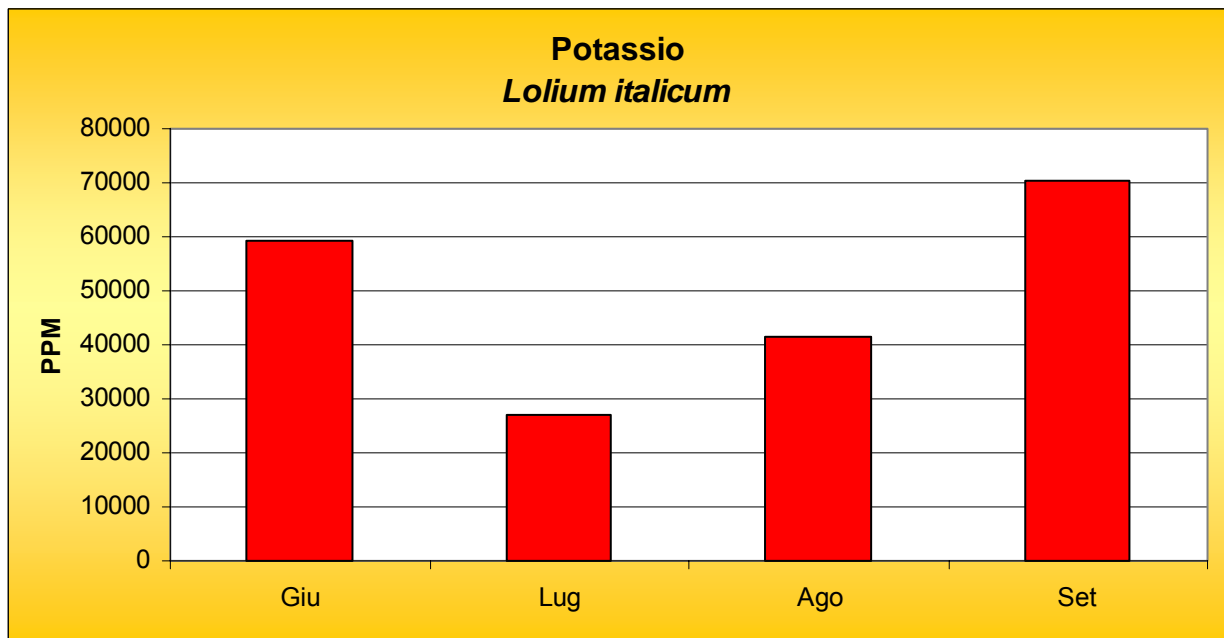


Figura 35 Variazione della concentrazione media di potassio registrata nei singoli cicli di indagine con il biosensore attivo *Lolium italicum*

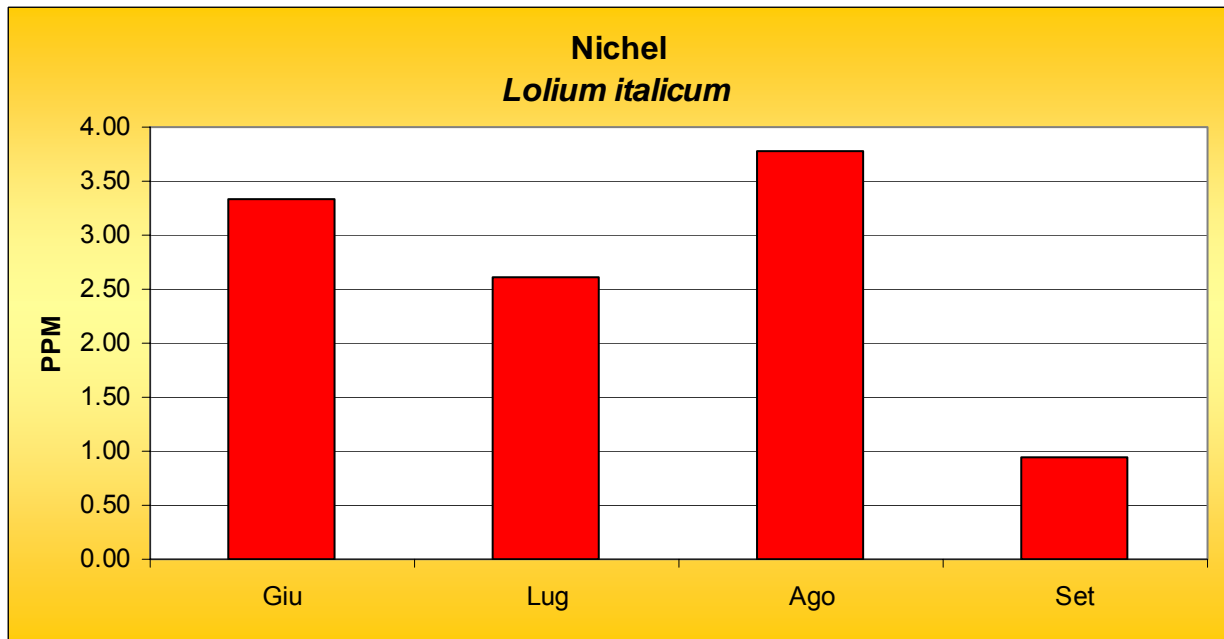


Figura 36 Variazione della concentrazione media di nichel registrata nei singoli cicli di indagine con il biosensore attivo *Lolium italicum*

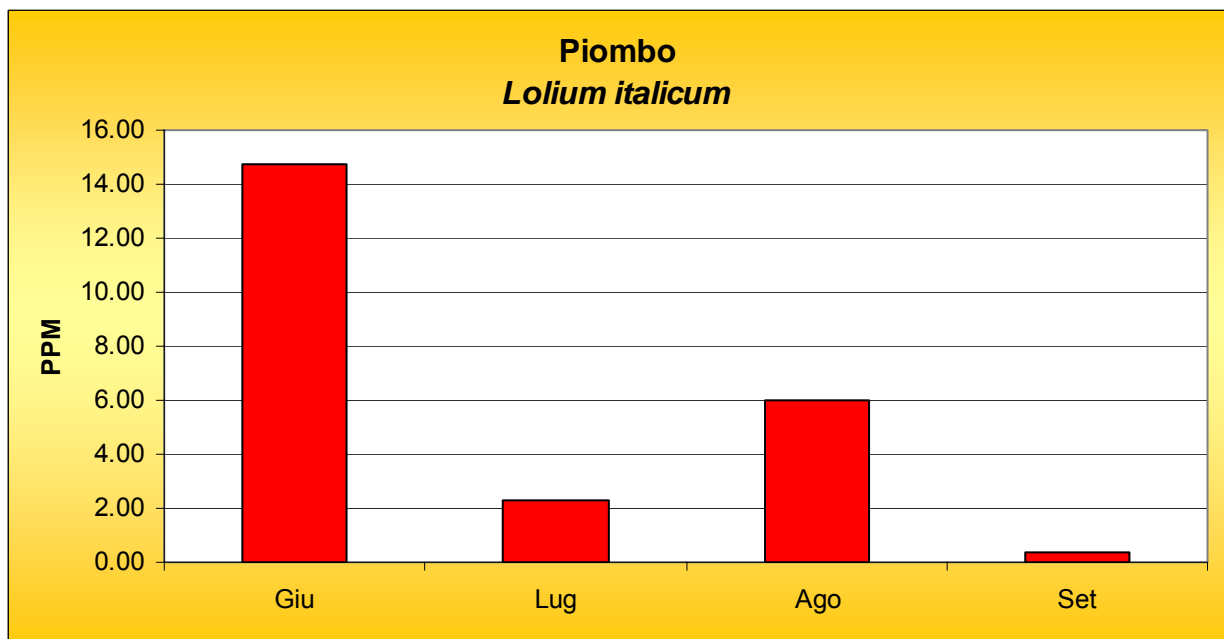


Figura 37 Variazione della concentrazione media di piombo registrata nei singoli cicli di indagine con il biosensore attivo *Lolium italicum*

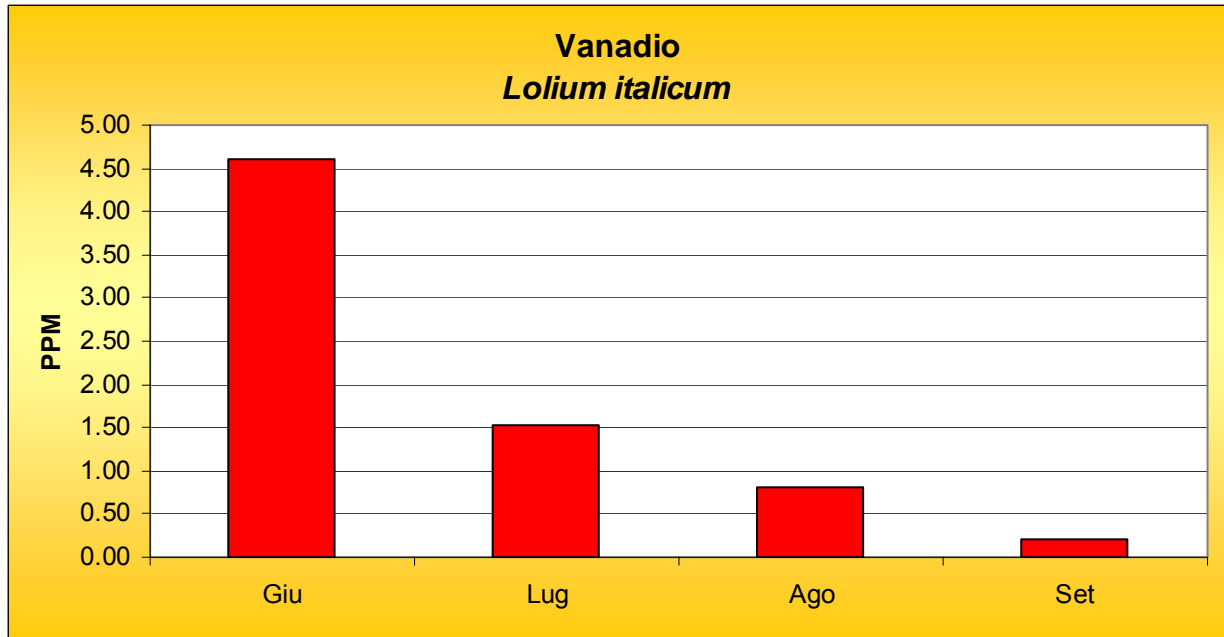


Figura 38 Variazione della concentrazione media di vanadio registrata nei singoli cicli di indagine con il biosensore attivo *Lolium italicum*

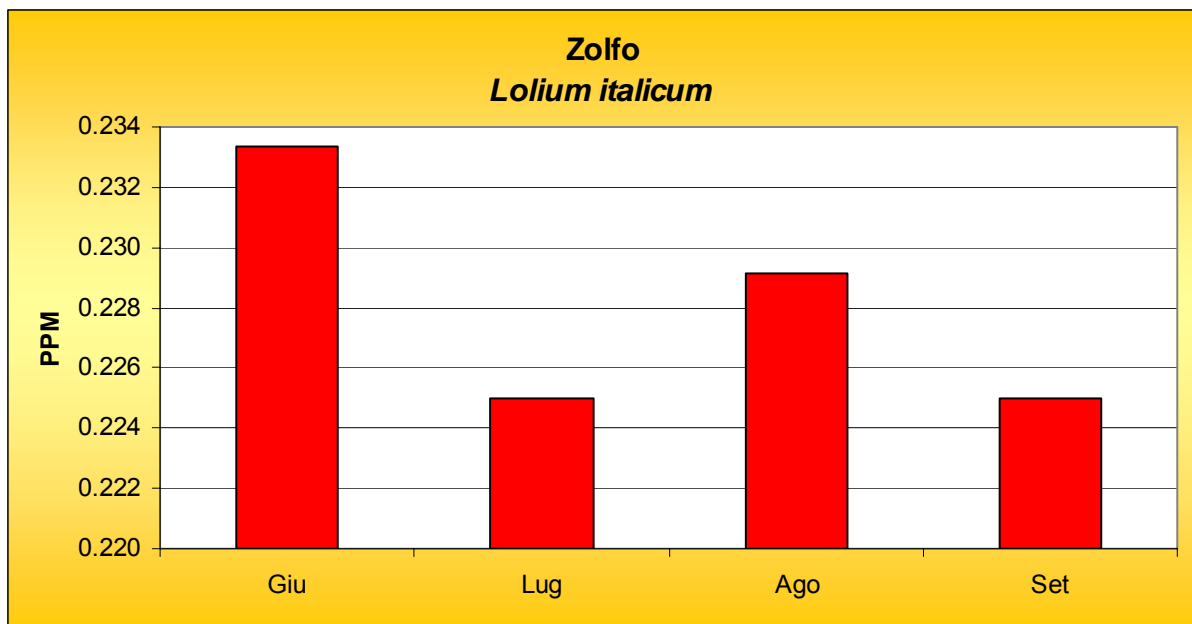


Figura 39 Variazione della concentrazione media di zolfo registrata nei singoli cicli di indagine con il biosensore attivo *Lolium italicum*

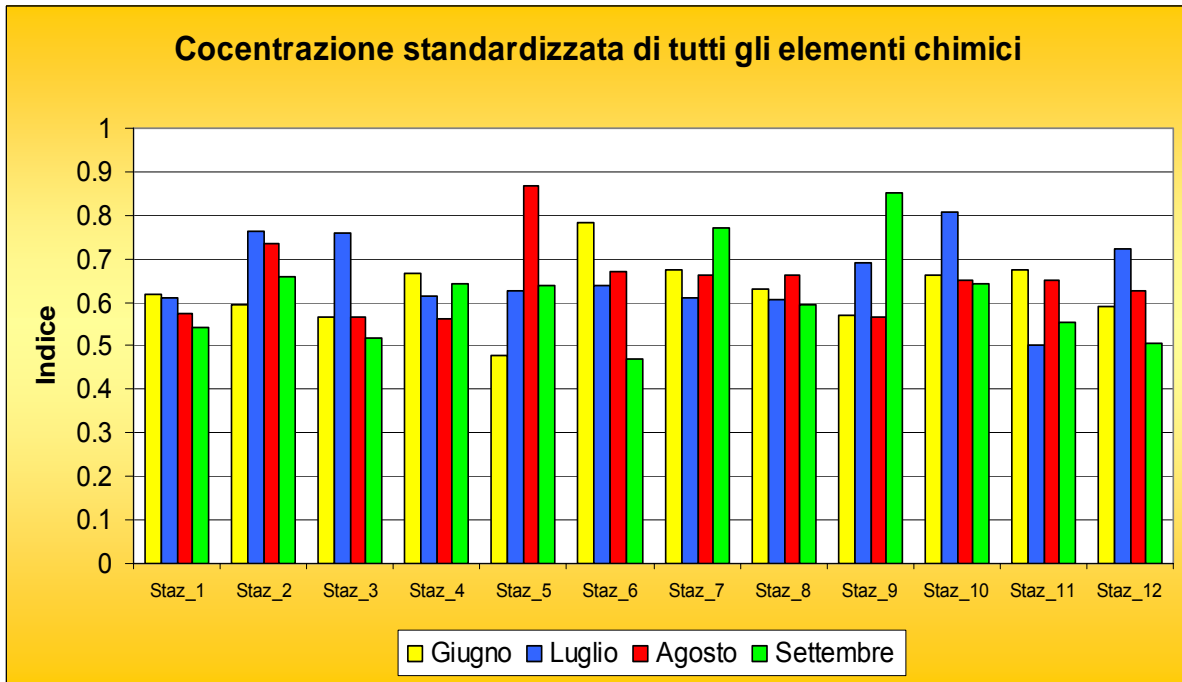


Figura 40 Variazione della concentrazione generale di tutti gli elementi chimici, registrata nei singoli cicli di indagine con il biosensore attivo *Lolium italicum*

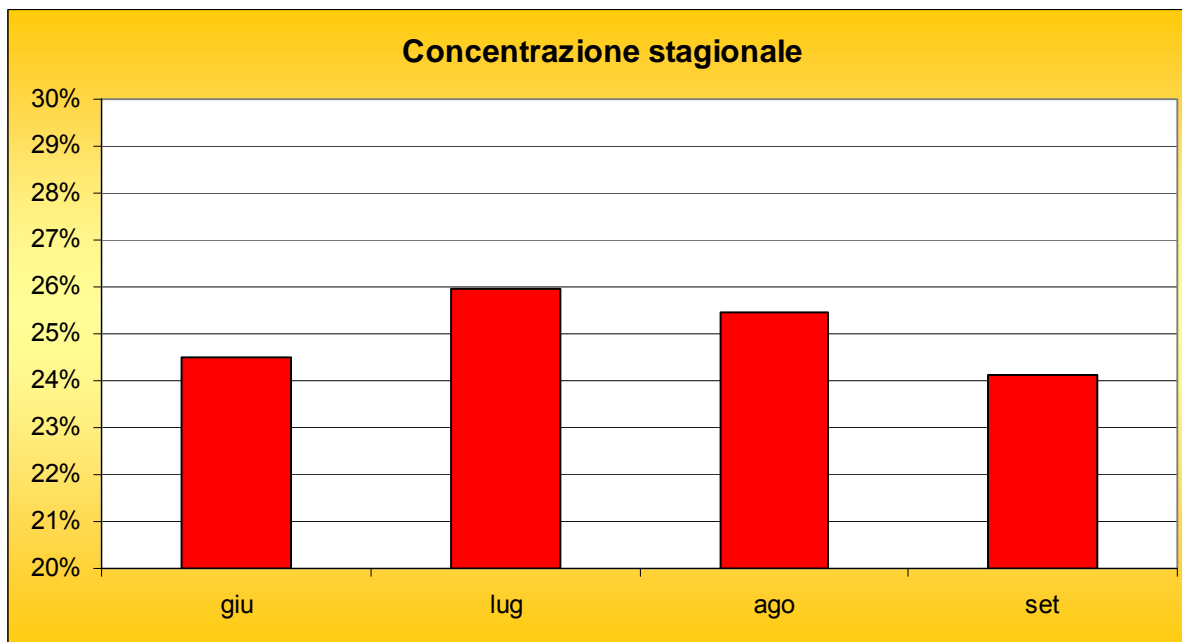


Figura 41 Variazione stagionale media di tutti gli elementi chimici monitorati (valori standardizzati)

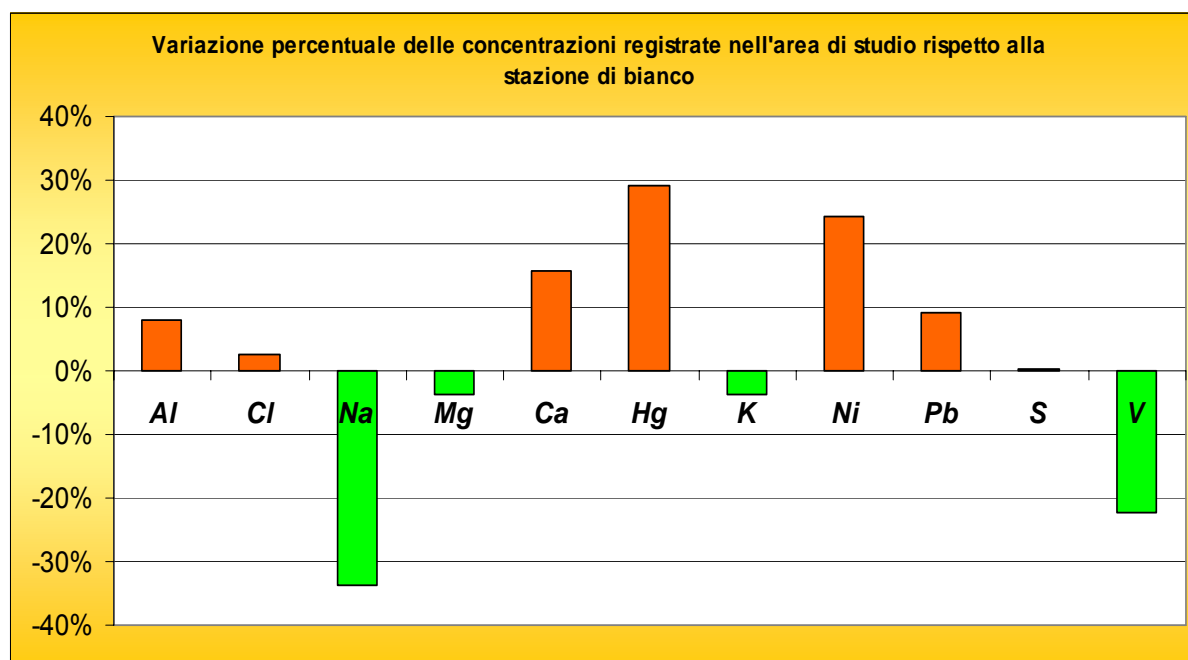


Figura 42 Variazione percentuale, in aumento o in diminuzione delle concentrazioni medie di ciascun elemento, registrate nell'area di studio, rispetto alle concentrazioni registrate nella stazione n°12 (stazione di bianco/controllo)

Dall'analisi temporale condotta sul biosensore attivo *Lolium italicum*, relativa ai quattro mesi di indagine e riportata negli istogrammi proposti, si mette in evidenza un comportamento peculiare con un andamento stagionale ben definito.

Prendendo in considerazione tutti gli elementi chimici monitorati, standardizzando gli stessi per abbattere la differenza nelle scale dei valori e facendo la medie dei valori rilevati, emerge che il periodo in cui si registrano le maggiori concentrazioni corrisponde la mese di luglio, seguito dal mese di giugno. Per il mese di giugno e settembre si rilevano concentrazioni minori e pressoché identiche (fig. 41).

Il grafico riportato in figura 42, è un istogramma che descrive quale sia la differenza di concentrazione tra i valori rilevati nell'intera area di studio per ciascun elemento chimico e i valori rilevati nella stazione attiva n°12. Tale stazione ubicata nel territorio di Orciano Pisano (16 km a nord del comparto industriale di Rosignano Solvay), è stata implementata nella rete quale stazione di Bianco/Controllo, per il confronto e la calibrazione dei risultati ottenuti.

Dal confronto dei risultati con la stazione di Bianco/Controllo, è emerso che nel territorio in esame, il sodio ha fatto registrare concentrazioni medie inferiori di circa il 30%, il magnesio e il potassio di circa il 5%, il vanadio di circa il 20%. Dallo stesso confronto è emerso, inoltre, che nel territorio in esame l'alluminio ha fatto registrare

concentrazioni medie superiori di circa il 10%, il cloro di circa 5%, il calcio di circa il 15%, il mercurio di circa il 30%, il nichel di circa il 25% e il piombo di circa il 10%. Per lo zolfo si registrano in media le stesse concentrazioni sia sull'area di studio che nella stazione di controllo.

Nel dettaglio dell'analisi di ciascun elemento chimico monitorato, si assiste alla situazione seguente:

- Alluminio, mercurio e vanadio , assumono un comportamento molto simile, con le maggiori concentrazioni fatte registrare nel mese di giugno e con un chiaro trend in diminuzione nel corso dell'indagine;
- Cloro e potassio, mettono in evidenza una situazione generale in cui si denota un trend in aumento da giugno verso settembre, con i massimi di concentrazione in corrispondenza del mese di settembre.
- Nichel, piombo e zolfo, mettono in evidenza una situazione ambientale dove le maggiori concentrazioni si registrano nei mesi di giugno e agosto, con le concentrazioni minori corrispondenti ai mesi di luglio e settembre.
- Calcio e magnesio, elementi dal comportamento molto simile, hanno restituito le concentrazioni maggiori in corrispondenza dei mesi di luglio e agosto. Si evidenzia un trend in aumento da giugno verso agosto con una successiva diminuzione in corrispondenza di settembre.
- Sodio, ha assunto un comportamento atipico, con le maggiori concentrazioni in corrispondenza dei mesi di giugno e agosto, le concentrazioni minime in corrispondenza dei mesi di luglio e settembre, con una forte differenza di concentrazione tra le concentrazioni minime e massime.

7.5 - Distribuzione spaziale degli elementi chimici

Come descritto nel paragrafo 7.2, le elaborazioni per lo studio della distribuzione degli elementi chimici sul territorio sono state condotte su tutti i biosensori vegetali e i risultati ottenuti sono di seguito riportati. Le mappe tematiche elaborate rappresentano i risultati geostatistica eseguita per tutti i metalli pesanti monitorati e per tutte le metodiche di indagine. Le mappe tematiche sono carte bidimensionali che mettono in evidenza con differenti gradazioni di colori la distribuzione spaziale degli elementi chimici sul territorio. La scala cromatica va dal verde (minore concentrazione) al rosso (maggiore concentrazione), i valori di concentrazione per ogni intervallo di colore è riportato in legenda.

Per ciascun elemento chimico è stata creata una scala “ad hoc” in funzione dei valori fatti registrare dall’elemento in questione, e, al fine di permettere il confronto dei risultati, tutti i valori sono espressi in Parti Per Milione (PPM⁶).

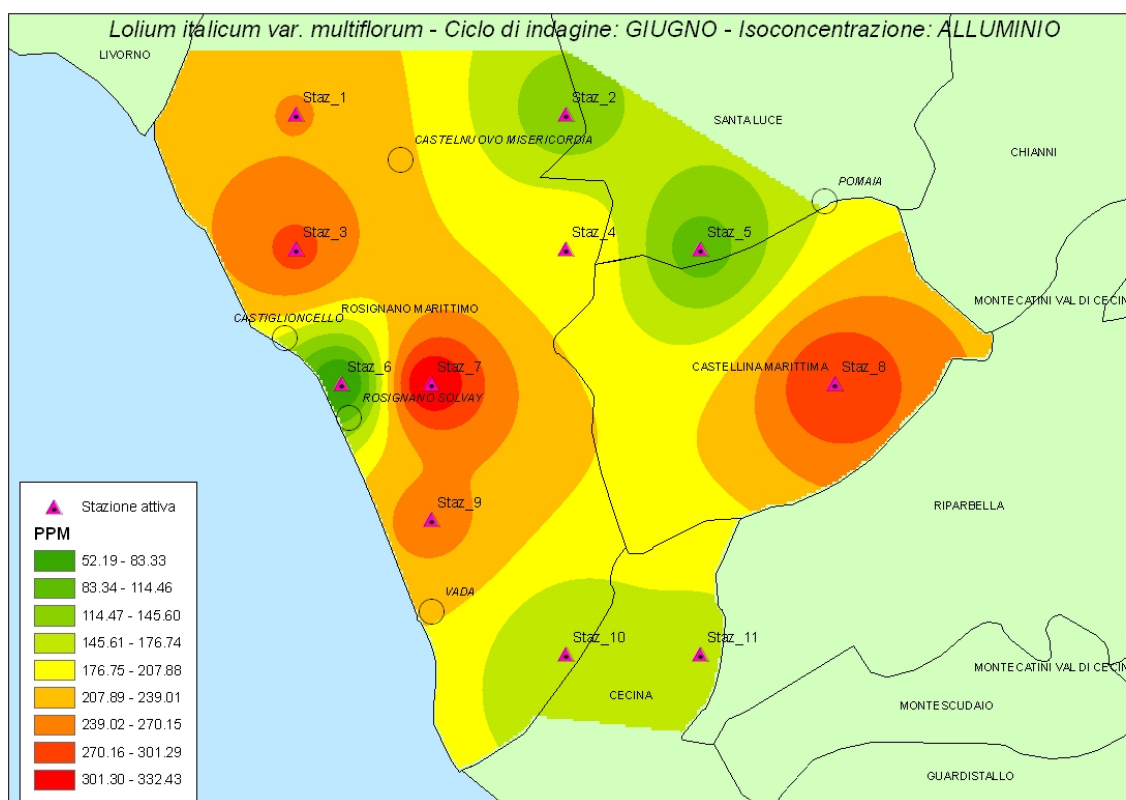


Figura 43 Mappa di isoconcentrazione dell'alluminio redatta per il ciclo di indagine condotto in giugno

⁶ Si ricorda che per la conversione 1 PPM corrisponde a 1 $\mu\text{g/g}$

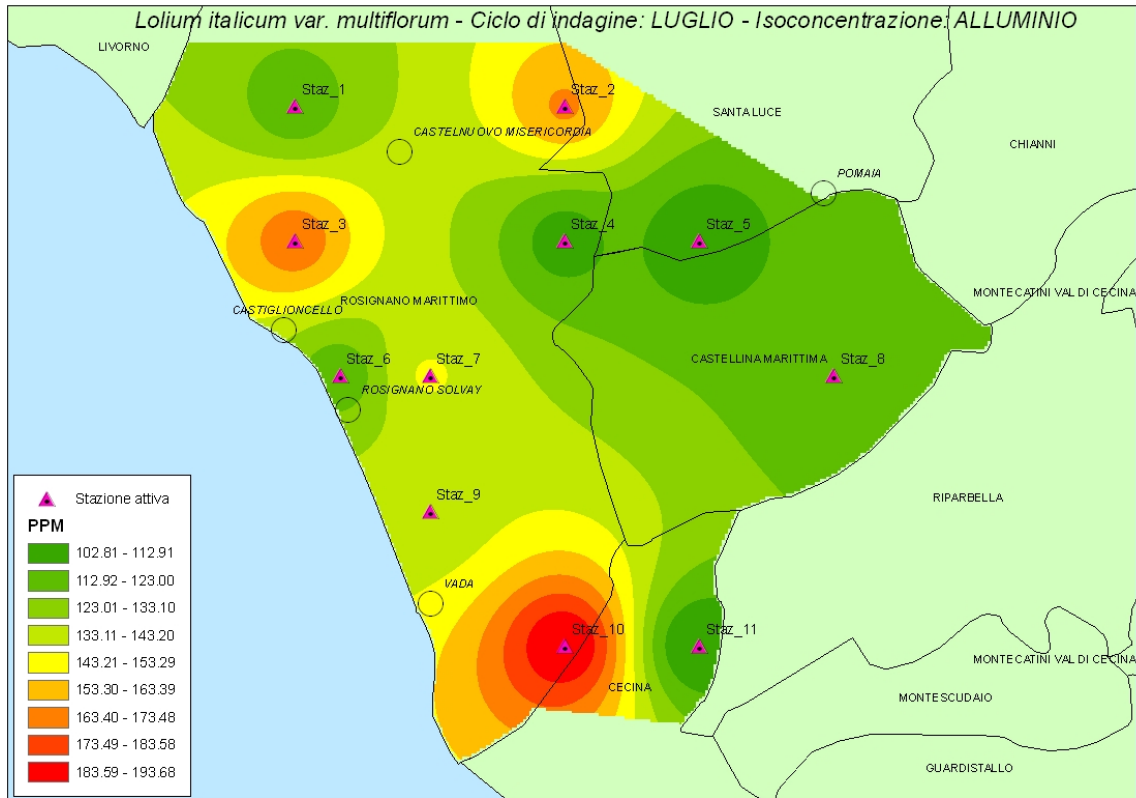


Figura 44 Mappa di isoconcentrazione dell'alluminio redatta per il ciclo di indagine condotto in luglio

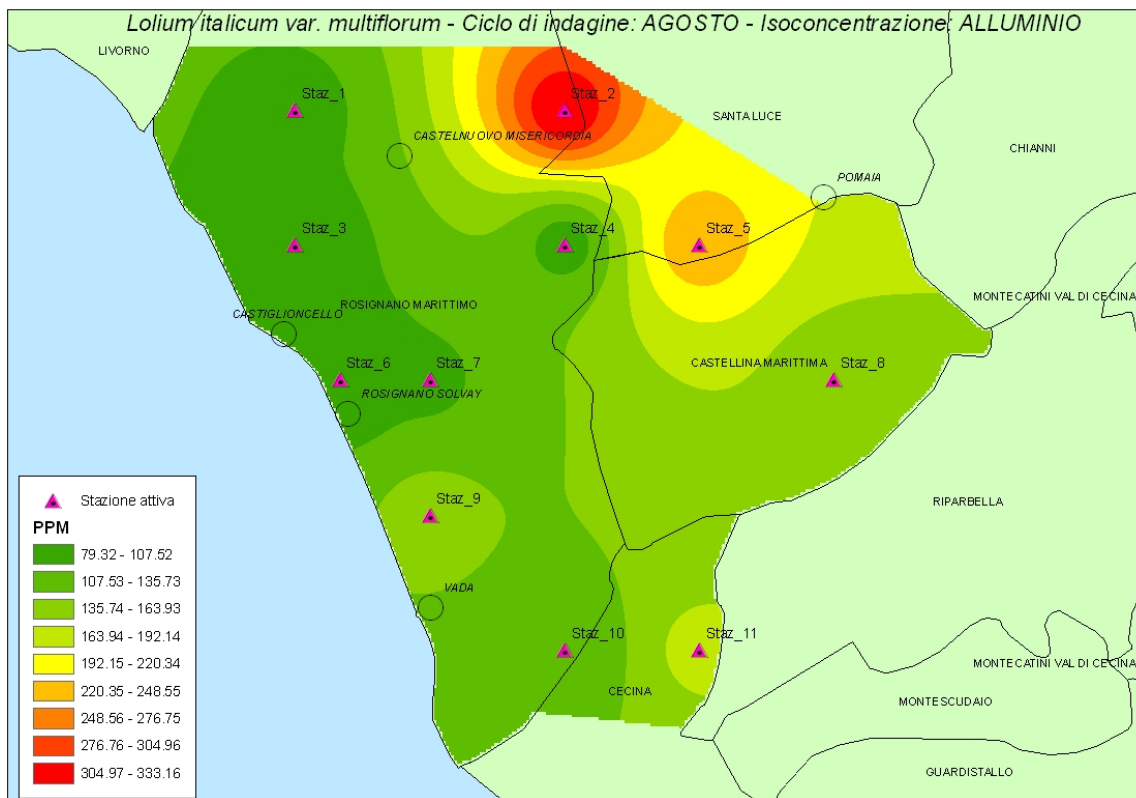


Figura 45 Mappa di isoconcentrazione dell'alluminio redatta per il ciclo di indagine condotto in agosto

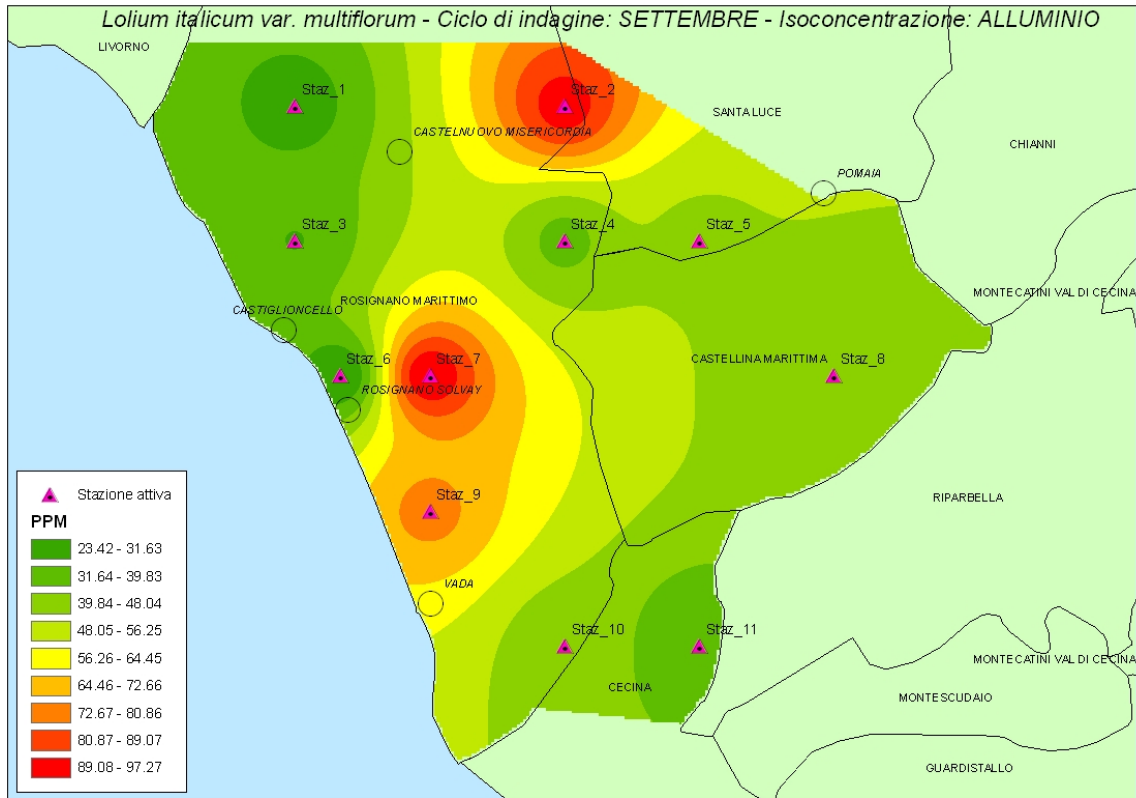


Figura 46 Mappa di isoconcentrazione dell'alluminio redatta per il ciclo di indagine condotto in settembre

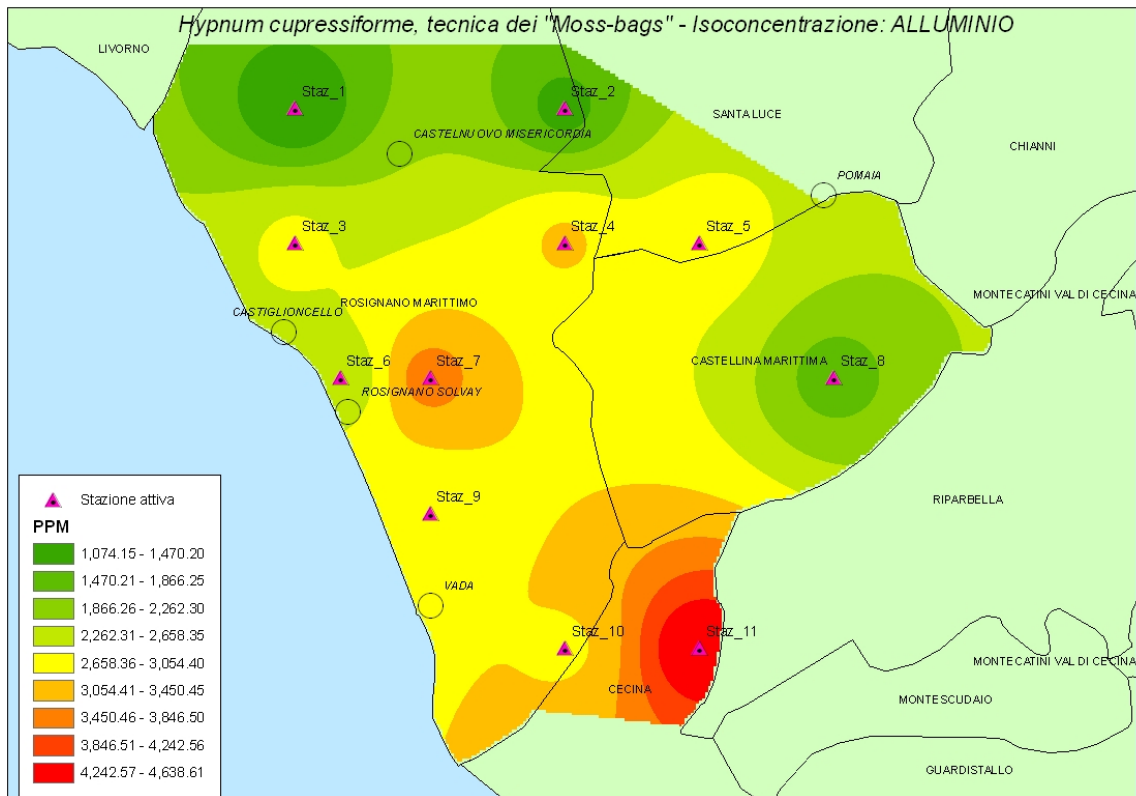


Figura 47 Mappa di isoconcentrazione dell'alluminio redatta per il biosensore l'*Hypnum cupressiforme*

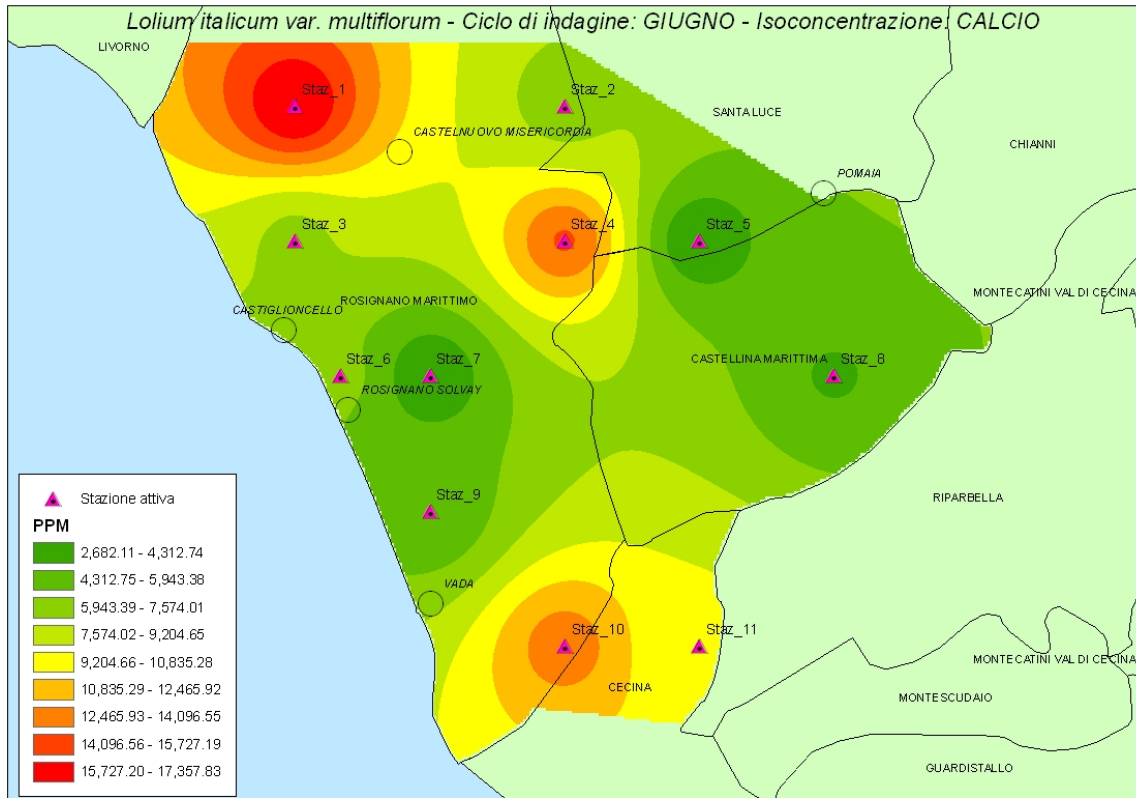


Figura 48 Mappa di isoconcentrazione del calcio redatta per il ciclo di indagine condotto in giugno

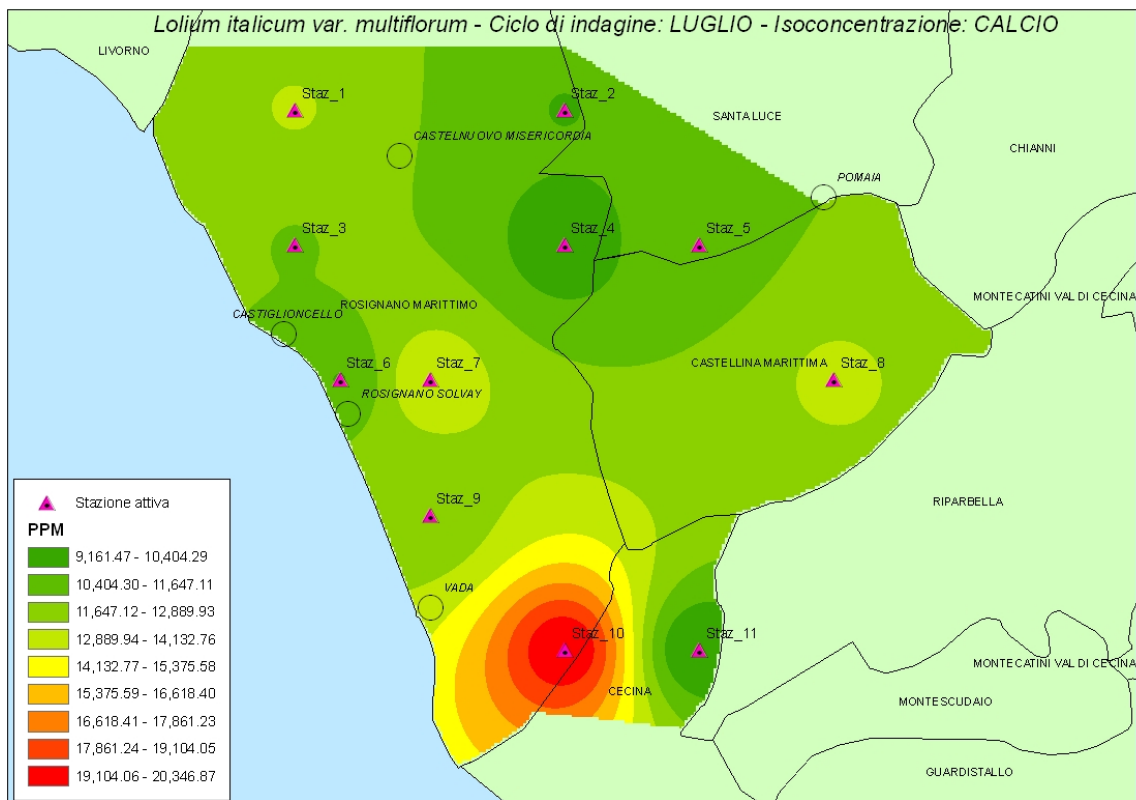


Figura 49 Mappa di isoconcentrazione del calcio redatta per il ciclo di indagine condotto in luglio

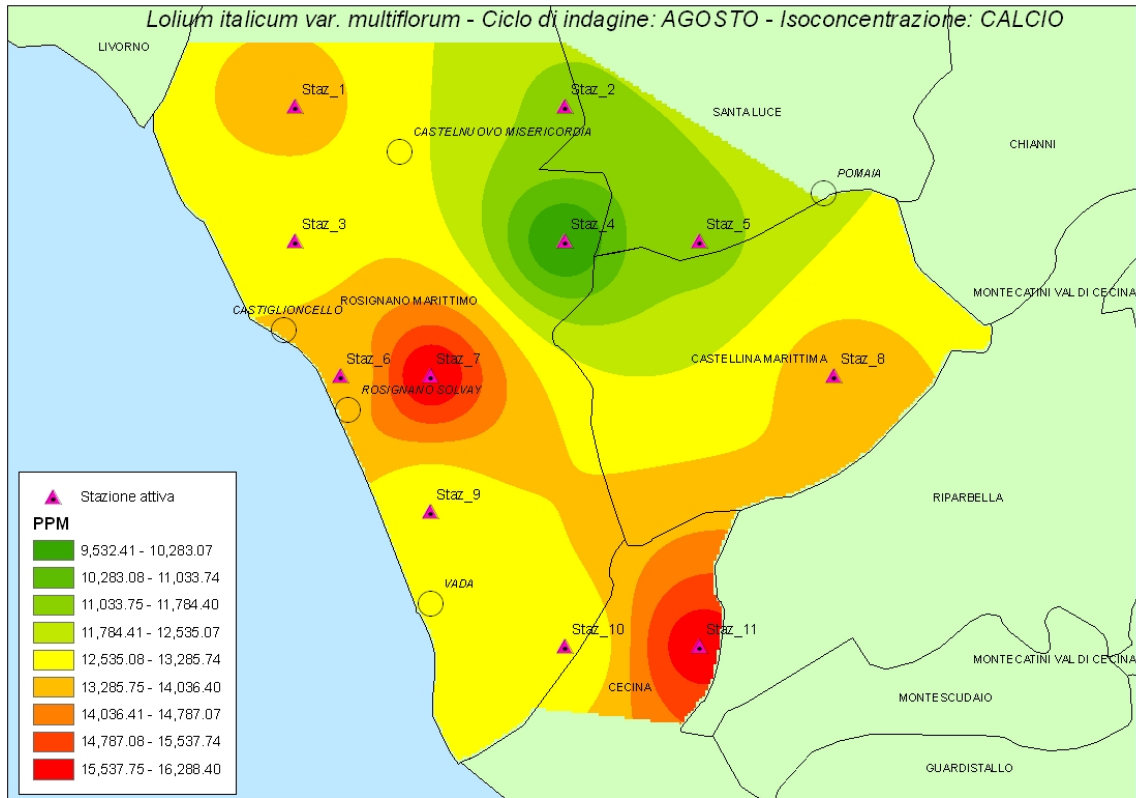


Figura 50 Mappa di isoconcentrazione del calcio redatta per il ciclo di indagine condotto in agosto

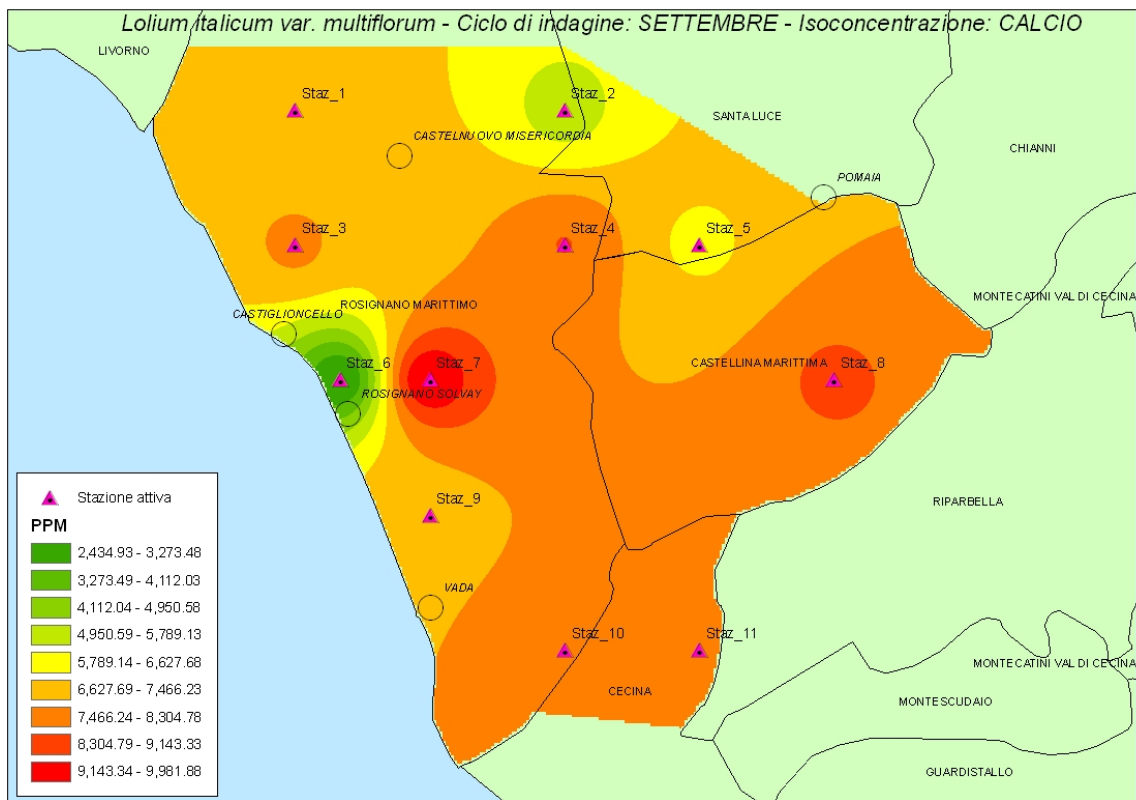


Figura 51 Mappa di isoconcentrazione del calcio redatta per il ciclo di indagine condotto in settembre

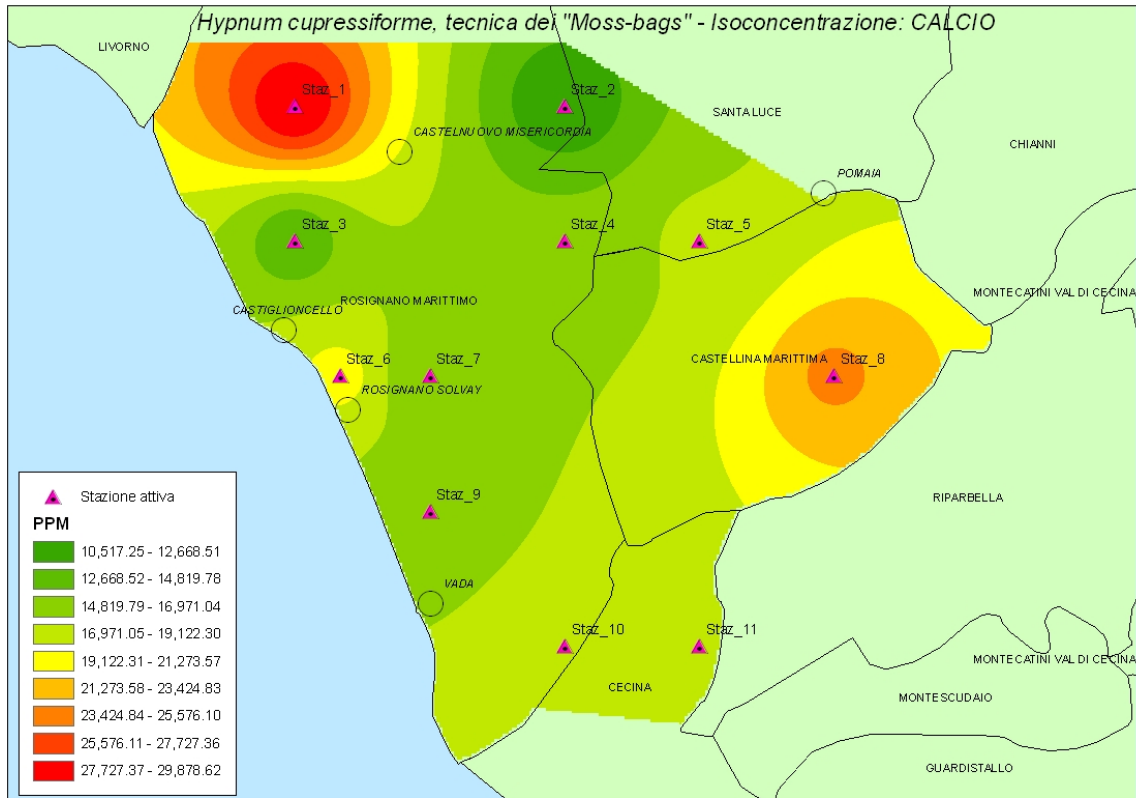


Figura 52 Mappa di isoconcentrazione del calcio redatta per il biosensore l'*Hypnum cupressiforme*

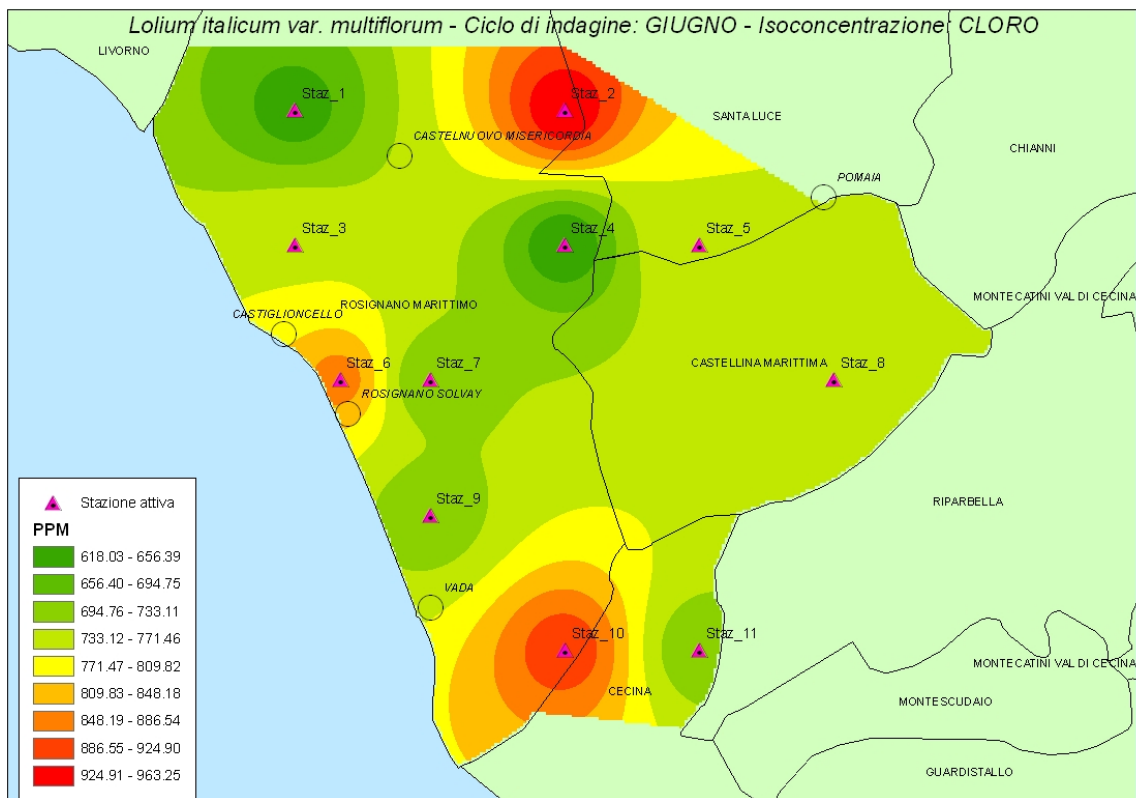


Figura 53 Mappa di isoconcentrazione del cloro redatta per il ciclo di indagine condotto in giugno

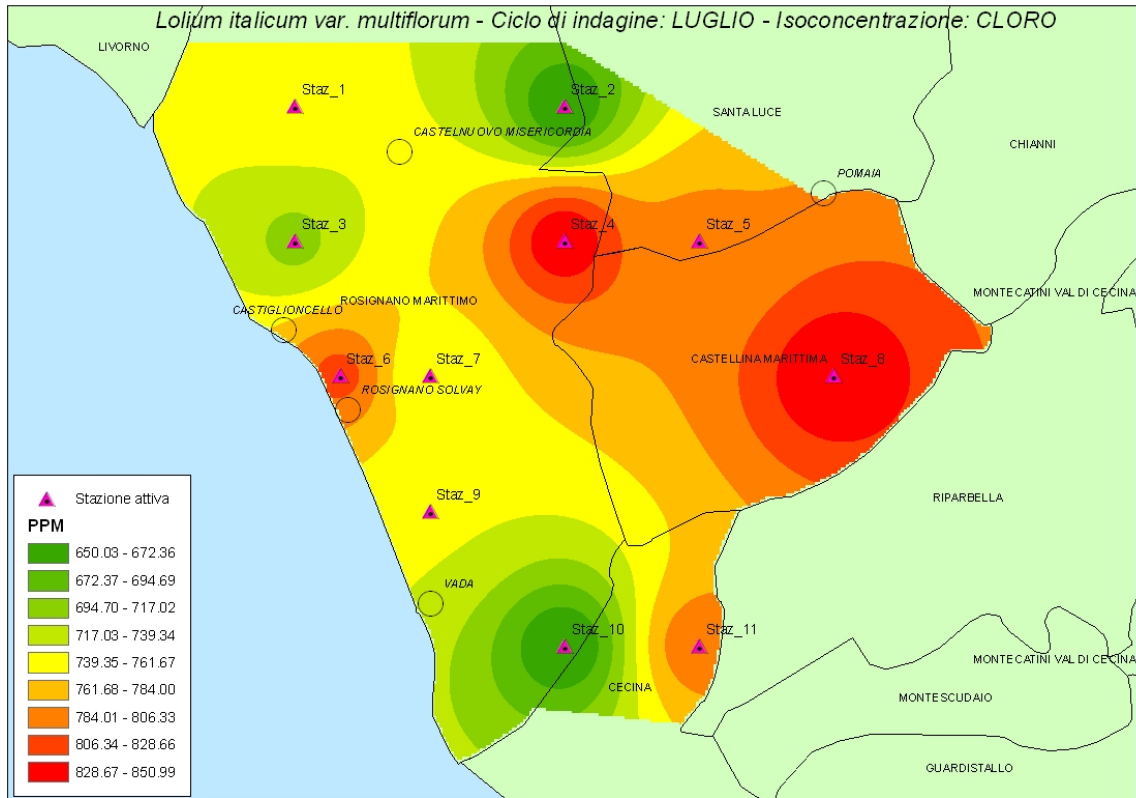


Figura 54 Mappa di isoconcentrazione del cloro redatta per il ciclo di indagine condotto in luglio

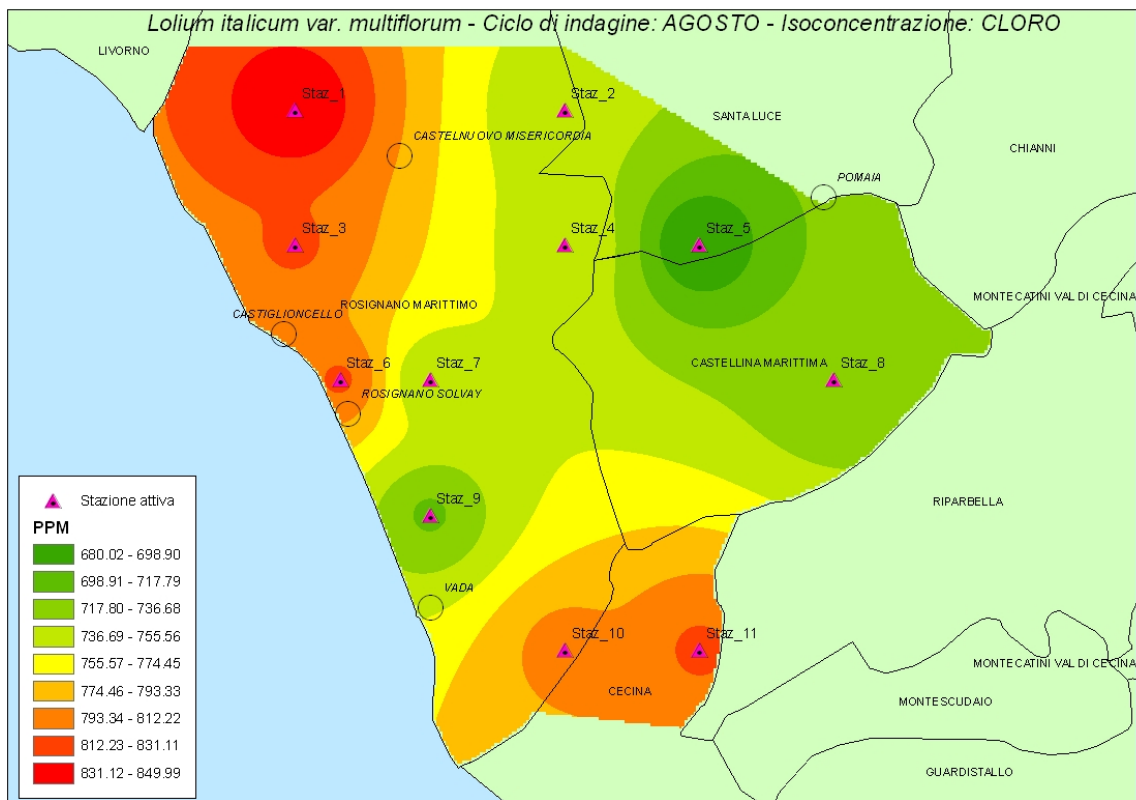


Figura 55 Mappa di isoconcentrazione del cloro redatta per il ciclo di indagine condotto in agosto

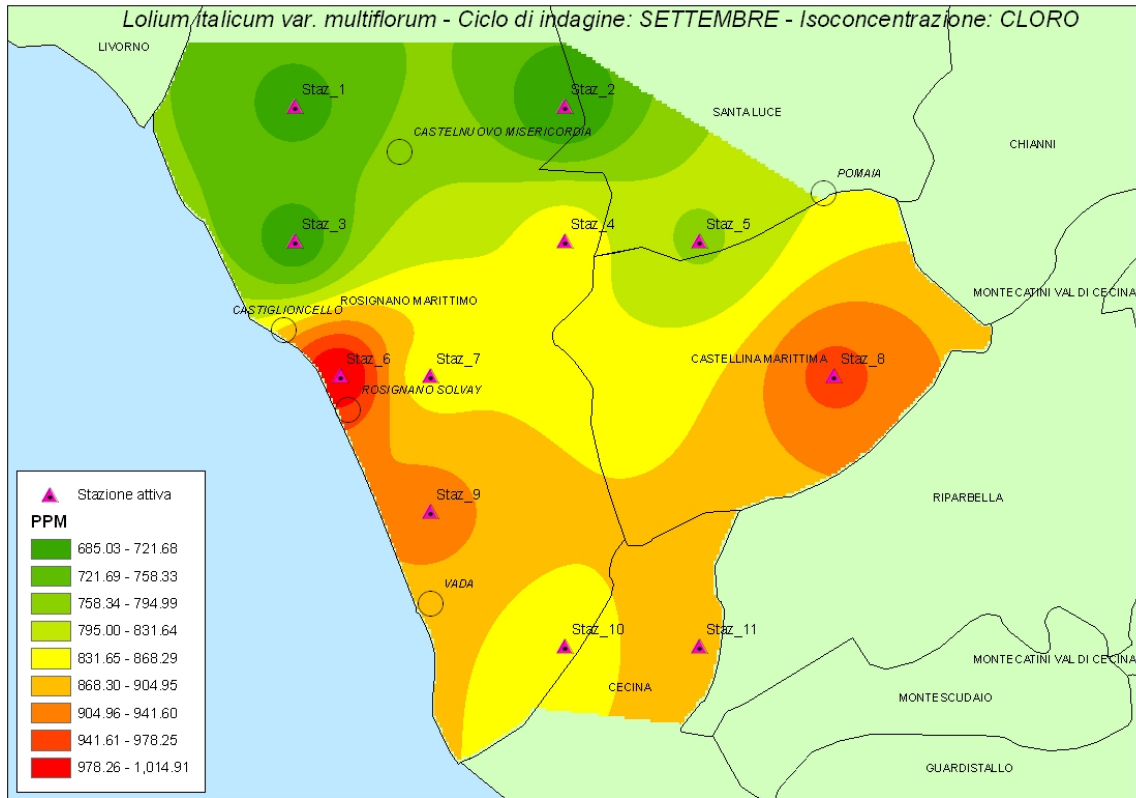


Figura 56 Mappa di isoconcentrazione del cloro redatta per il ciclo di indagine condotto in settembre

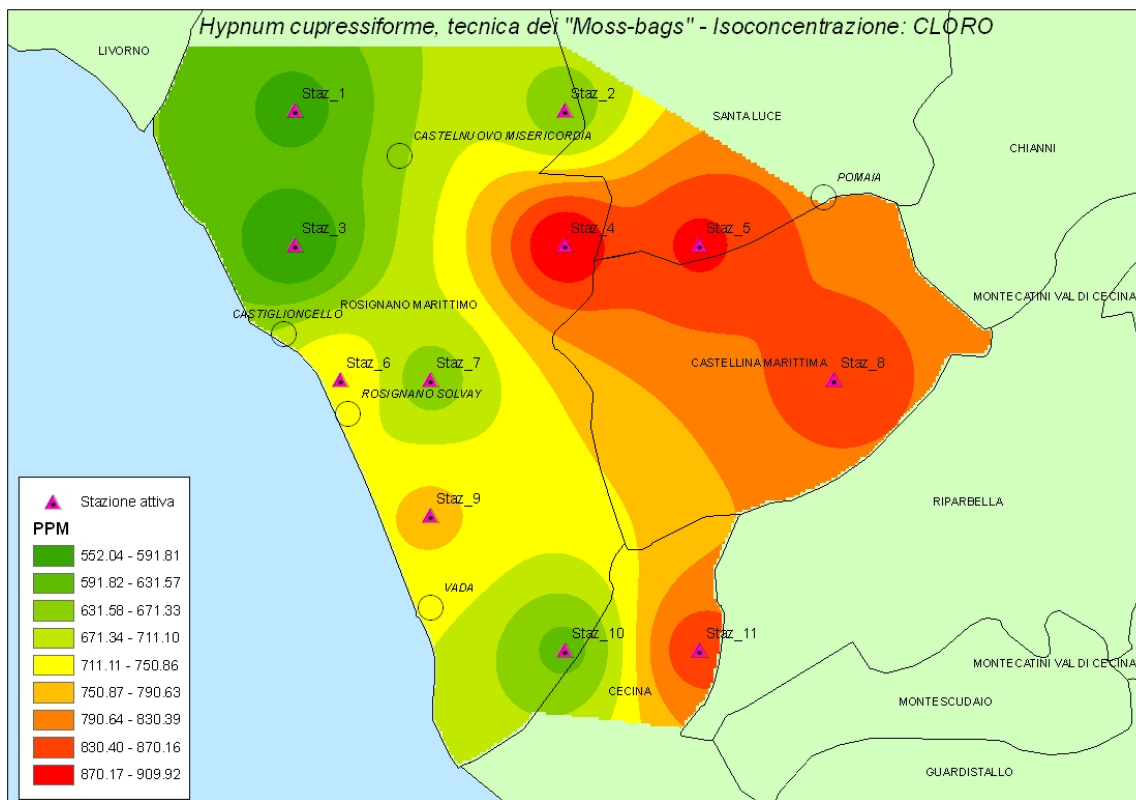


Figura 57 Mappa di isoconcentrazione del cloro redatta per il biosensore l'*Hypnum cupressiforme*

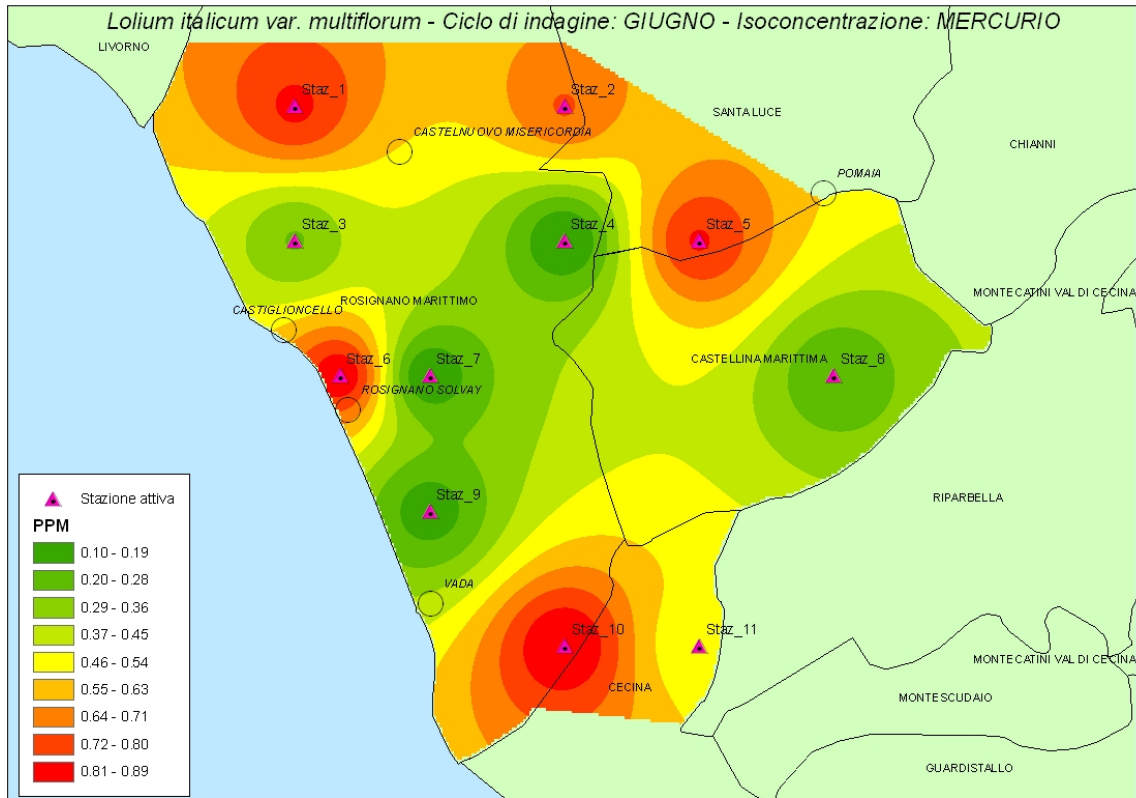


Figura 58 Mappa di isoconcentrazione del mercurio redatta per il ciclo di indagine condotto in giugno

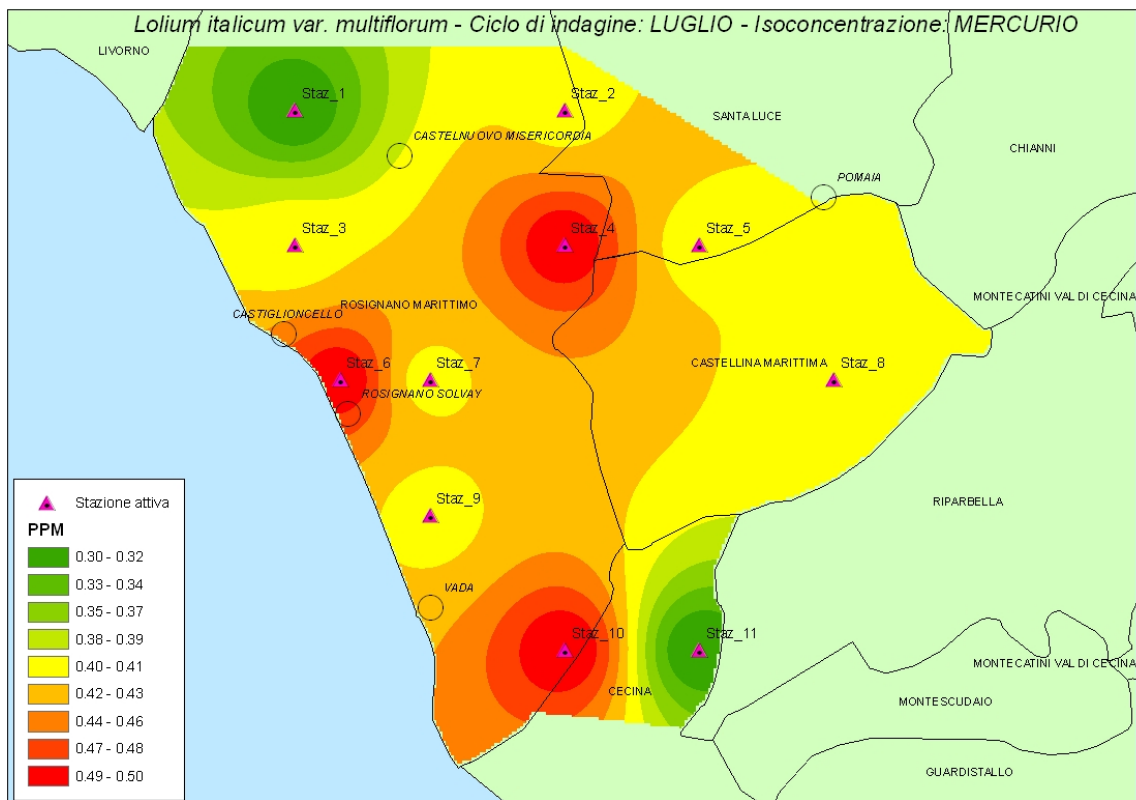


Figura 59 Mappa di isoconcentrazione del mercurio redatta per il ciclo di indagine condotto in luglio

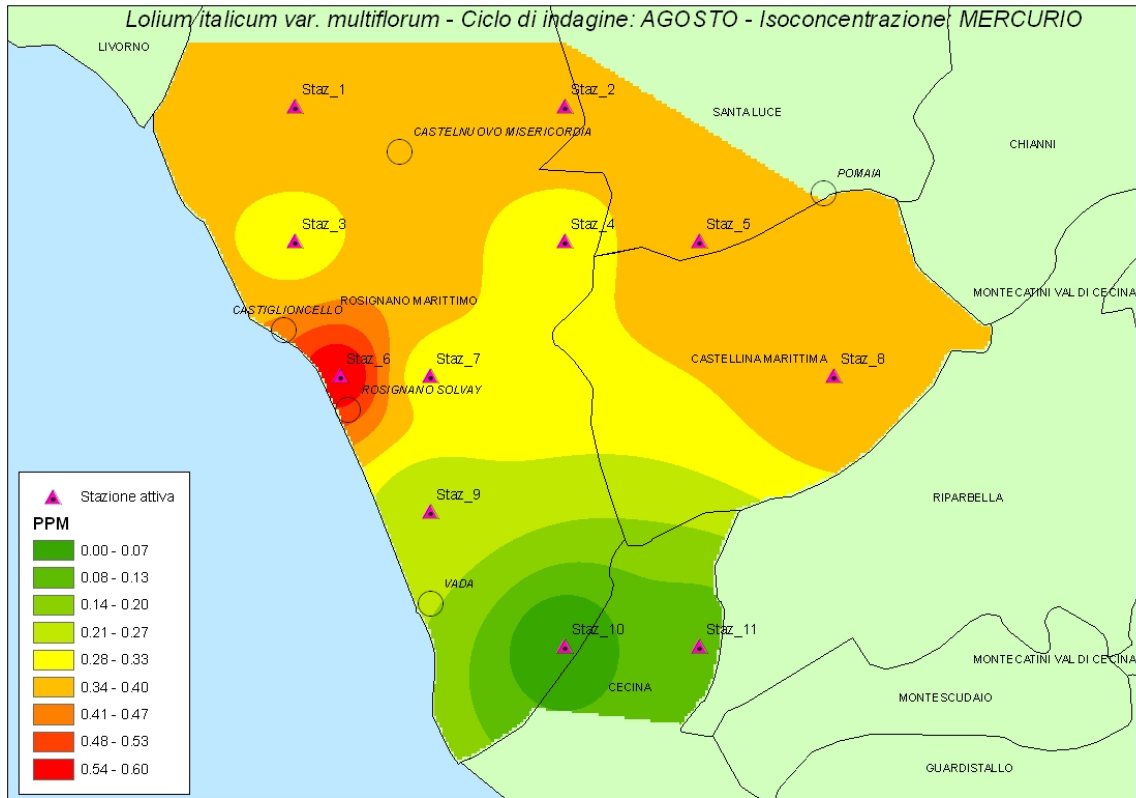


Figura 60 Mappa di isoconcentrazione del mercurio redatta per il ciclo di indagine condotto in agosto

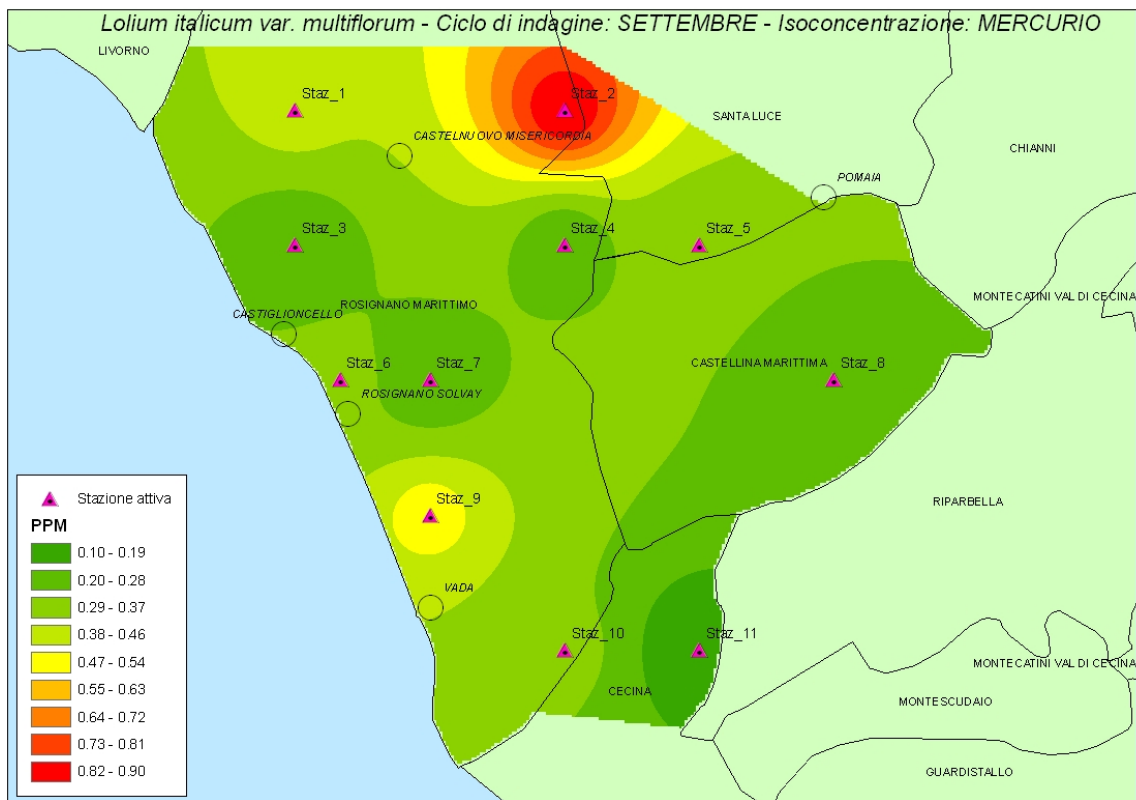


Figura 61 Mappa di isoconcentrazione del mercurio redatta per il ciclo di indagine condotto in settembre

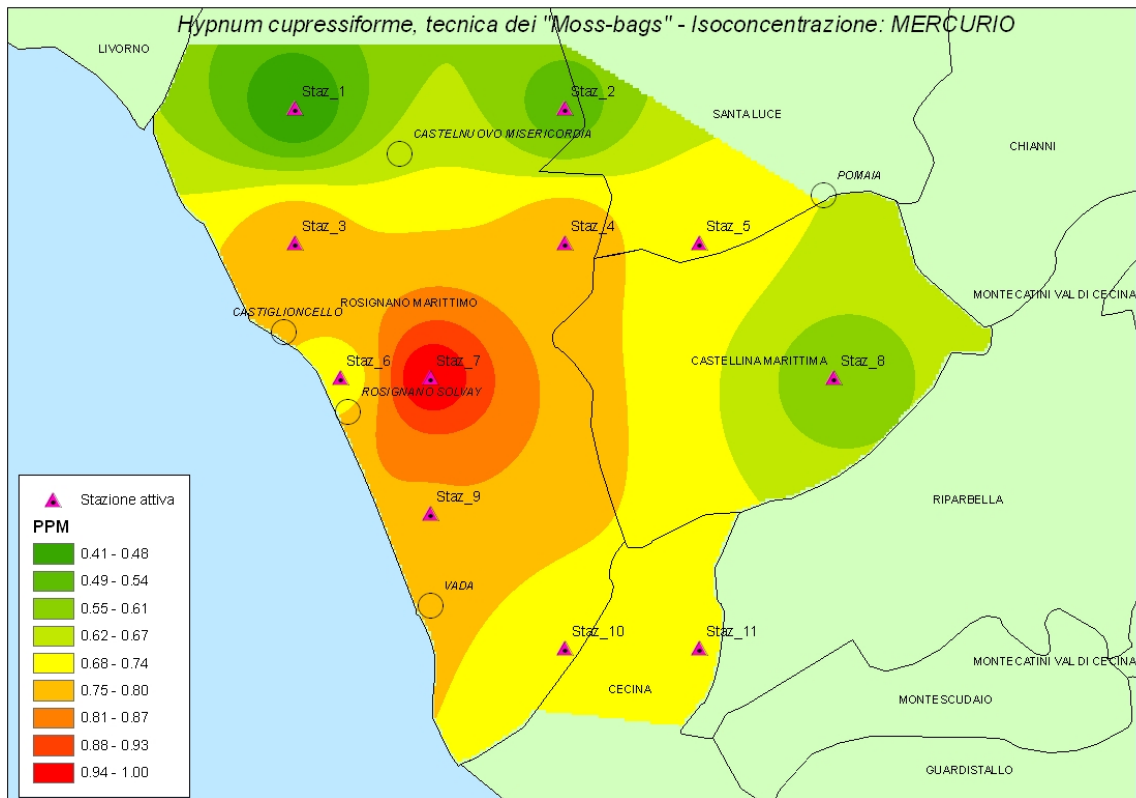


Figura 62 Mappa di isoconcentrazione del mercurio redatta per il biosensore l'*Hypnum cupressiforme*

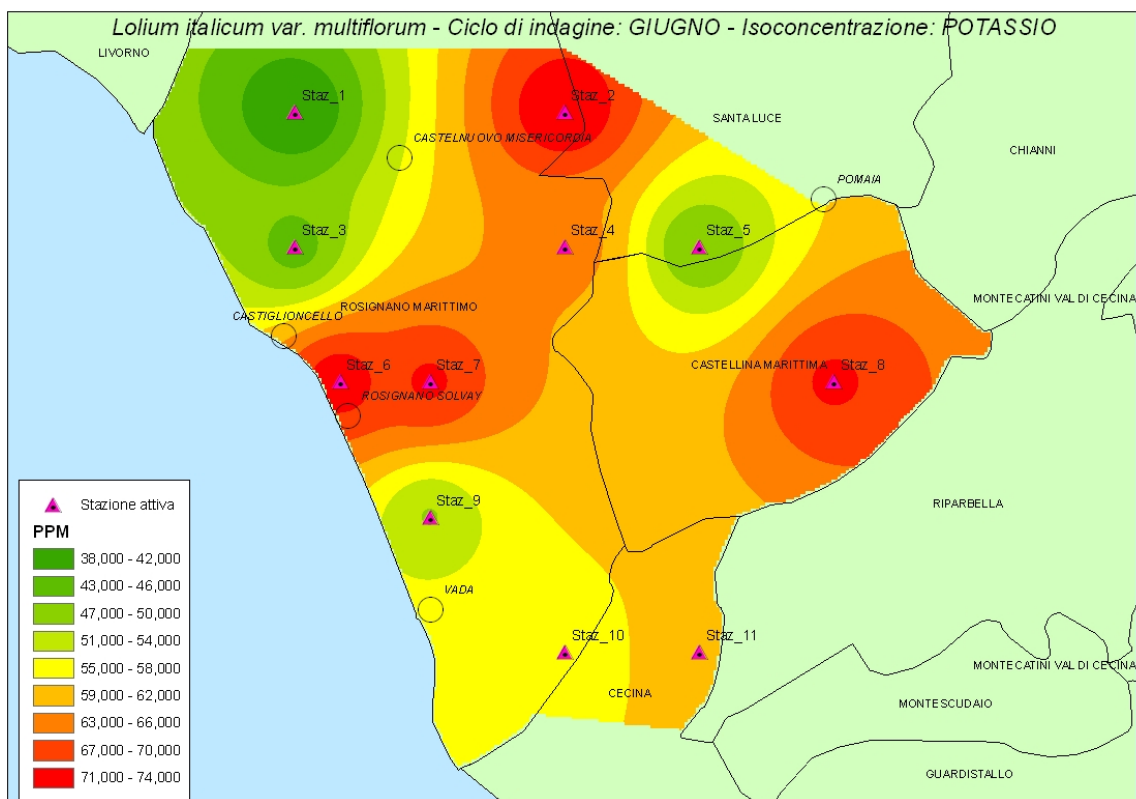


Figura 63 Mappa di isoconcentrazione del potassio redatta per il ciclo di indagine condotto in giugno

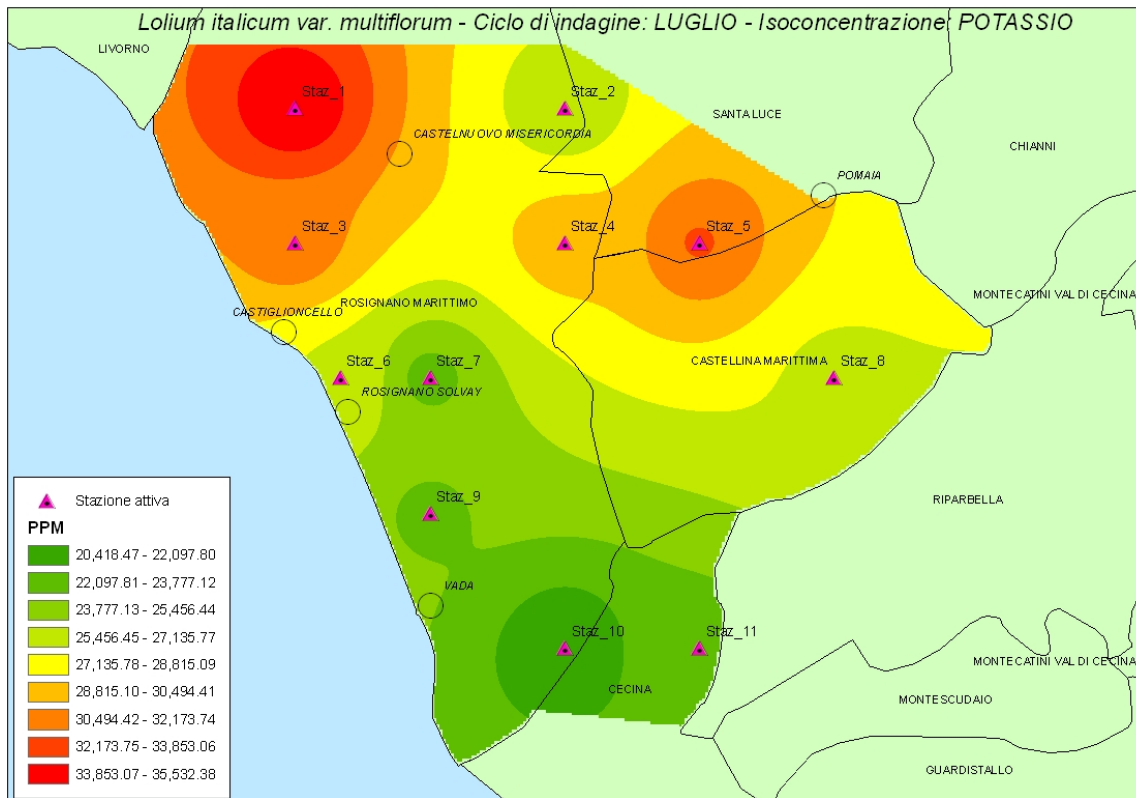


Figura 64 Mappa di isoconcentrazione del potassio redatta per il ciclo di indagine condotto in luglio

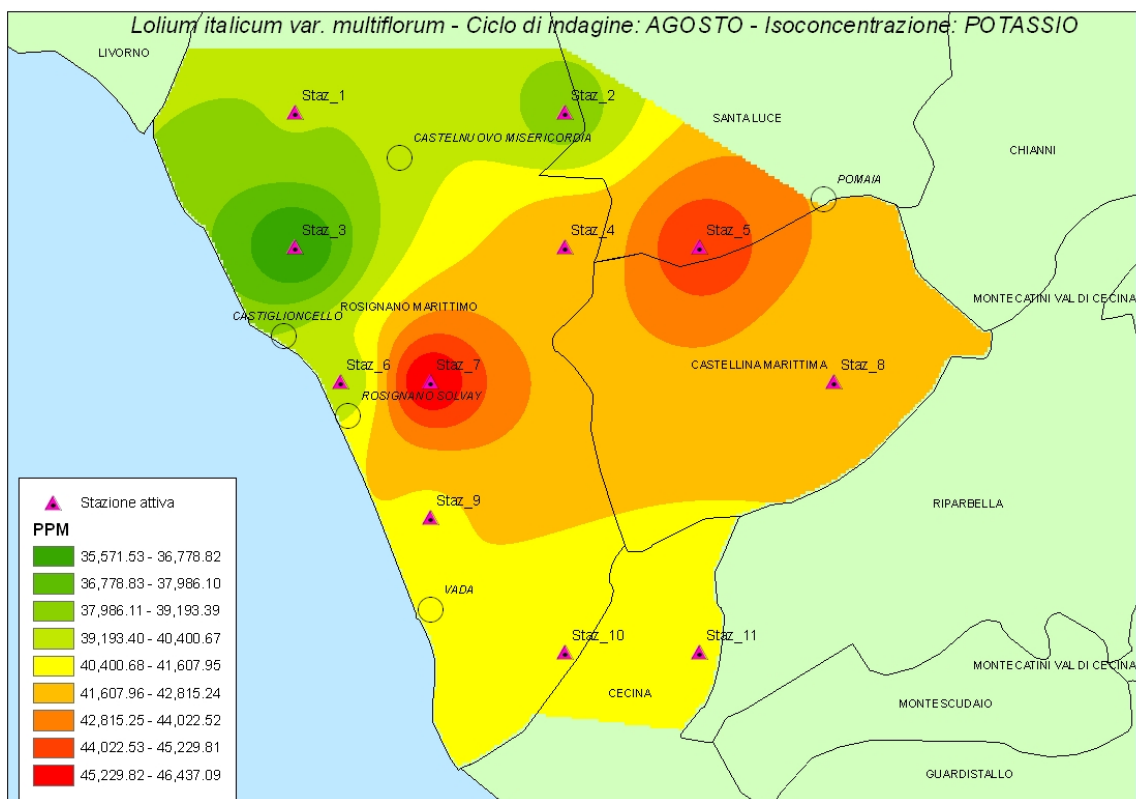


Figura 65 Mappa di isoconcentrazione del potassio redatta per il ciclo di indagine condotto in agosto

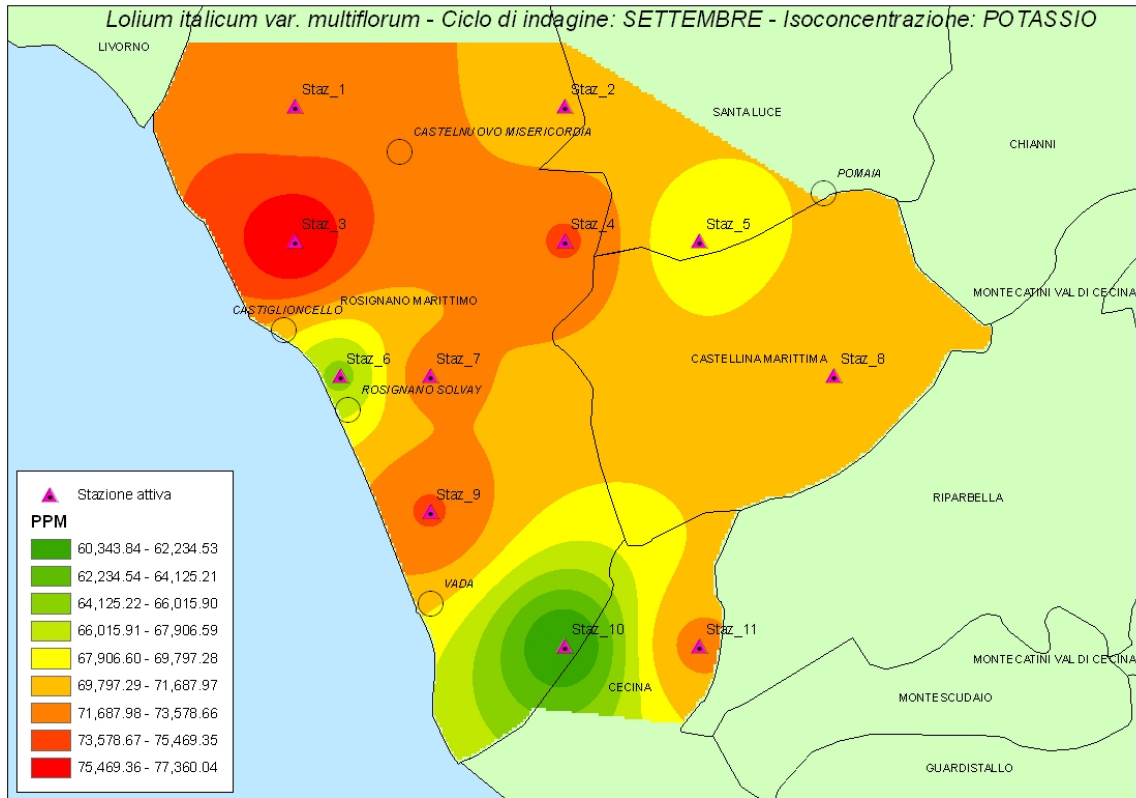


Figura 66 Mappa di isoconcentrazione del potassio redatta per il ciclo di indagine condotto in settembre

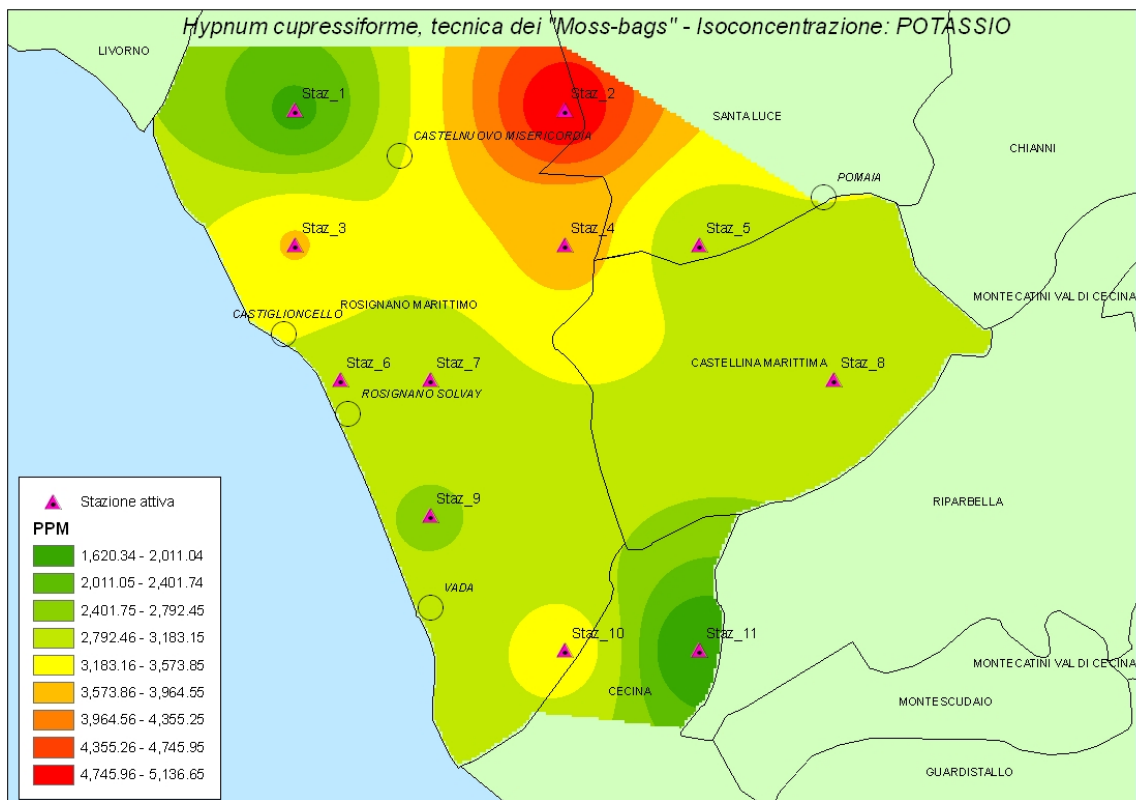


Figura 67 Mappa di isoconcentrazione del potassio redatta per il biosensore l'*Hypnum cupressiforme*

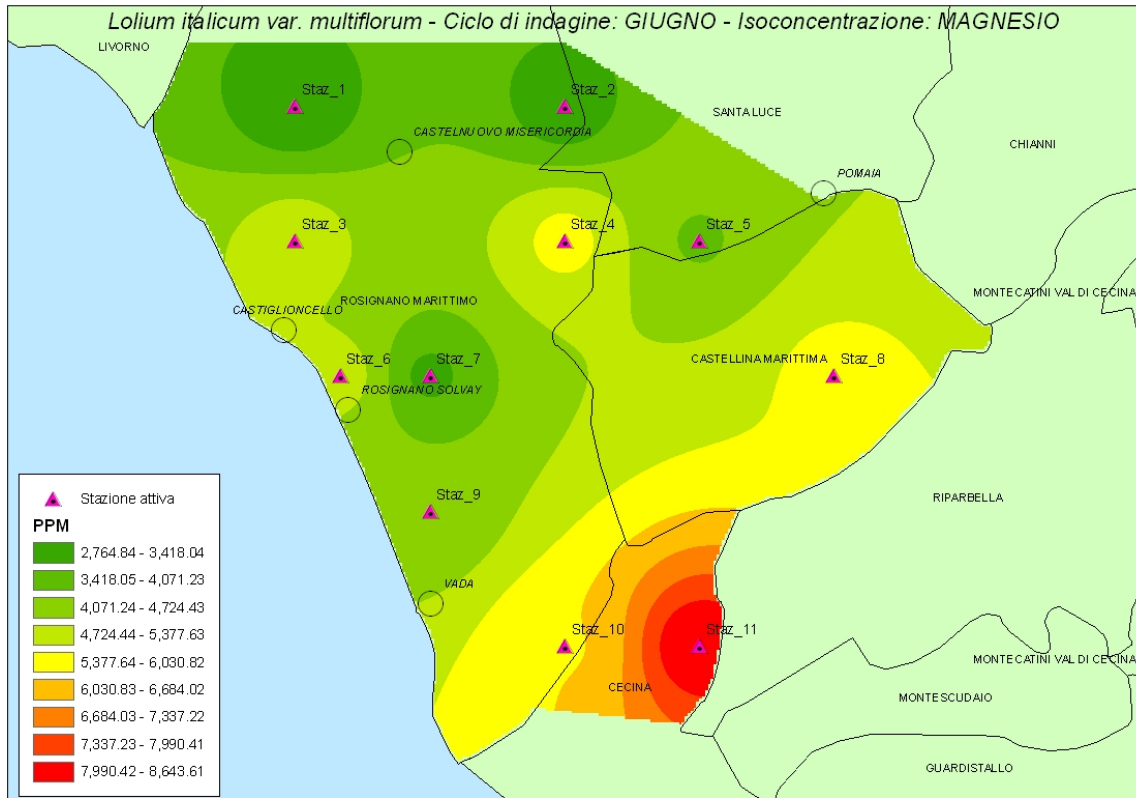


Figura 68 Mappa di isoconcentrazione del magnesio redatta per il ciclo di indagine condotto in giugno

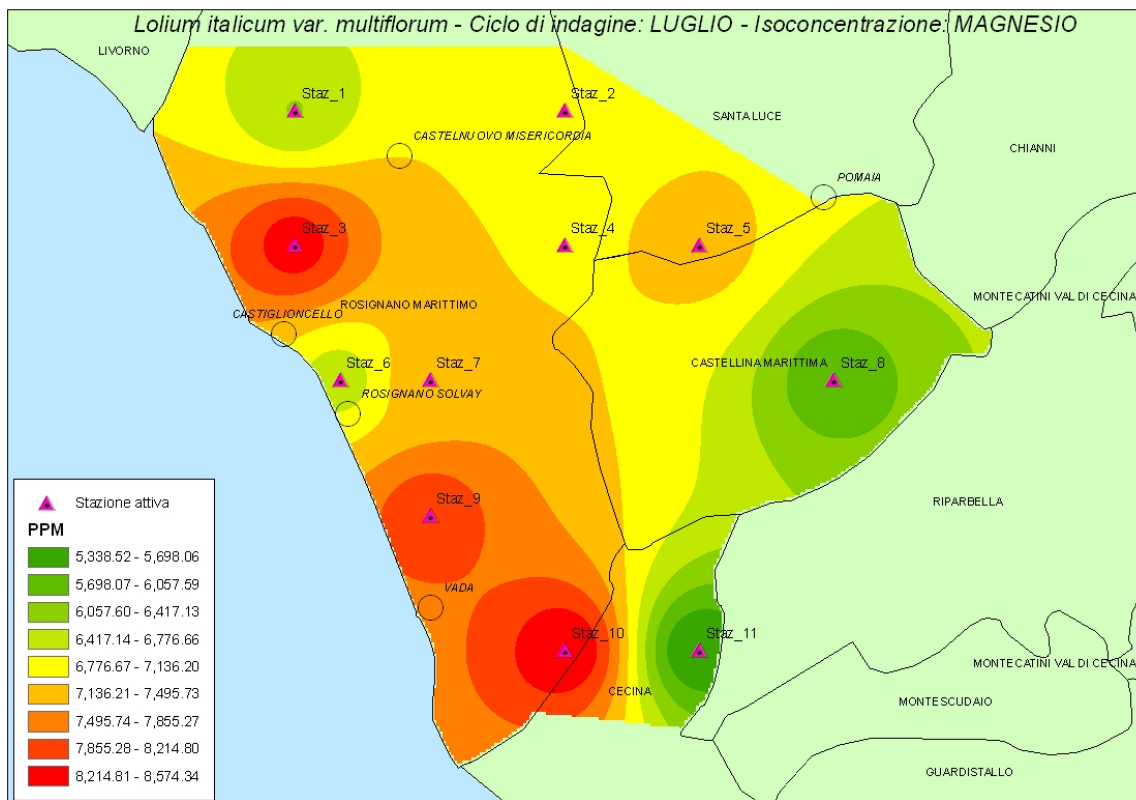


Figura 69 Mappa di isoconcentrazione del magnesio redatta per il ciclo di indagine condotto in luglio

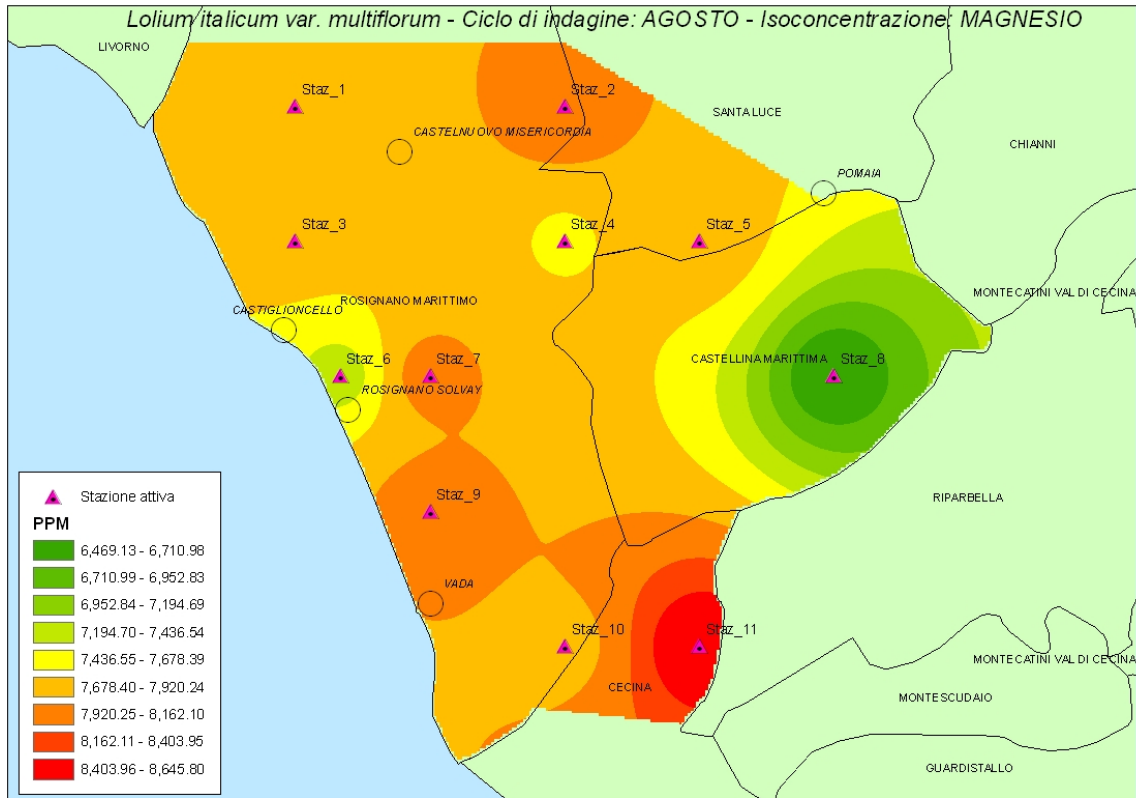


Figura 70 Mappa di isoconcentrazione del magnesio redatta per il ciclo di indagine condotto in agosto

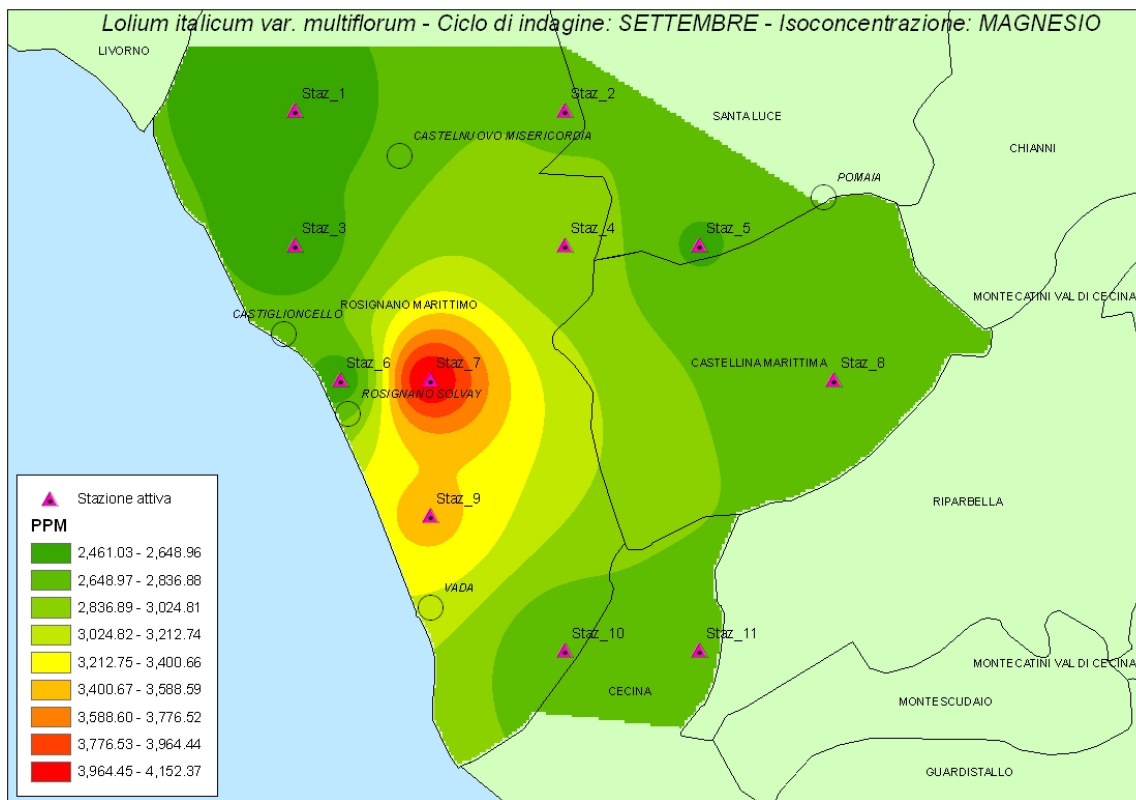


Figura 71 Mappa di isoconcentrazione del magnesio redatta per il ciclo di indagine condotto in settembre

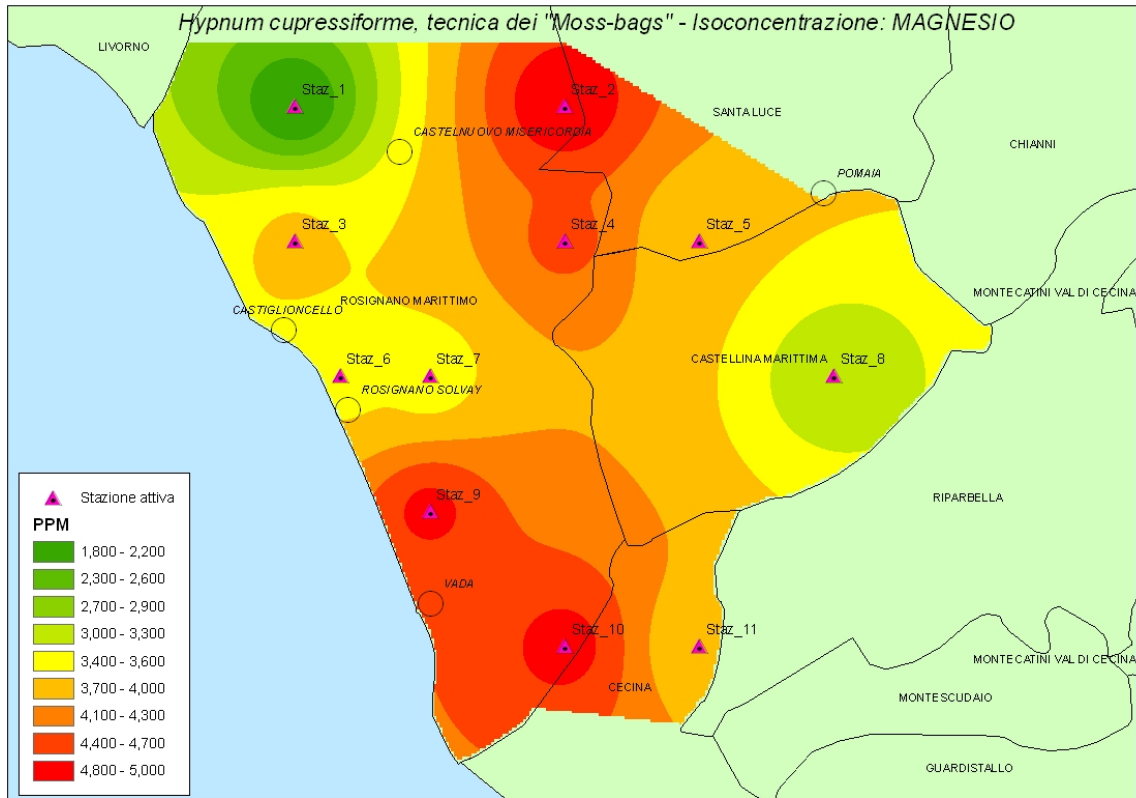


Figura 72 Mappa di isoconcentrazione del magnesio redatta per il biosensore l'*Hypnum cupressiforme*

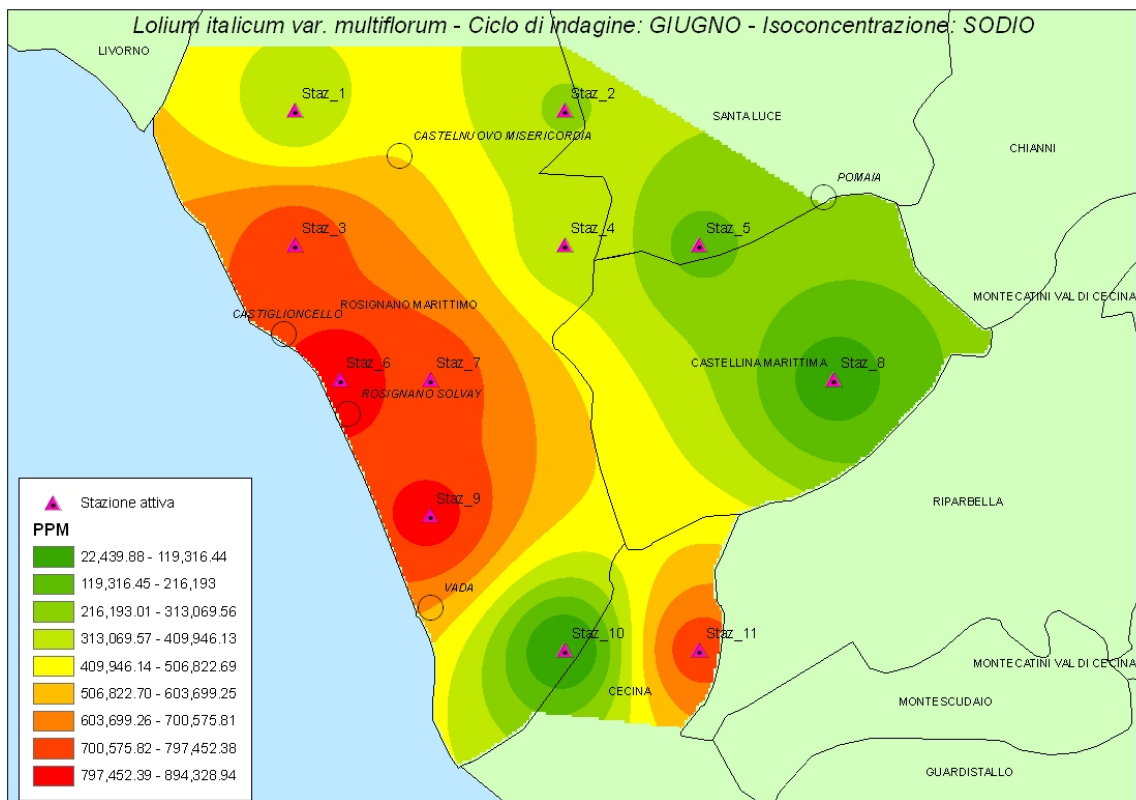


Figura 73 Mappa di isoconcentrazione del sodio redatta per il ciclo di indagine condotto in giugno

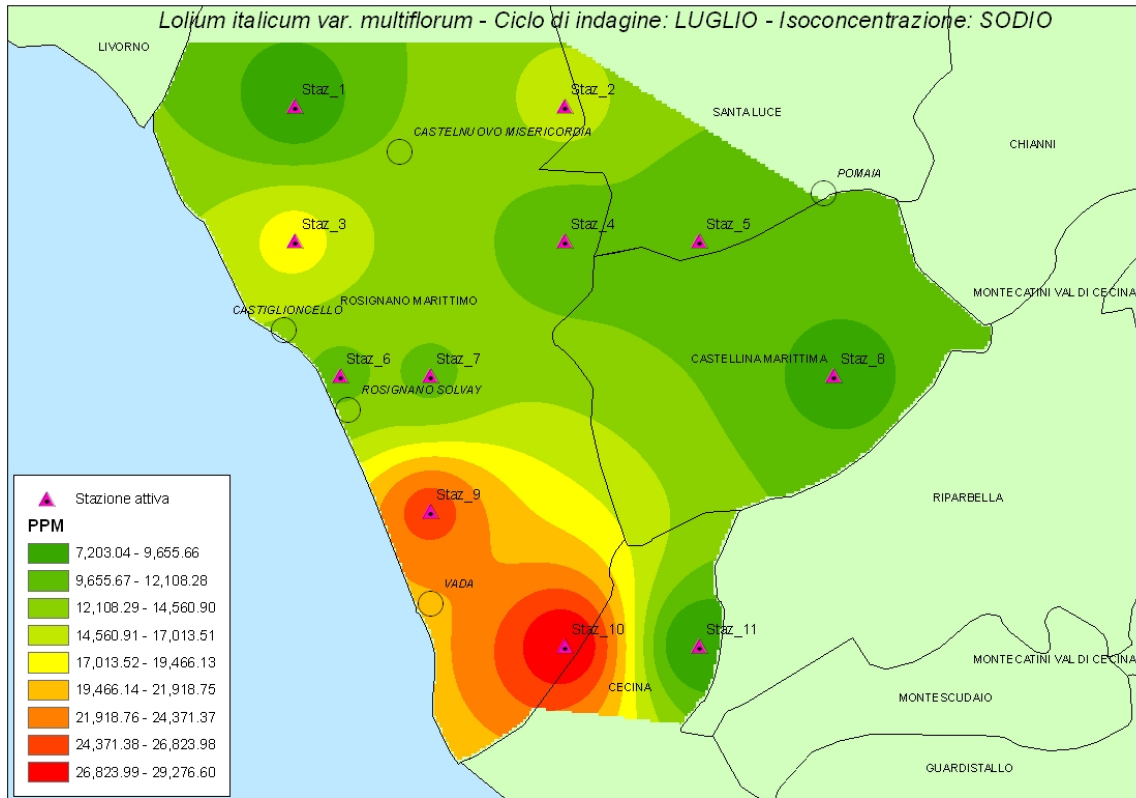


Figura 74 Mappa di isoconcentrazione del sodio redatta per il ciclo di indagine condotto in luglio

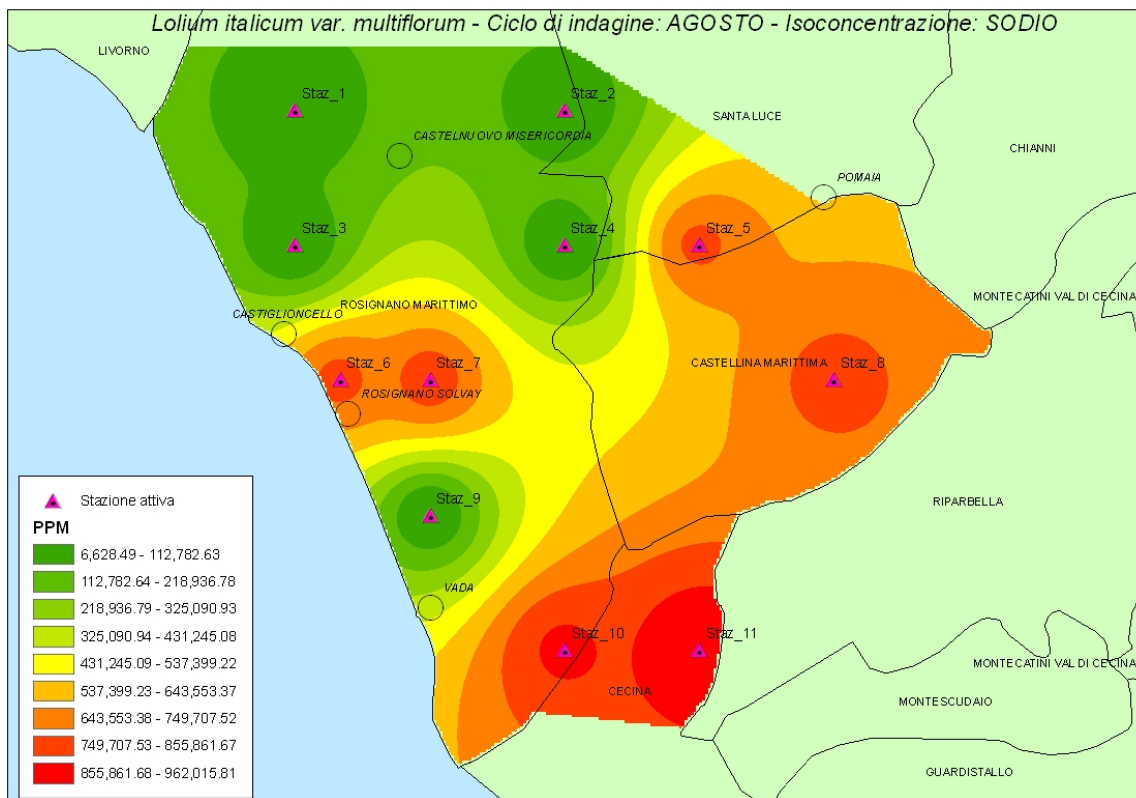


Figura 75 Mappa di isoconcentrazione del sodio redatta per il ciclo di indagine condotto in agosto

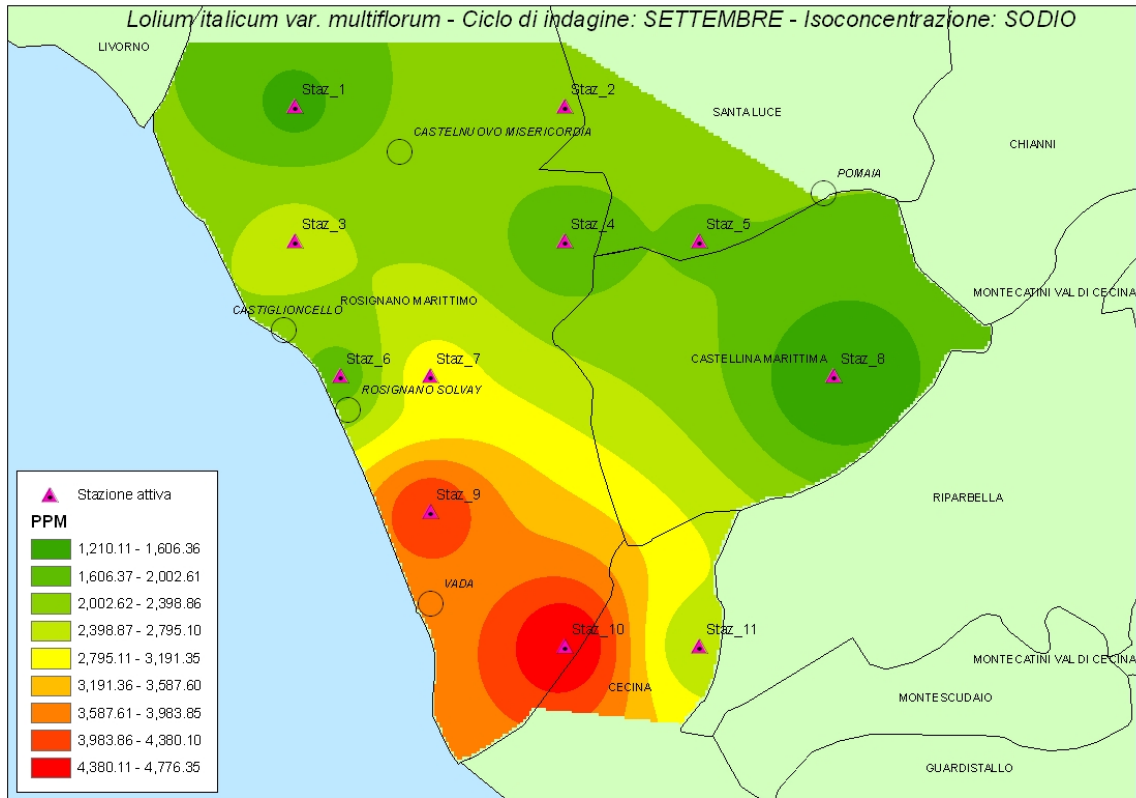


Figura 76 Mappa di isoconcentrazione del sodio redatta per il ciclo di indagine condotto in settembre

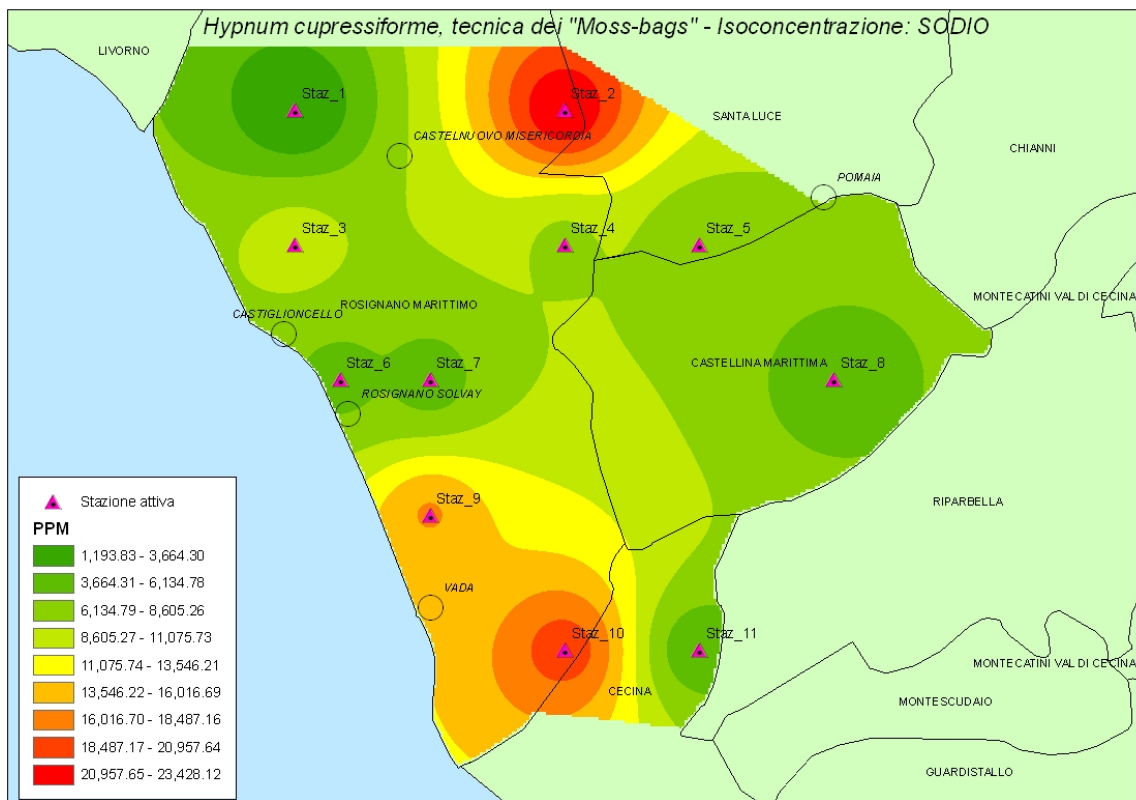


Figura 77 Mappa di isoconcentrazione del sodio redatta per il biosensore l'*Hypnum cupressiforme*

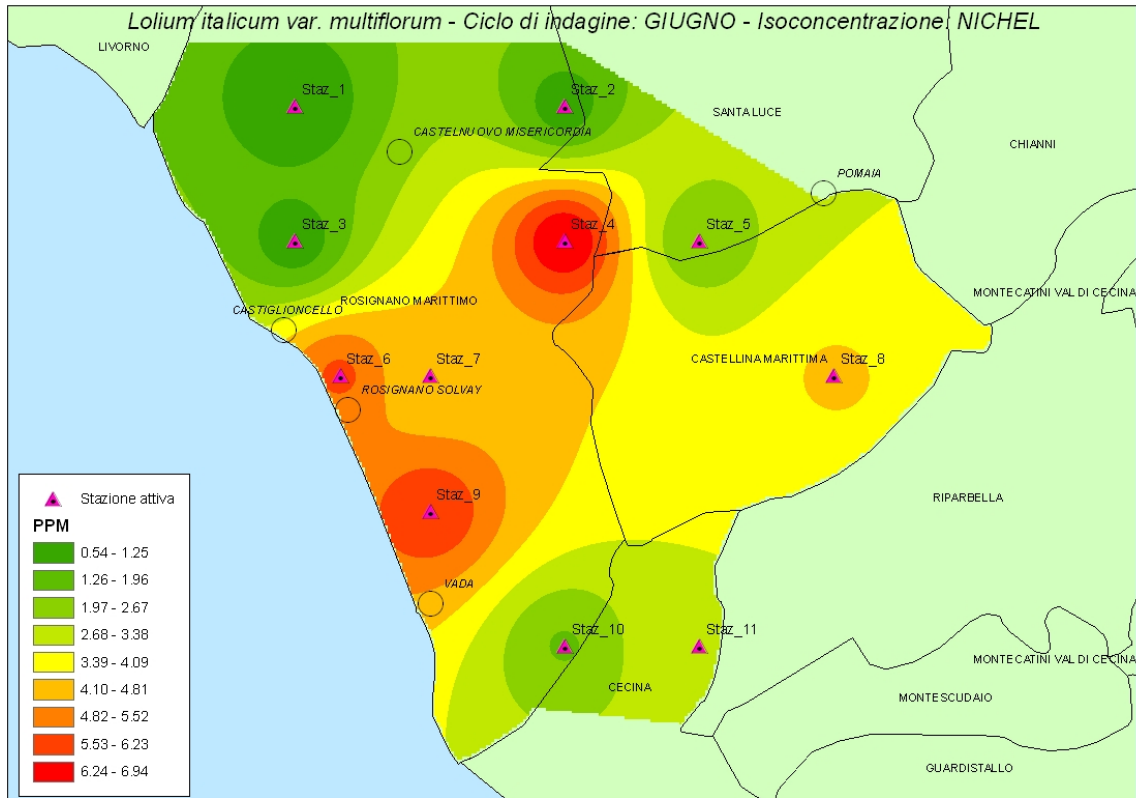


Figura 78 Mappa di isoconcentrazione del nichel redatta per il ciclo di indagine condotto in giugno

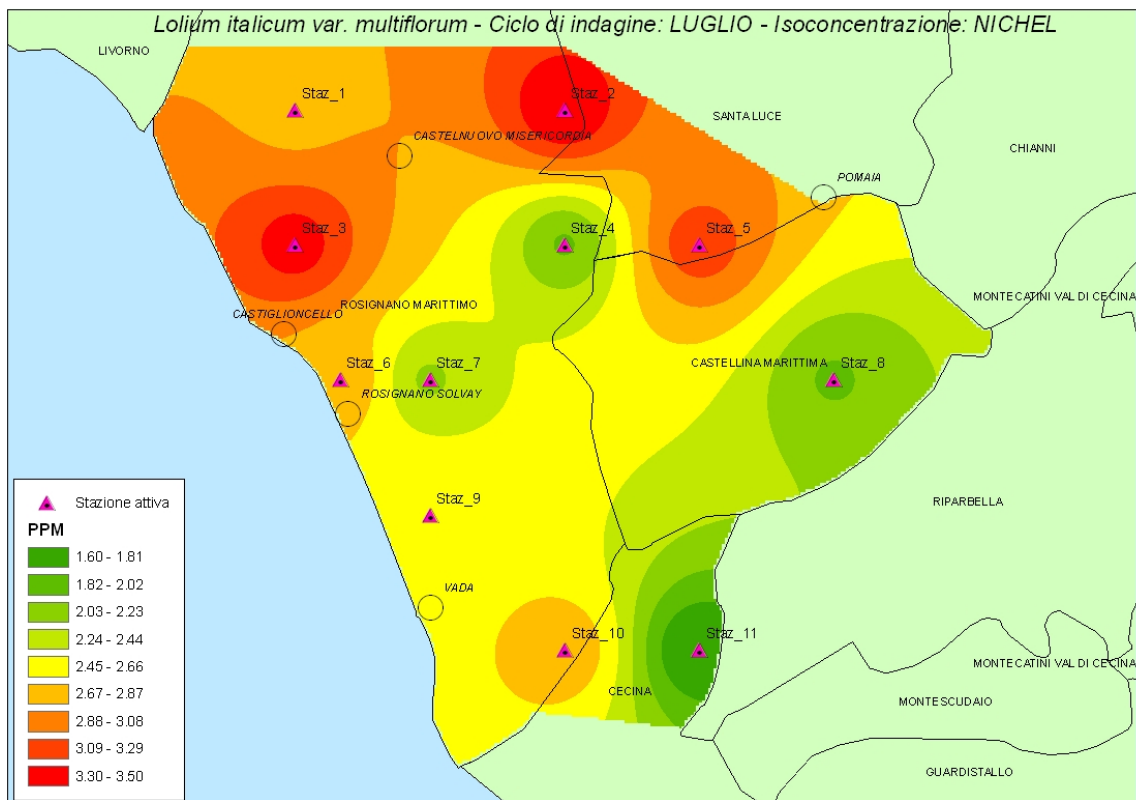


Figura 79 Mappa di isoconcentrazione del nichel redatta per il ciclo di indagine condotto in luglio

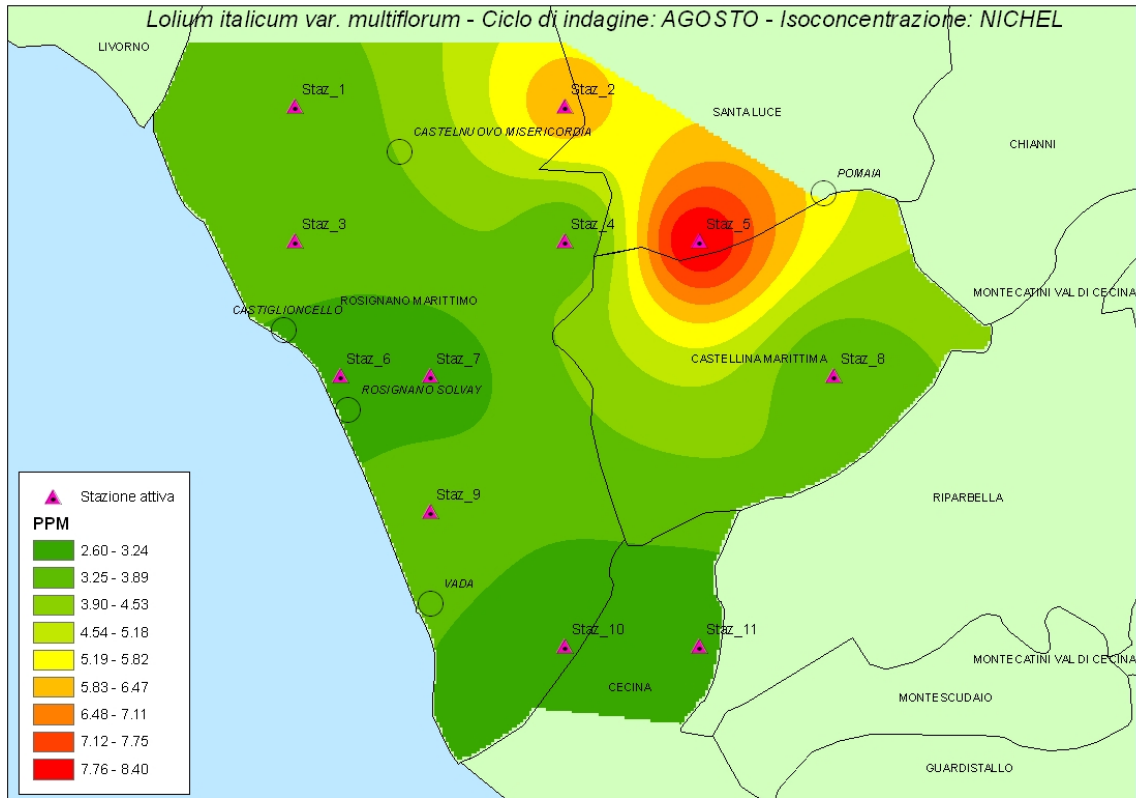


Figura 80 Mappa di isoconcentrazione del nichel redatta per il ciclo di indagine condotto in agosto

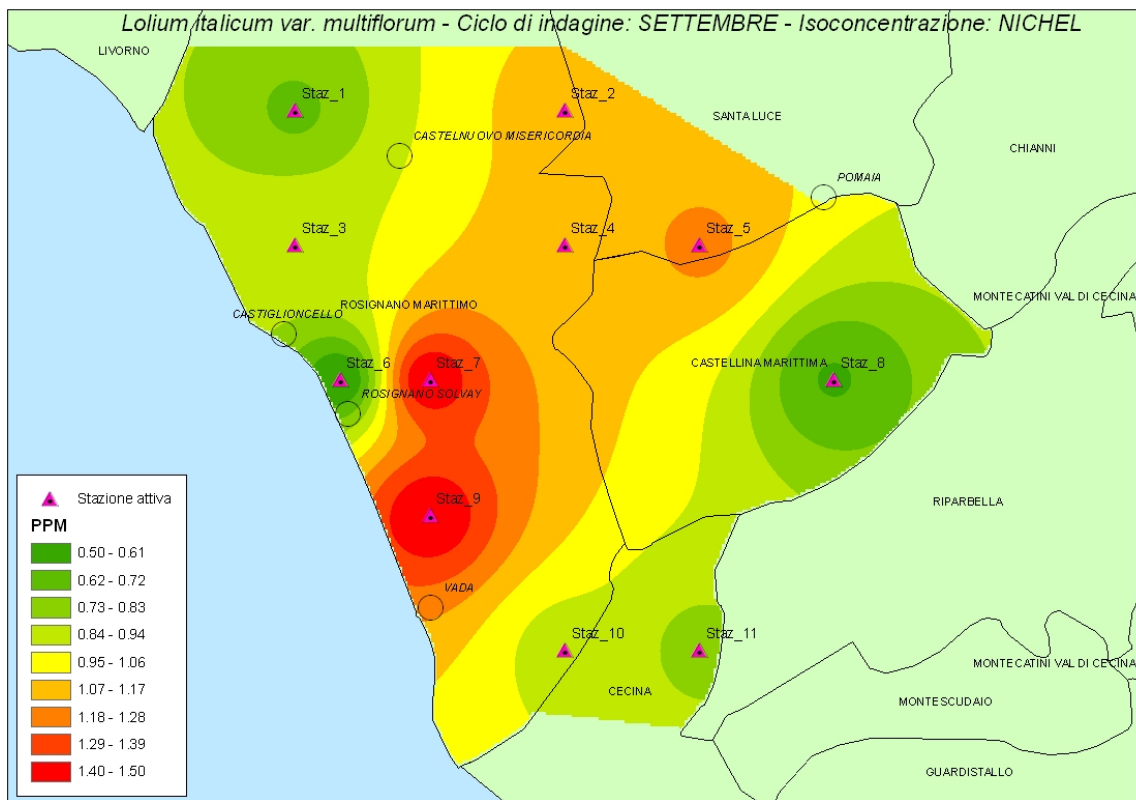


Figura 81 Mappa di isoconcentrazione del nichel redatta per il ciclo di indagine condotto in settembre

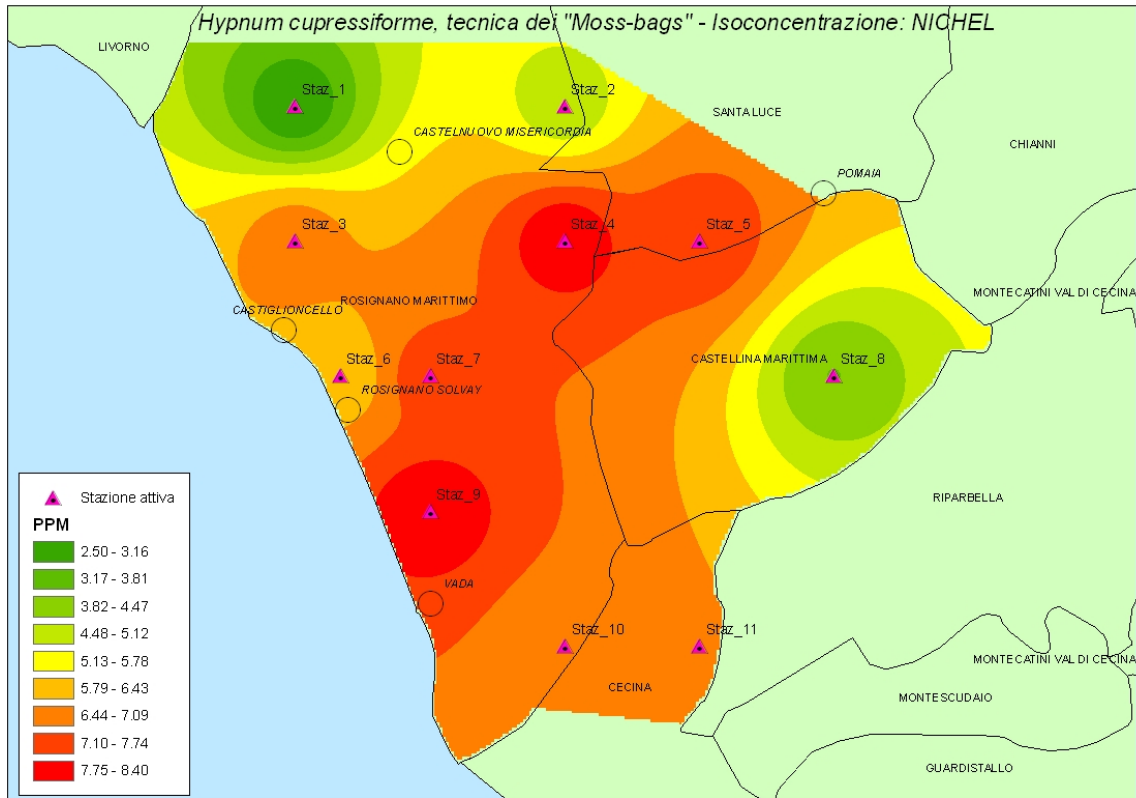


Figura 82 Mappa di isoconcentrazione del nichel redatta per il biosensore l'*Hypnum cupressiforme*

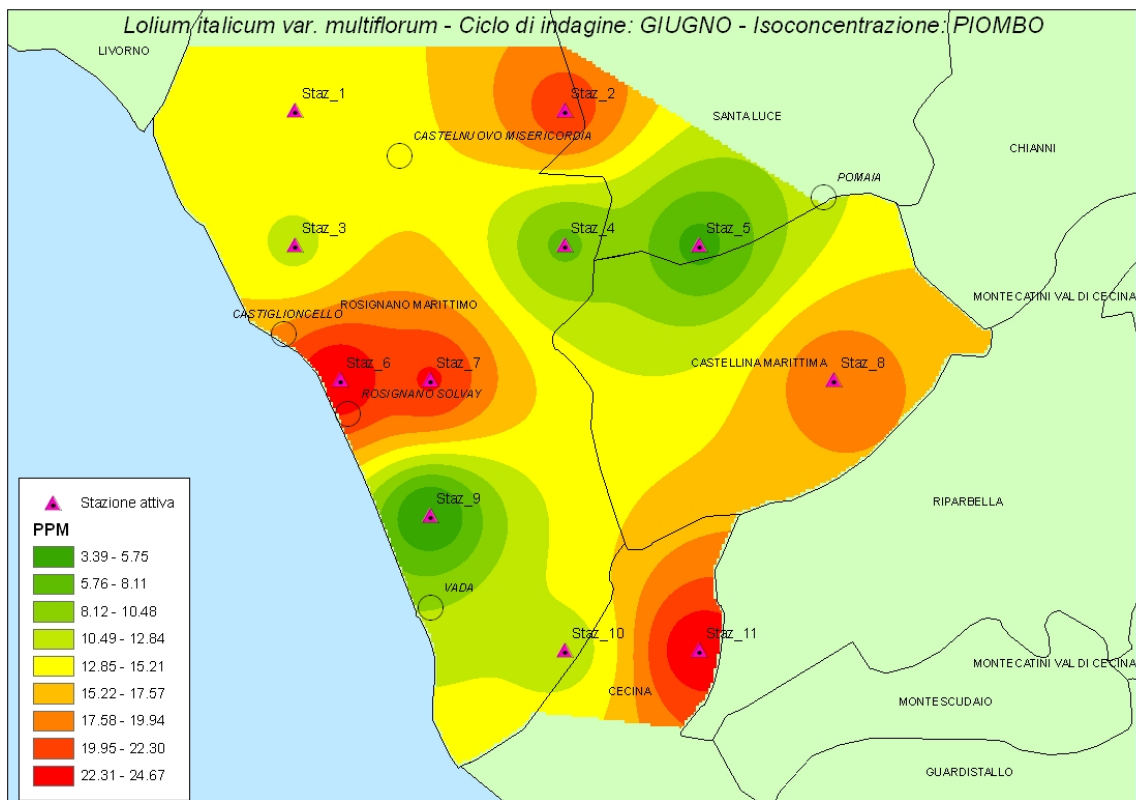


Figura 83 Mappa di isoconcentrazione del piombo redatta per il ciclo di indagine condotto in giugno

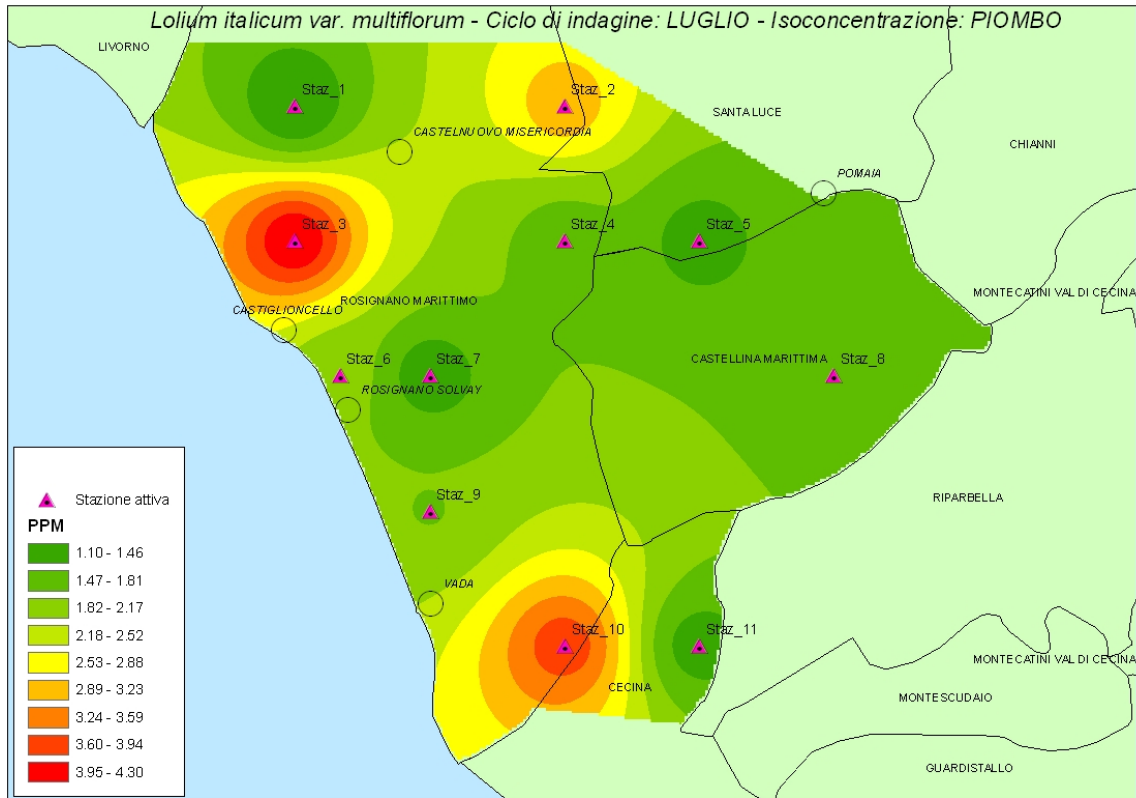


Figura 84 Mappa di isoconcentrazione del piombo redatta per il ciclo di indagine condotto in luglio

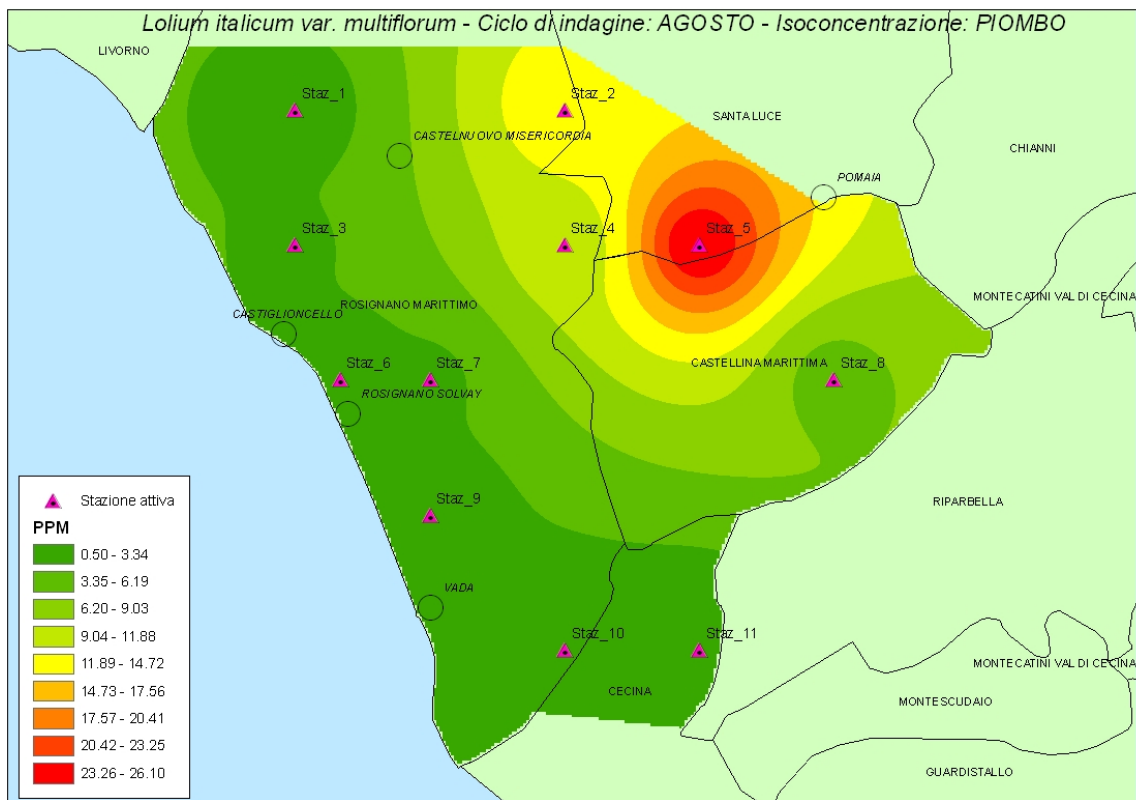


Figura 85 Mappa di isoconcentrazione del piombo redatta per il ciclo di indagine condotto in agosto

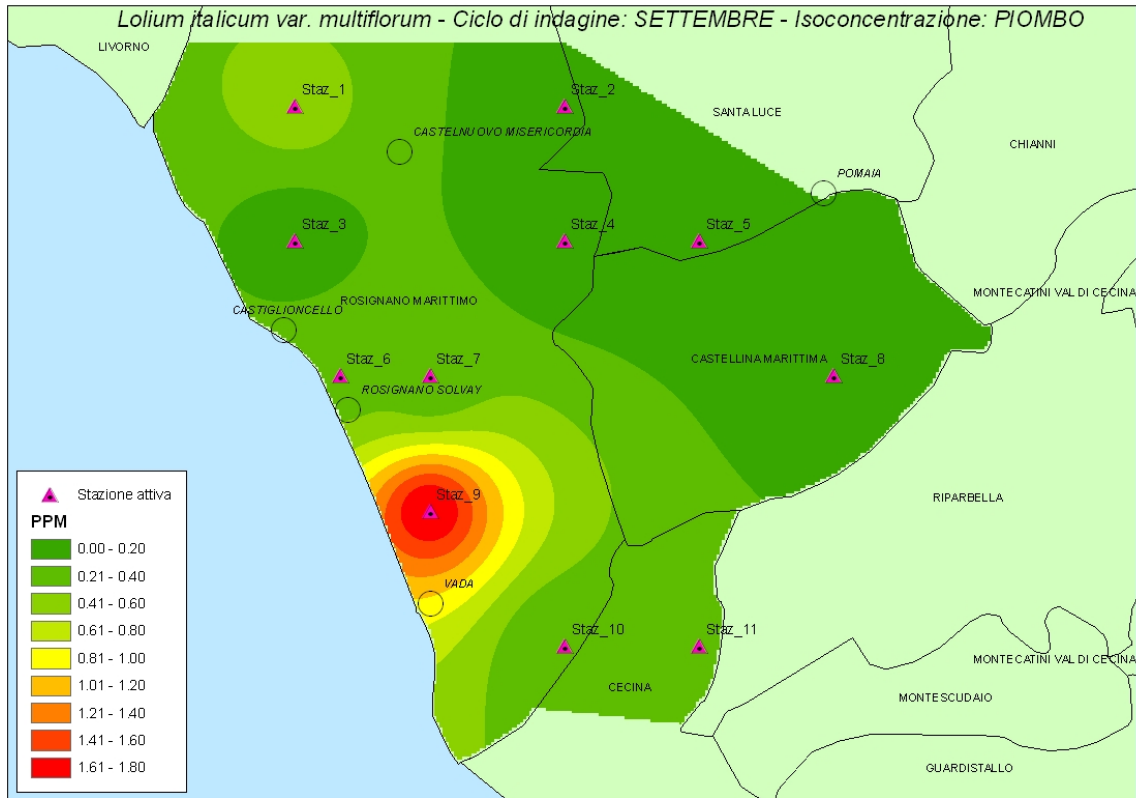


Figura 86 Mappa di isoconcentrazione del piombo redatta per il ciclo di indagine condotto in settembre

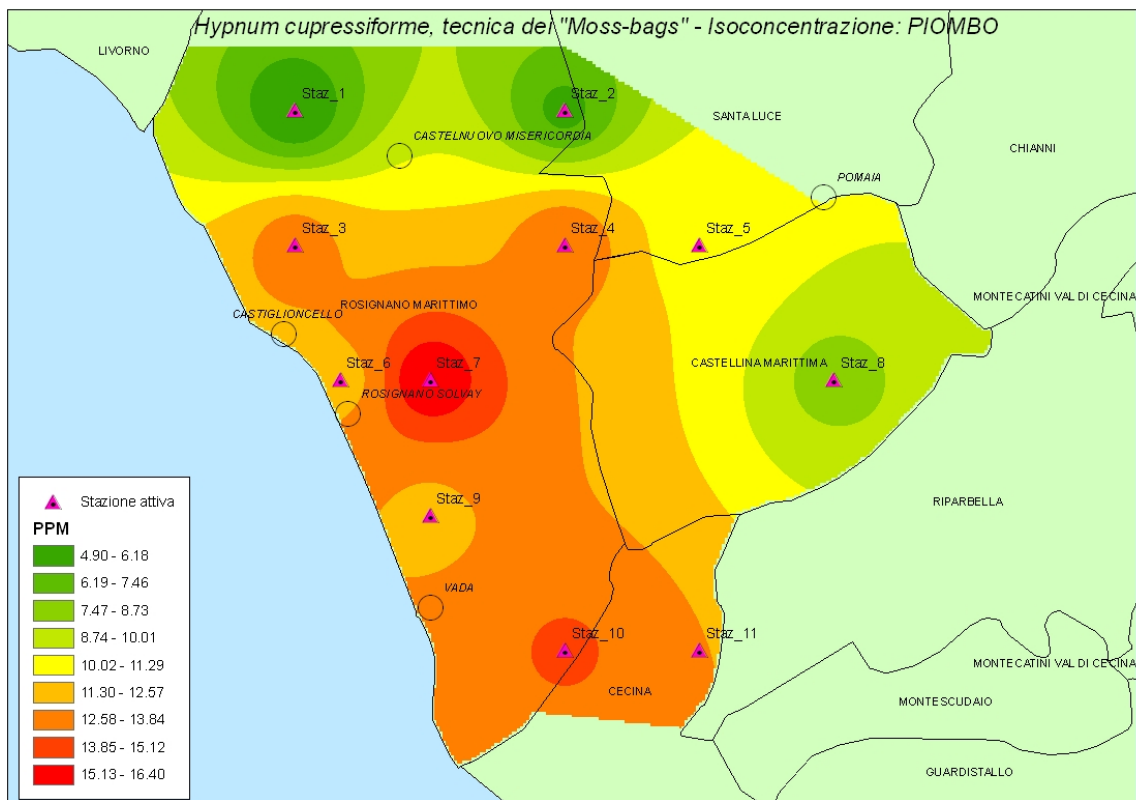


Figura 87 Mappa di isoconcentrazione del piombo redatta per il biosensore *Hypnum cupressiforme*

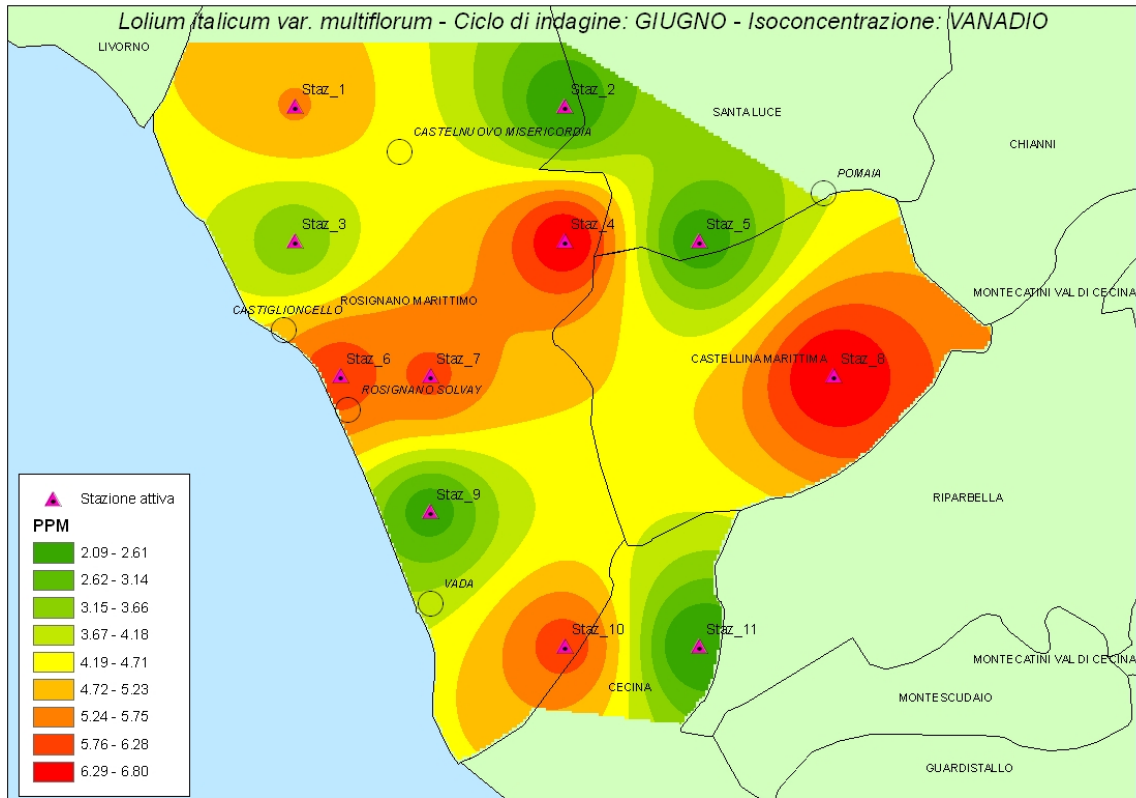


Figura 88 Mappa di isoconcentrazione del vanadio redatta per il ciclo di indagine condotto in giugno

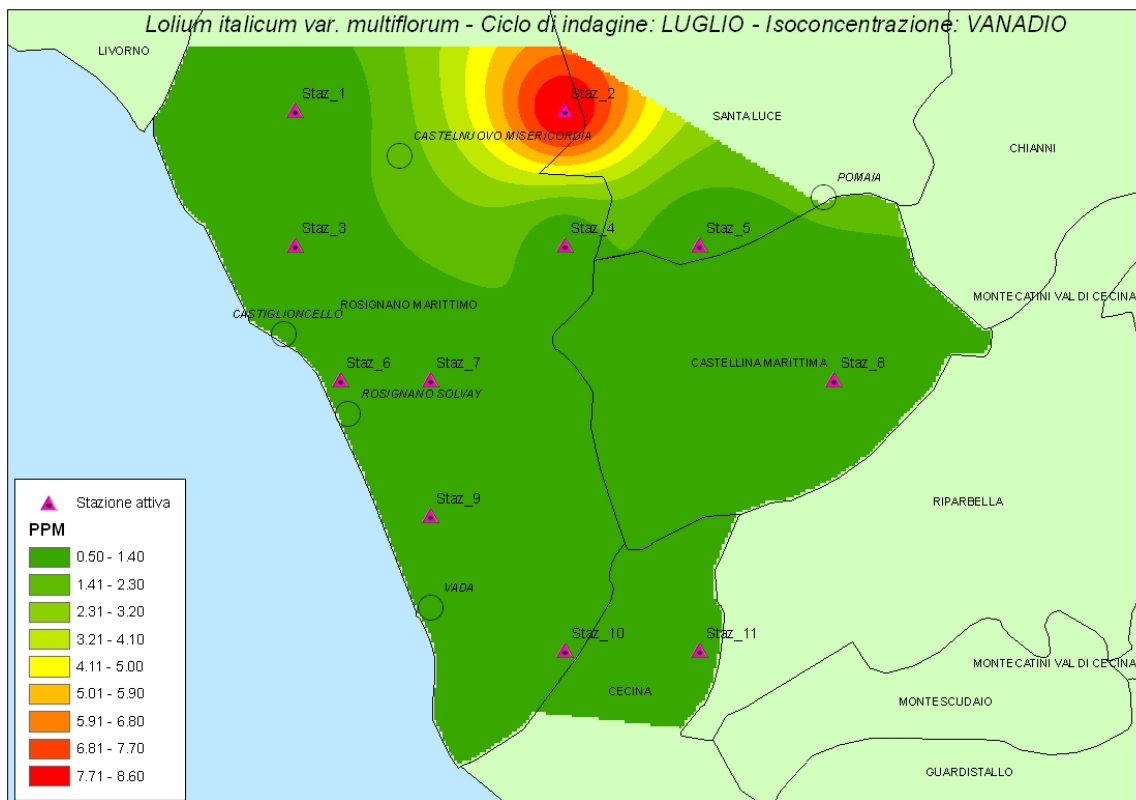


Figura 89 Mappa di isoconcentrazione del vanadio redatta per il ciclo di indagine condotto in luglio

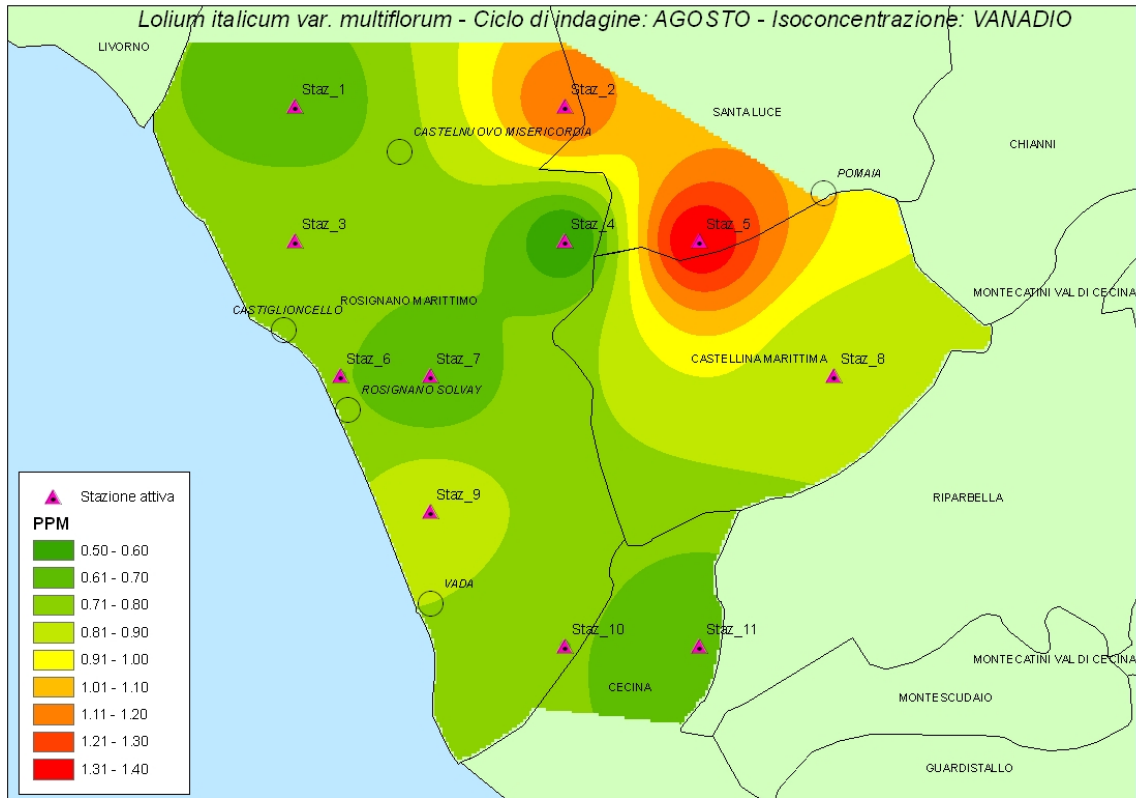


Figura 90 Mappa di isoconcentrazione del vanadio redatta per il ciclo di indagine condotto in agosto

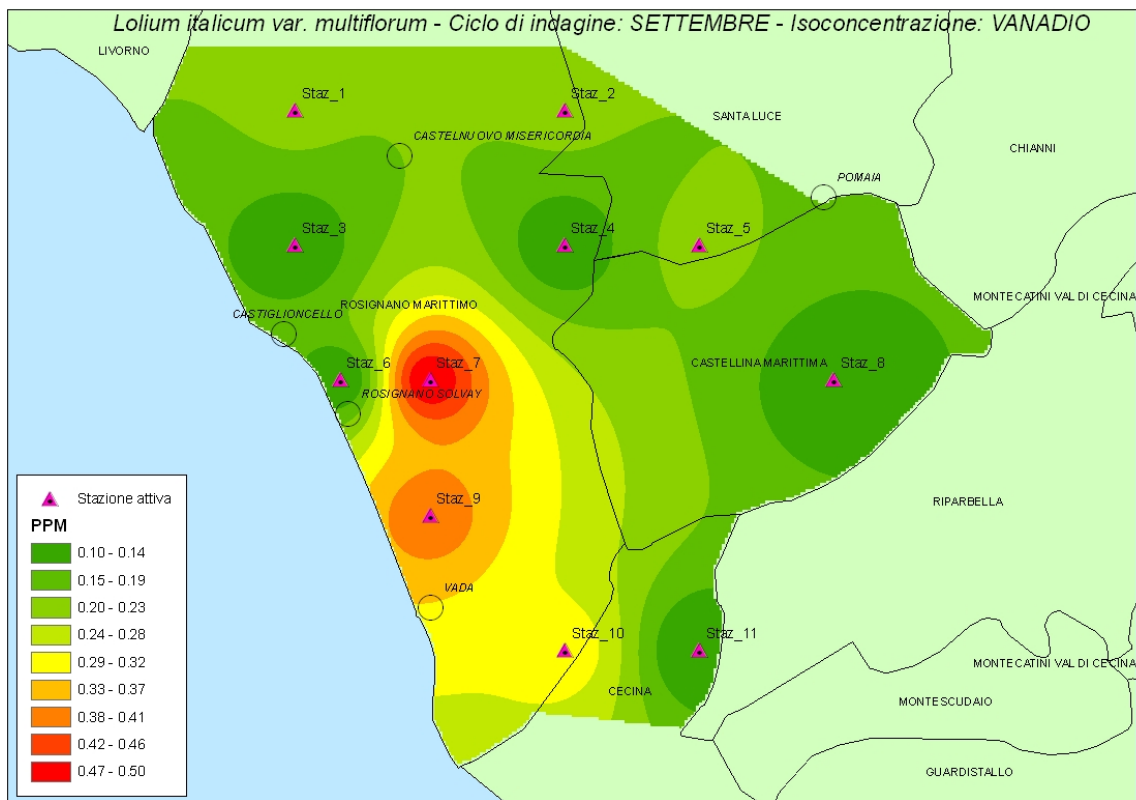


Figura 91 Mappa di isoconcentrazione del vanadio redatta per il ciclo di indagine condotto in settembre

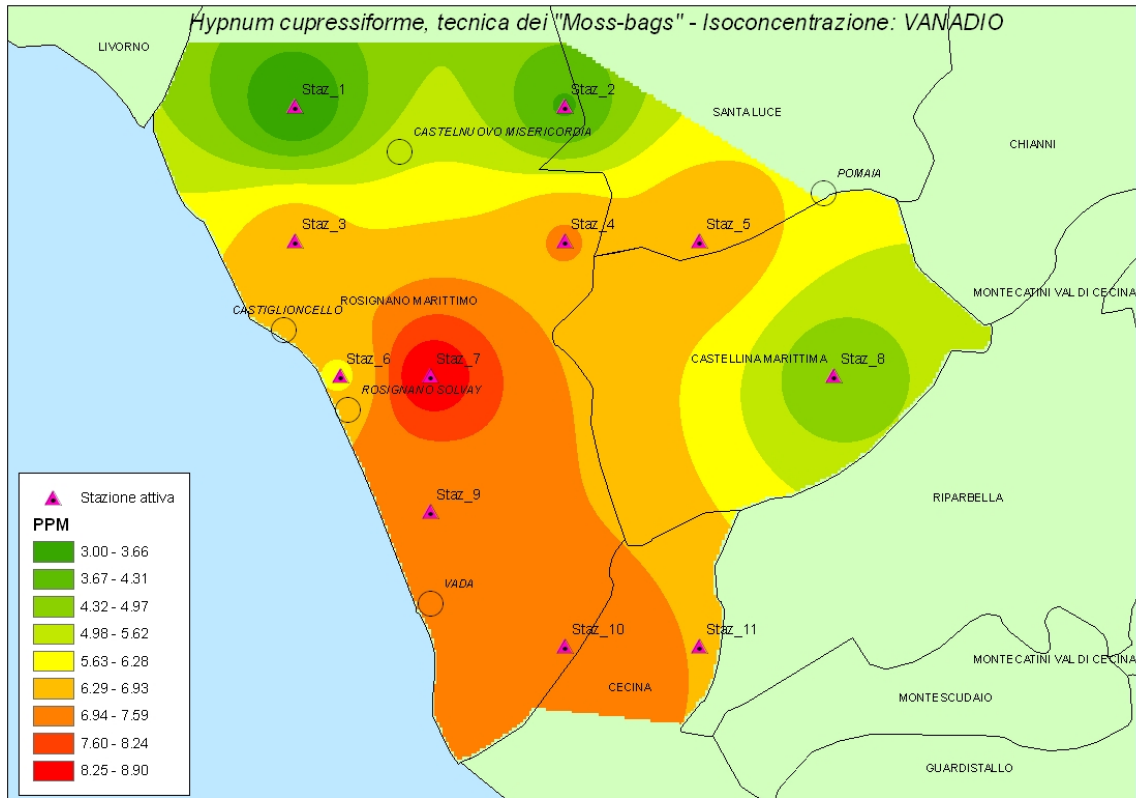


Figura 92 Mappa di isoconcentrazione del vanadio redatta per il biosensore *Hypnum cupressiforme*

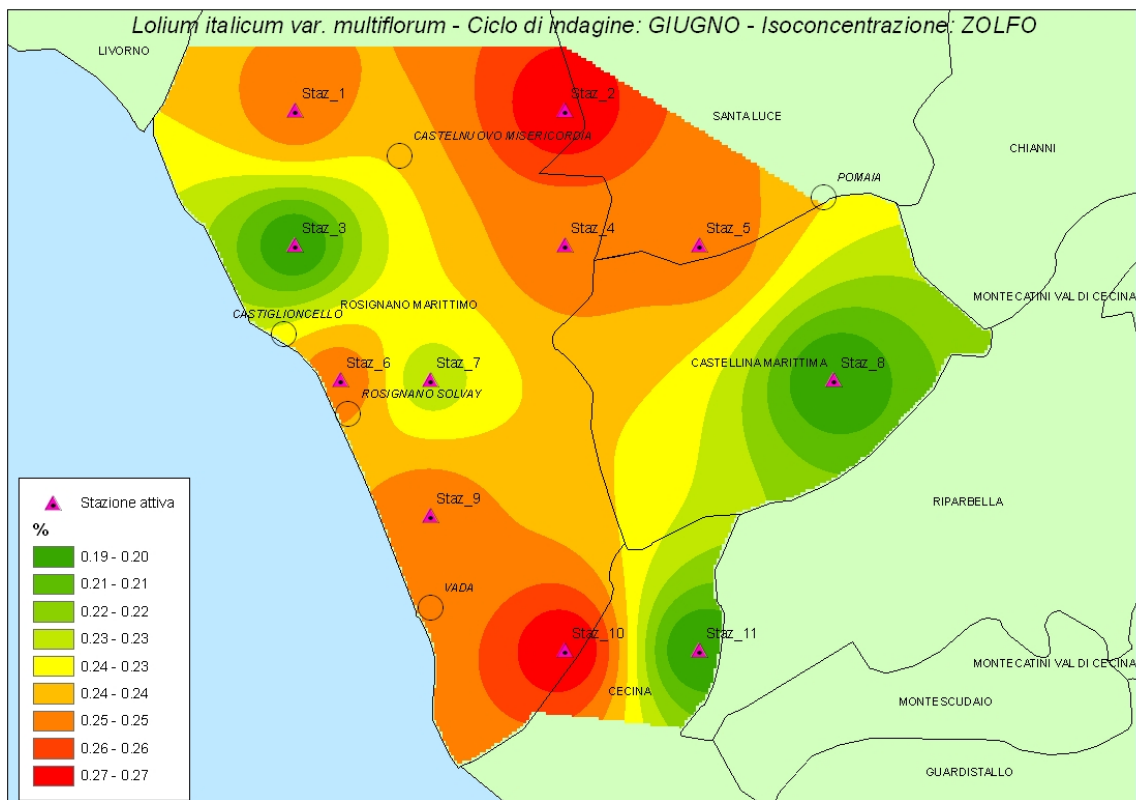


Figura 93 Mappa di isoconcentrazione dello zolfo redatta per il ciclo di indagine condotto in giugno

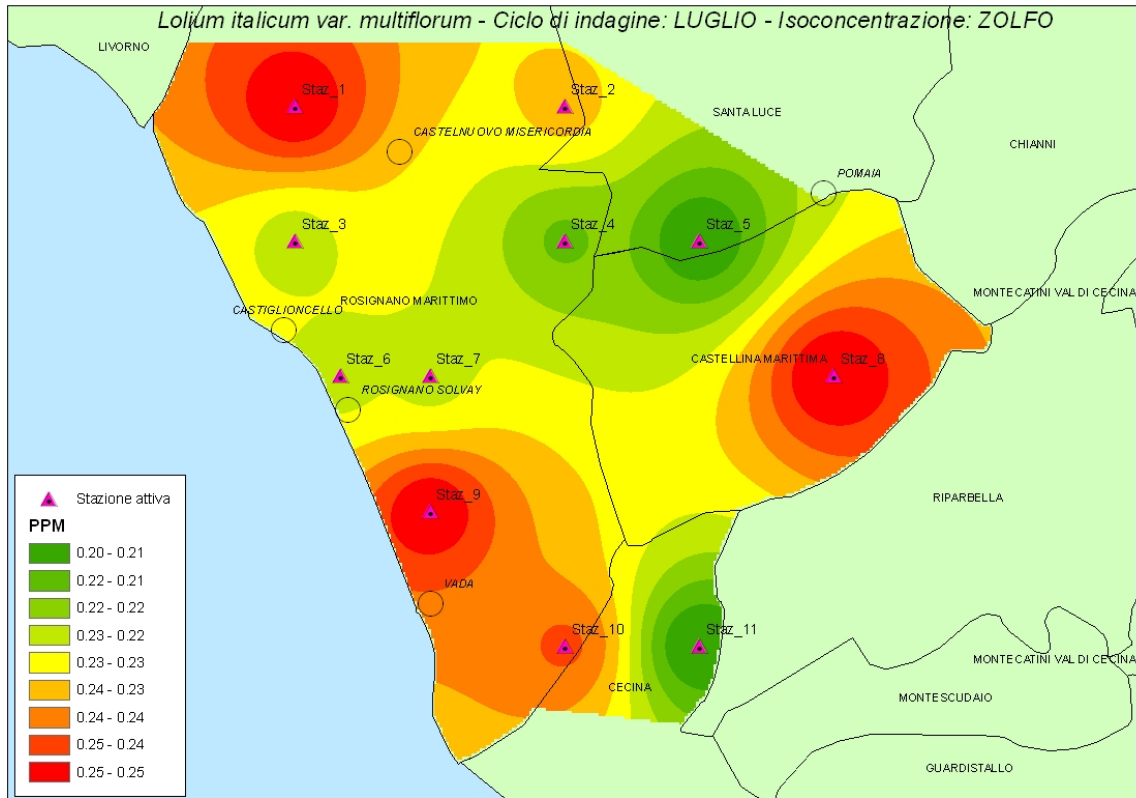


Figura 94 Mappa di isoconcentrazione dello zolfo redatta per il ciclo di indagine condotto in luglio

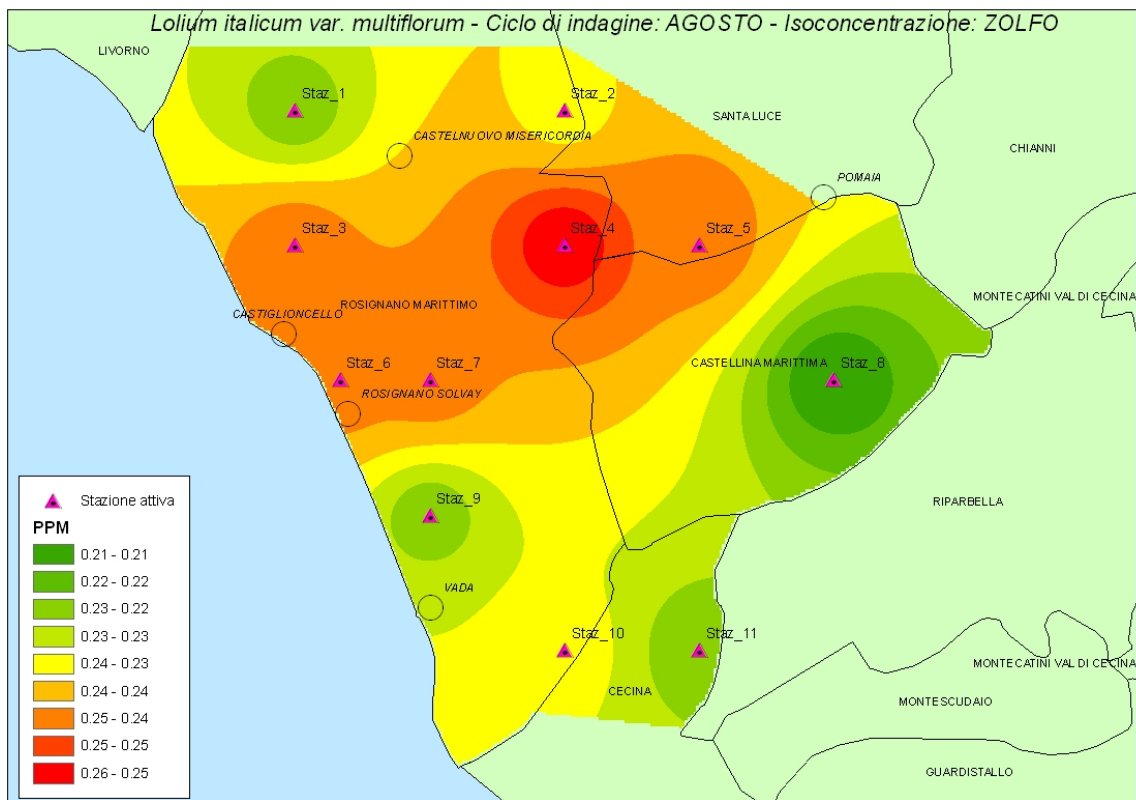


Figura 95 Mappa di isoconcentrazione dello zolfo redatta per il ciclo di indagine condotto in agosto

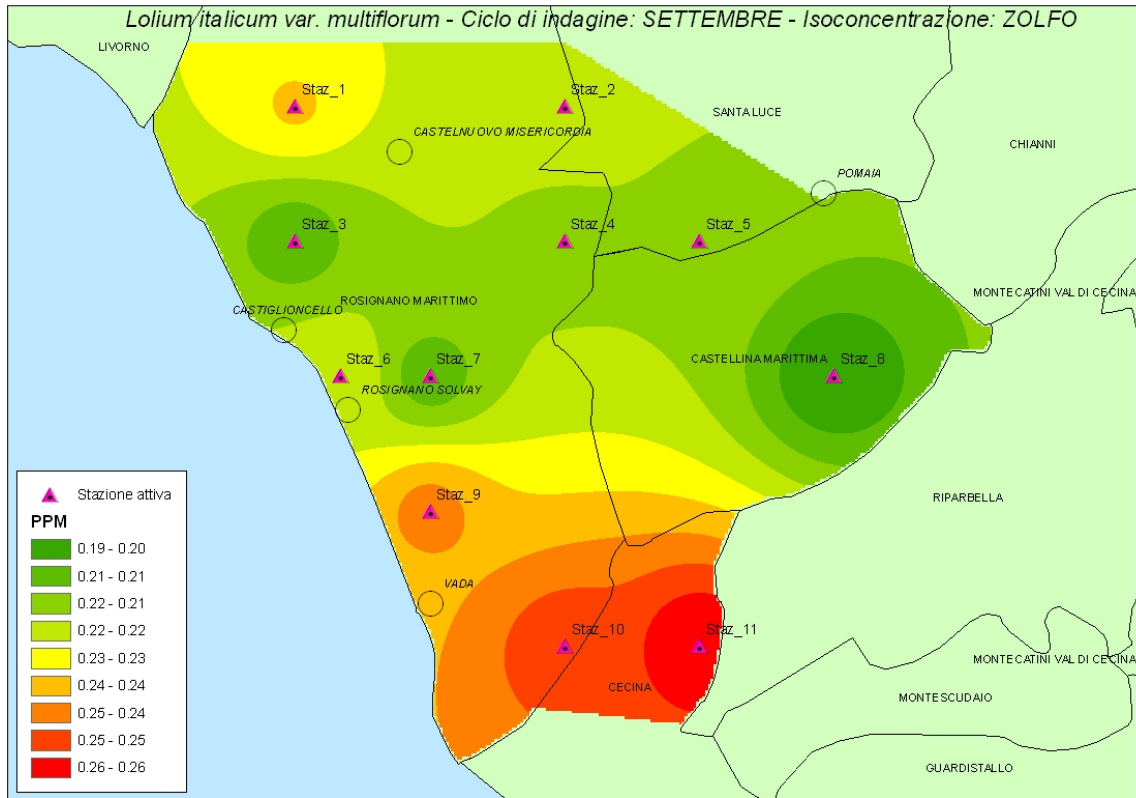


Figura 96 Mappa di isoconcentrazione dello zolfo redatta per il ciclo di indagine condotto in settembre

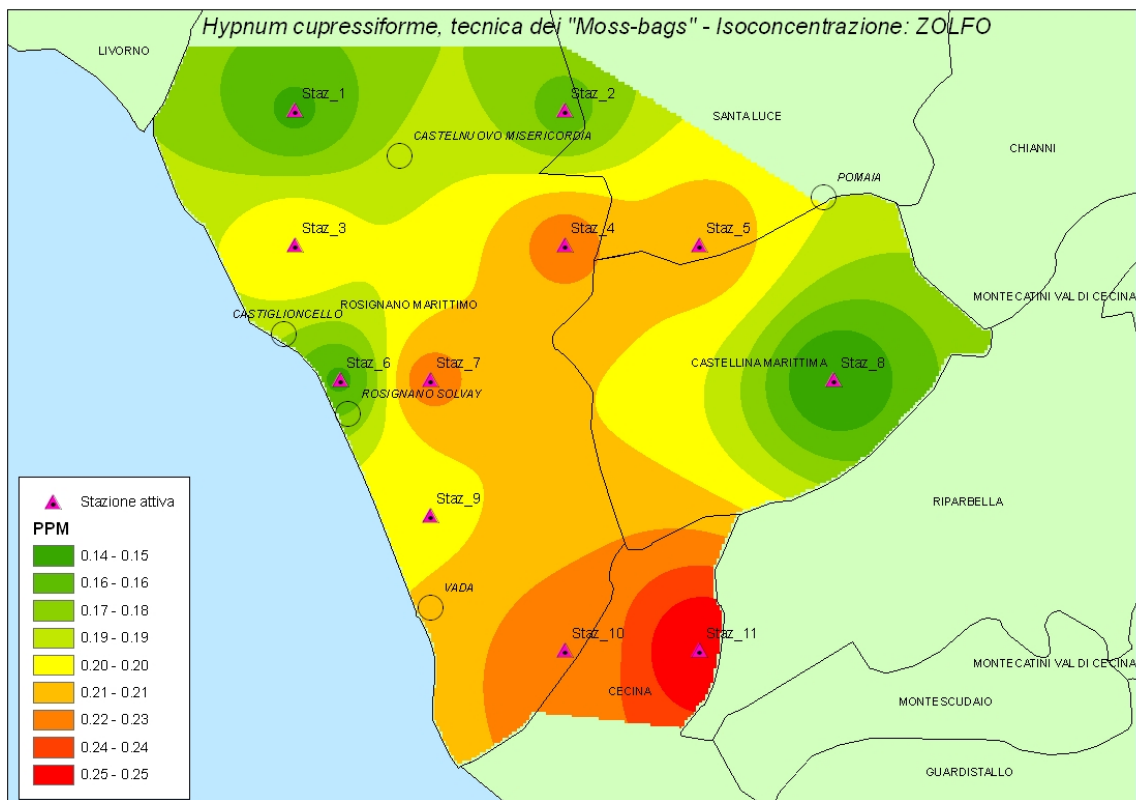


Figura 97 Mappa di isoconcentrazione dello zolfo redatta per il biosensore *Hypnum cupressiforme*

Alluminio: l'analisi spaziale condotta su questo elemento chimico ha messo in evidenza un comportamento altamente disomogeneo. Non si mette in evidenza alcun trend di distribuzione, non si rilevano nemmeno comportamenti analoghi in cicli di indagine differenti. Le stazioni interessate dalle maggiori concentrazioni cambiano di mese in mese e di biosensore in biosensore. Questo tipo di comportamento è sintomatico di una contaminazione naturale nell'area di studio.

Calcio: l'analisi spaziale condotta su questo elemento chimico descrive un andamento abbastanza omogeneo nei diversi cicli di indagine. Dai risultati ottenuti sia con il biosensore *Lolium italicum* che con il biosensore *Hypnum cupressiforme*, emerge che la porzione maggiormente interessata dalla presenza di calcio è posta nella parte meridionale della rete di monitoraggio. La stazione di monitoraggio n° 10 è quella che restituisce con una certa ripetitività le maggiori concentrazioni di calcio. Sembra esistere, inoltre, un leggero trend in direzione nord→sud che si instaura lungo la linea costiera.

Cloro: l'analisi spaziale condotta su questo elemento chimico mette in evidenza l'esistenza di alcune aree, dove la presenza di cloro è costante nel tempo e nello spazio. Due sono le zone in cui il cloro fa registrare sempre le maggiori concentrazioni, la prima nella parte centrale della rete in corrispondenza della linea di costa e molto prossima al comparto industriale; la seconda nella parte meridionale della rete di biomonitoraggio, ad ovest dell'abito di Vada. Per alcuni periodi di indagine la presenza di cloro si fa importante anche nella parte orientale della rete, in corrispondenza della stazione attiva n°8, posta a circa 10 km dal comparto industriale.

Mercurio: l'analisi spaziale condotta su questo elemento chimico ha messo in evidenza un comportamento altamente disomogeneo. Non si mette in evidenza alcun trend di distribuzione, non si rilevano nemmeno comportamenti analoghi in cicli di indagine differenti. Le stazioni interessate dalle maggiori concentrazioni cambiano di mese in mese e di biosensore in biosensore. Questo tipo di comportamento è sintomatico di una contaminazione naturale nell'area di studio, anche se, una leggera persistenza nelle contrazioni relativamente maggiori si riscontra nella parte centrale della rete, in un'area ad ovest comparto industriale.

Magnesio: l'analisi spaziale condotta su questo elemento chimico mette in evidenza l'esistenza di alcune aree, dove, la presenza di magnesio è costante nel tempo e nello spazio. Due sono le zone in cui il magnesio fa registrare sempre le maggiori concentrazioni, la prima nella parte centrale della rete in corrispondenza della linea di costa e molto prossima al comparto industriale; la seconda nella parte meridionale della rete di biomonitoraggio, in un'area compresa tra gli abitati di Vada e Cecina. Un trend nord/est→sud/ovest che decorre lungo la linea costiera è fortemente delineato in tutti i cicli di indagine e per tutti i biosensori utilizzati.

Sodio: l'analisi spaziale condotta su questo elemento chimico mette in evidenza un comportamento particolare, con una distribuzione atipica delle aree maggiormente interessate. Il biosensore attivo *Lolium italicum*, restituisce per il mese di giugno un'area di maggiore concentrazione nella parte centrale della rete e in corrispondenza della linea costiera. Per i mesi di luglio e settembre, le maggiori concentrazioni di sodio si registrano nella parte meridionale della rete, ancora in corrispondenza della linea costiera. I risultati ottenuti nel mese di agosto indicano due aree di maggiore concentrazione, la prima nella parte centrale della rete, la seconda nella parte meridionale della rete, entrambe in corrispondenza della linea di costa e con la tendenza ad evolversi verso l'entroterra. I risultati ottenuti con il biosensore *Hypnum cupressiforme* mostrano due aree di maggiore concentrazione, una nella parte meridionale e costiera della rete, l'altra nella parte settentrionale e nell'entroterra della rete.

Nichel: l'analisi spaziale condotta su questo elemento chimico descrive un andamento abbastanza omogeneo nei diversi cicli di indagine. Dai risultati ottenuti sia con il biosensore *Lolium italicum* che con il biosensore *Hypnum cupressiforme*, emerge che la porzione maggiormente interessata dalla presenza di nichel è posta nella parte centrale della rete di monitoraggio. I risultati ottenuti mettono in evidenza un insistente trend di distribuzione lungo un asse sud/est→nord/ovest. Esiste una forte ripetitività nelle concentrazioni massime registrate in corrispondenza della stazione attiva N°5, distante 8 km dalla comparto industriale.

Piombo: l'analisi spaziale condotta su questo elemento chimico ha messo in evidenza un comportamento altamente disomogeneo. Non si mette in evidenza alcun

trend di distribuzione, non si rilevano nemmeno comportamenti analoghi in cicli di indagine differenti. Le stazioni interessate dalle maggiori concentrazioni cambiano di mese in mese e di biosensore in biosensore. Questo tipo di comportamento è sintomatico di una contaminazione naturale nell'area di studio, o influenzata da fattori esterni al territorio in esame.

Vanadio: l'analisi spaziale condotta su questo elemento chimico ha messo in evidenza un comportamento altamente disomogeneo. Non si mette in evidenza alcun trend di distribuzione, non si rilevano nemmeno comportamenti analoghi in cicli di indagine differenti. Si denota una certa ripetitività nelle concentrazioni massime di vanadio registrate nei mesi di giugno, settembre (*Lolium italicum*) e nelle concentrazioni rilevate con il biosensore *Hypnum cupressiforme*. Questi risultati evidenziano un'area maggiormente interessata dalla presenza di questo elemento chimico nella parte centrale/costiera della rete di biomonitoraggio.

Zolfo: l'analisi spaziale condotta su questo elemento chimico ha messo in evidenza un comportamento altamente disomogeneo. Non si mette in evidenza alcun trend di distribuzione, non si rilevano nemmeno comportamenti analoghi in cicli di indagine differenti. Le stazioni interessate dalle maggiori concentrazioni cambiano di mese in mese e di biosensore in biosensore. Questo tipo di comportamento è sintomatico di una contaminazione naturale nell'area di studio.

7.6 - Fattore di Concentrazione Standardizzato

Il monitoraggio biologico studia l'alterazione ambientale considerando una serie di variabili ecologiche e di parametri ambientali strettamente legati tra loro ma di natura differente. Per conoscere il disturbo ambientale esistente, in generale, si considera un ampio ventaglio di elementi chimici da ricercare e ognuno di questi viene trattato singolarmente.

Il risultato ottenuto è un'informazione approfondita e dettagliata circa la contaminazione del territorio da parte dell'elemento indagato, ma nessuna informazione circa il disturbo complessivo registrato viene così messa in evidenza.

L'obiettivo del biomonitoraggio deve essere quello di ottenere un'informazione di sintesi per ogni stazione di monitoraggio indagata, in grado di descrivere la situazione ambientale in cui versa il territorio; lavorando però con variabili che hanno scale molto differenti tra loro non è possibile trattare statisticamente i dati come un unico dato.

Una importante informazione può essere ottenuta calcolando il *Fattore di Concentrazione Standardizzato (FCS)*, che può rappresentare la sintesi del "disturbo" globale registrato.

Il valore del FCS per ogni stazione si ottiene normalizzando i valori registrati in tutte le stazioni per ciascun elemento monitorato al valore massimo registrato per l'elemento stesso, calcolando successivamente la media di tutti gli elementi per ogni stazione.

$$FCS = \frac{\sum \frac{x_1}{x_{1\max}} + \frac{x_2}{x_{2\max}} + \frac{x_3}{x_{3\max}} + \frac{x_n}{x_{n-\max}}}{n}$$

FCS = *Fattore di Concentrazione Standardizzato*

x_1 = *concentrazione dell'elemento 1*

$x_{1(max)}$ = *concentrazione massima dell'elemento 1*

n = *numero degli elementi standardizzati*

Il valore così ottenuto per ogni stazione è un numero compreso tra 0 e 1 e indica il grado di concentrazione di tutti gli elementi monitorati in ogni singola stazione di campionamento.

L'utilizzo di questa operazione ha lo scopo di eliminare la differenza nelle scale di valore di ogni singolo elemento chimico, permettendo la parametrizzazione e il confronto dei risultati complessivi. La standardizzazione al valore massimo, inoltre, fa sì che non esistano valori negativi, ottenibili con altri tipi di standardizzazione.

Il FCS è, dunque, un valore capace di rispecchiare in che misura l'intero ventaglio degli elementi ricercati ha contribuito ad alterare ogni singola stazione di campionamento.

Valori prossimi a uno per una stazione di campionamento indicano che in questa stazione tutte le sostanze inquinanti monitorate, hanno fatto registrare i loro valori massimi. Al contrario valori prossimi allo zero indicano che in questa stazione tutte le sostanze inquinanti monitorate hanno fatto registrare i loro valori minimi.

Avere un'informazione di sintesi come il FCS è di fondamentale importanza per poter confrontare informazioni ottenute in cicli di studio differenti.

Grazie al calcolo del FCS è stato possibile confrontare e ottenere un'informazione complessiva relativa ad ogni ciclo di studio effettuato sul territorio circostante la Centrale Termoelettrica di Rosignano Solvay.

Per ottenere maggiori informazioni a riguardo è stato creato un Digital Terrain Model (DTM) mediante una estensione del software ArcGis denominata 3D ANALYST, basato su aree quadrate a maglia regolare integrati con una serie di punti quotati per le zone con orografia più complessa.

Il DTM ha l'importante caratteristica di descrivere una superficie irregolare, mediante un'insieme finito di punti, dotati di coordinate (X,Y,Z) nello spazio. I punti quotati originali, sono generalmente spazati in maniera irregolare e in funzione dalla tecnica utilizzata per le misurazioni.

Il DTM è stato sviluppato non solo per una utile rappresentazione del territorio ma anche per tutte le operazioni di derivazione e analisi che con questa si può realizzare.

È stato possibile, infatti, operare in *multilayer* sul DTM in modo da ottenere importanti informazioni circa le relazioni esistenti tra la distribuzione spaziale degli elementi e la morfologia del territorio.

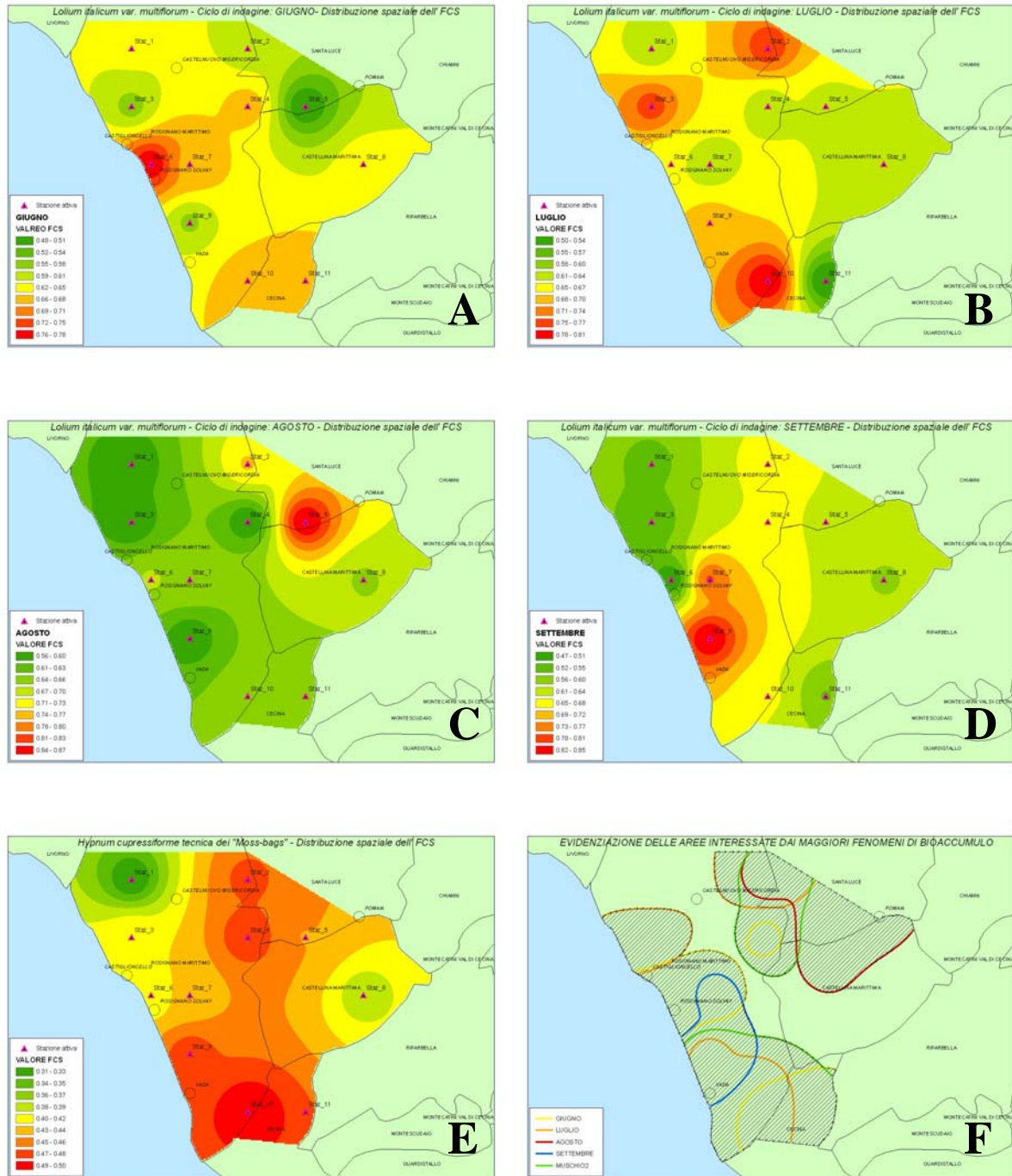


Figura 98 Mappe di distribuzione spaziale del valore del Fattore di Concentrazione Standardizzato, calcolato come descritto nel testo. A- *Lolium italicum* FCS giugno; B- *Lolium italicum* FCS luglio, C- *Lolium italicum* FCS agosto; D- *Lolium italicum* FCS settembre; E- *Hypnum cupressiforme* FCS; F- sovrapposizione delle aree principalmente interessate dai fenomeni di maggiore accumulo.

Il calcolo del Fattore di Concentrazione Standardizzato ha messo in luce, che per i quattro cicli di indagine condotti con il *Lolium italicum*, le aree interessate dalle maggiori concentrazioni rimangono costanti nel tempo (figura 98-F).

Con lo scopo di ottenere una visione di insieme relative all'evoluzione temporale delle concentrazioni complessive degli elementi chimici monitorati, è stata implementata una procedura geostatistica per delimitare le aree in cui sono state registrati maggiori valori del parametro (FCS).

Dalla sovrapposizione delle aree ottenute per tutti i mesi di indagine (figura 98), si individuano due aree principali in cui si registrano i maggiori fenomeni di concentrazione. Per la delimitazione delle aree si è deciso di utilizzare il 75° percentile, quale valore di delimitazione "Treeshold" relativo ad ogni ciclo di indagine. La prima area, quella di maggiori dimensioni, si trova nella parte costiera della rete di biomonitoraggio, è ampia circa 65Km², interessata gli abitati di Rosignano Solvay, Rosignano Marittimo, Castiglioncello, Vada e parte del territorio di Cecina. Si estende lungo la linea costiera per circa 14Km (6Km a nord del comparto industriale e 8 Km a sud dello stesso), addentrandosi verso l'entroterra per circa 5Km.

Di dimensioni più ridotte è la seconda area, pari a circa 42 Km, riconoscibile nella porzione di rete installata nell'entroterra. L'area in questione interessa gli abitati di Castelnuovo Misericordia, Santa Luce, Pomaia e Castellana Marittima, estendendosi per circa 8Km in direzione sud/est→nord/ovest.

7.7 - Analisi statistica ANOVA matrici di correlazione

Il livello dell'**Associazione lineare** fra due variabili quantitative (es. Al, Pb) è stato studiato con il **Coefficiente di Correlazione** lineare di Pearson (r). Il valore di r può variare fra -1 e +1 (associazione assoluta), lo 0 rappresenta l'assoluta mancanza di associazione.

Questo tipo di analisi può essere descritta in forma matriciale riportando la retta di correlazione, che può variare la sua posizione da +45° ($r = +1$) a -45° ($r = -1$)

1. Con $r = +1$ la correlazione tra due variabili è massima, significa che al variare di una, varia con la stessa intensità anche l'altra, ad esempio se l'alluminio aumenta, anche il piombo aumenta con la stessa intensità.
2. Con $r = -1$ la correlazione tra due variabili è massima ma inversa, esprime che al variare di una variabile l'altra varia con la stessa intensità ma in modo opposto, ad esempio all'aumentare dell'alluminio il piombo varia con la stessa intensità ma in segno opposto cioè diminuisce.
3. Con $r = 0$ le variabili sono totalmente non correlate tra loro, ovvero al variare di una l'altra si comporta in modo indipendente e non prevedibile.

Per ragioni di completezza viene riportata la formula per la costruzione della matrice di correlazione:

$$\text{Correl}(X, Y) = \frac{\sum (x - \bar{x})(y - \bar{y})}{\sqrt{\sum (x - \bar{x})^2 \sum (y - \bar{y})^2}}$$

Dove x e y sono le concentrazioni degli elementi di riferimento.

Le tabelle di seguito riportate rappresentano, in sintesi, le relazioni tra gli elementi ricercati in questa fase di studio ed evidenziano la correlazione delle concentrazioni di due singoli elementi lungo i 2 assi cartesiani. Vengono letti sull'incrocio della verticale di un elemento e l'orizzontale dell'altro (vedi figura 99), il valore indicato all'interno della cella è il valore calcolato delle r di Pearson.

La matrice di correlazione è sempre simmetrica e sulla diagonale principale riporta valori sempre unitari, nelle matrici di seguito riportate, in grigio è evidenziata la diagonale principale, in giallo le correlazioni dirette e in arancio le correlazioni inverse.

	Al	V	Ni	As	Cd	Pb	S	Zn	Cr	Cu
Al	1									
V	valore	1								
Ni	valore	valore	1							
As	valore	valore	valore	1						
Cd	valore	valore	valore	valore	1					
Pb	valore	valore	valore	valore	valore	1				
S	valore	valore	valore	valore	valore	valore	1			
Zn	valore	valore	valore	valore	valore	valore	valore	1		
Cr	valore	valore	valore	valore	valore	valore	valore	valore	1	
Cu	valore	valore	valore	valore	valore	valore	valore	valore	valore	1

Figura 99 Esempio di lettura delle matrici di correlazione in forma tabellare

<i>Lolium italicum</i> ciclo di indagine GIUGNO											
	Al	Cl	Na	Mg	Ca	Hg	K	Ni	Pb	S	V
Al	1.00										
Cl	-0.53	1.00									
Na	0.08	-0.23	1.00								
Mg	-0.20	-0.04	0.08	1.00							
Ca	0.05	-0.26	-0.29	0.09	1.00						
Hg	-0.63	0.54	-0.32	-0.12	0.30	1.00					
K	-0.21	0.41	0.05	0.14	-0.39	-0.18	1.00				
Ni	0.04	-0.35	0.35	0.23	-0.19	-0.53	0.41	1.00			
Pb	-0.02	0.31	0.25	0.17	-0.11	0.14	0.63	-0.07	1.00		
S	-0.42	0.33	-0.29	-0.50	0.31	0.53	-0.04	0.00	-0.30	1.00	
V	0.07	-0.12	-0.23	0.05	0.20	-0.14	0.37	0.35	0.14	-0.02	1.00

Figura 100 Matrice di correlazione relativa ai risultati ottenuti con *Lolium italicum* nel mese di giugno

Lolium italicum ciclo di indagine LUGLIO											
	Al	Cl	Na	Mg	Ca	Hg	K	Ni	Pb	S	V
Al	1.00										
Cl	-0.90	1.00									
Na	0.39	-0.47	1.00								
Mg	0.59	-0.58	0.77	1.00							
Ca	0.38	-0.40	0.63	0.49	1.00						
Hg	0.46	-0.20	0.34	0.50	0.23	1.00					
K	-0.36	0.31	-0.47	-0.14	-0.37	-0.30	1.00				
Ni	0.28	-0.49	0.37	0.51	0.11	0.10	0.36	1.00			
Pb	0.86	-0.77	0.49	0.62	0.30	0.47	-0.21	0.47	1.00		
S	0.02	-0.08	0.42	0.10	0.50	-0.13	-0.04	0.12	-0.02	1.00	
V	0.23	-0.44	0.14	-0.02	-0.15	-0.01	-0.13	0.49	0.29	0.11	1.00

Figura 101 Matrice di correlazione relativa ai risultati ottenuti con *Lolium italicum* nel mese di luglio

Lolium italicum ciclo di indagine AGOSTO											
	Al	Cl	Na	Mg	Ca	Hg	K	Ni	Pb	S	V
Al	1.00										
Cl	-0.50	1.00									
Na	-0.05	-0.03	1.00								
Mg	0.25	0.06	-0.14	1.00							
Ca	-0.19	0.32	0.57	0.14	1.00						
Hg	0.05	-0.14	-0.21	-0.32	-0.18	1.00					
K	0.07	-0.49	0.52	-0.10	0.20	-0.22	1.00				
Ni	0.73	-0.62	-0.17	0.19	-0.44	0.35	0.07	1.00			
Pb	0.66	-0.66	-0.06	0.03	-0.54	0.31	0.28	0.92	1.00		
S	-0.18	-0.13	-0.19	0.30	-0.41	0.33	-0.06	0.23	0.34	1.00	
V	0.79	-0.61	-0.05	0.06	-0.32	0.23	0.06	0.89	0.79	0.00	1.00

Figura 102 Matrice di correlazione relativa ai risultati ottenuti con *Lolium italicum* nel mese di agosto

Lolium italicum ciclo di indagine SETTEMBRE											
	Al	Cl	Na	Mg	Ca	Hg	K	Ni	Pb	S	V
Al	1.00										
Cl	-0.19	1.00									
Na	0.37	0.07	1.00								
Mg	0.77	0.17	0.38	1.00							
Ca	0.29	-0.14	0.22	0.50	1.00						
Hg	0.57	-0.42	0.14	0.01	-0.38	1.00					
K	0.16	-0.32	-0.31	0.22	0.38	-0.02	1.00				
Ni	0.79	-0.19	0.47	0.76	0.46	0.27	0.33	1.00			
Pb	0.25	0.25	0.52	0.36	-0.04	0.26	0.17	0.39	1.00		
S	-0.24	0.11	0.44	-0.16	-0.18	-0.02	-0.44	-0.25	0.31	1.00	
V	0.77	-0.01	0.63	0.83	0.40	0.22	-0.02	0.78	0.49	-0.05	1.00

Figura 103 Matrice di correlazione relativa ai risultati ottenuti con *Lolium italicum* nel mese di settembre

Hypnum cupressiforme											
	Al	Cl	Na	Mg	Ca	Hg	K	Ni	Pb	S	V
Al	1.00										
Cl	0.36	1.00									
Na	-0.10	-0.22	1.00								
Mg	0.28	0.12	0.86	1.00							
Ca	-0.32	0.01	-0.60	-0.80	1.00						
Hg	0.67	0.32	-0.20	-0.01	0.05	1.00					
K	-0.39	-0.22	0.62	0.56	-0.67	-0.53	1.00				
Ni	0.69	0.34	-0.19	0.02	0.02	1.00	-0.53	1.00			
Pb	0.68	0.33	-0.20	0.00	0.04	1.00	-0.54	1.00	1.00		
S	0.77	0.13	-0.01	0.32	-0.41	0.47	-0.12	0.49	0.48	1.00	
V	0.68	0.33	-0.20	0.00	0.04	1.00	-0.54	1.00	1.00	0.48	1.00

Figura 104 Matrice di correlazione relativa ai risultati ottenuti con *Hypnum cupressiforme*, metodica dei "Moss-bags".

<i>Lolium italicum</i> ciclo di giugno	
<u>Correlazione diretta:</u> - Cl/Hg; - Hg/S; - K/Pb.	<u>Correlazione inversa:</u> - Al/Cl; - Al/Hg; - Mg/S; - Hg/Ni.

<i>Lolium italicum</i> ciclo di luglio	
<u>Correlazione diretta:</u> - Al/Mg; - Al/Pb; - Na/Mg; - Na/Ca; - Mg/Pb;	<u>Correlazione inversa:</u> - Al/Cl; - Cl/Mg; - Cl/Pb;

<i>Lolium italicum</i> ciclo di agosto	
<u>Correlazione diretta:</u> - Al/Ni; - Al/Pb; - Al/V; - Na/Ca; - Ni/Pb; - Ni/V; - Pb/V;	<u>Correlazione inversa:</u> - Cl/Ni - Cl/Pb; - Cl/V; - Cl/Al

<i>Lolium italicum</i> ciclo di settembre
--

Correlazione diretta:

- Al/Mg;
- Al/Hg;
- Al/Ni;
- Al/V;
- Mg/Ni;
- V/Mg;
- Ni/V.

Correlazione inversa:

- Nessuna.

Hypnum cupressiforme

Correlazione diretta:

- Al/Hg;
- Al/Ni;
- Al/Pb;
- Al/S;
- Al/V;
- Na/Mg;
- Na/K;
- Hg/Ni;
- Hg/Pb;
- Hg/V;
- Ni/Pb;
- Ni/V;
- Pb/V.

Correlazione inversa:

- Na/Ca;
- Ca/K;

7.8 - Cluster analysis

La *cluster analysis* o analisi per cluster, partendo da un collettivo multidimensionale mira ad assegnare dei gruppi (unità) a categorie di dati non definiti a priori, formando così degli “insiemi” di osservazione omogenei al loro interno ed eterogenei tra loro.

Basandosi su concetti di similarità distanza (minore distanza maggiore similarità), la *cluster analysis* fornisce un'altra sintesi preliminare dei risultati, che si concretizza con la realizzazione di un dendrogramma, ovvero con la descrizione grafica dei gruppi creati dall'analisi. Questo tipo di indagine, serve per individuare gruppi di stazioni con simile livello di alterazione da elementi chimici, o gruppi di metalli con simile pattern di distribuzione nell'area di studio ed evidenziare eventuali gradienti ecologici o geografici lungo i quali si distribuiscono le variabili (elementi chimici o stazioni).

Nel presente lavoro, la suddetta procedura ha permesso di evidenziare globalmente come gli elementi monitorati e/o le stazioni si aggregino in funzione di tutti i valori di concentrazione restituiti.

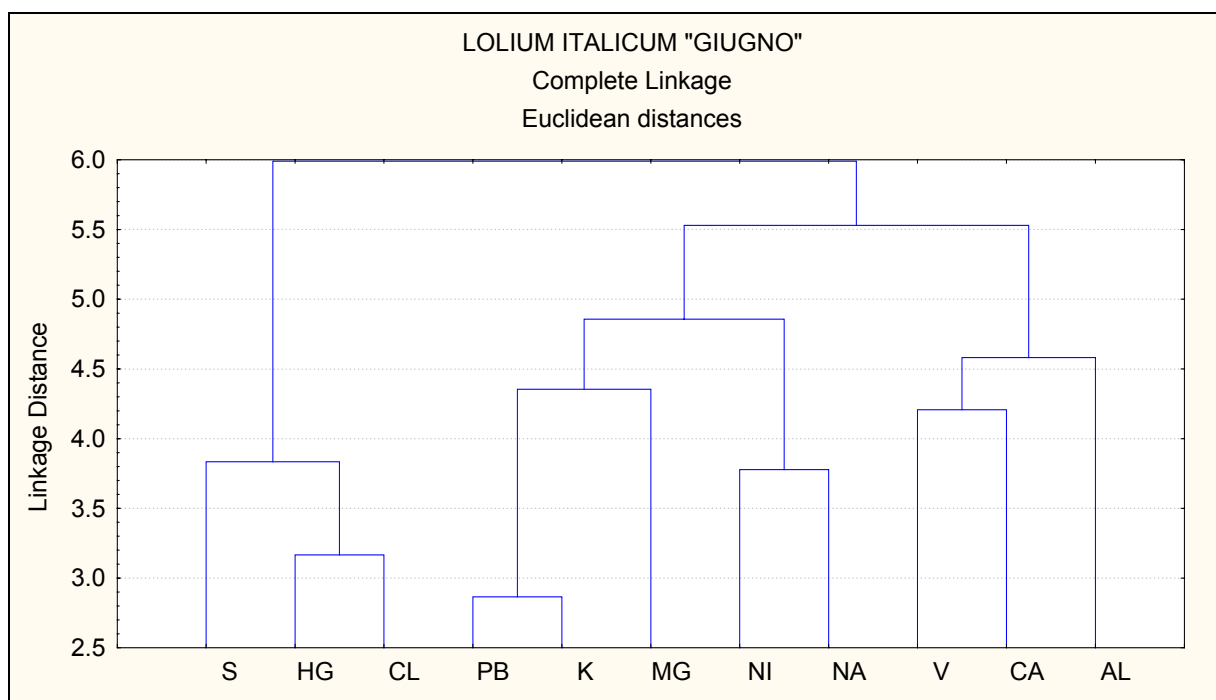


Figura 105 Dendrogramma sviluppato sulle concentrazioni degli elementi chimici registrati con il biosensore *Lolium italicum* ne mese di giugno

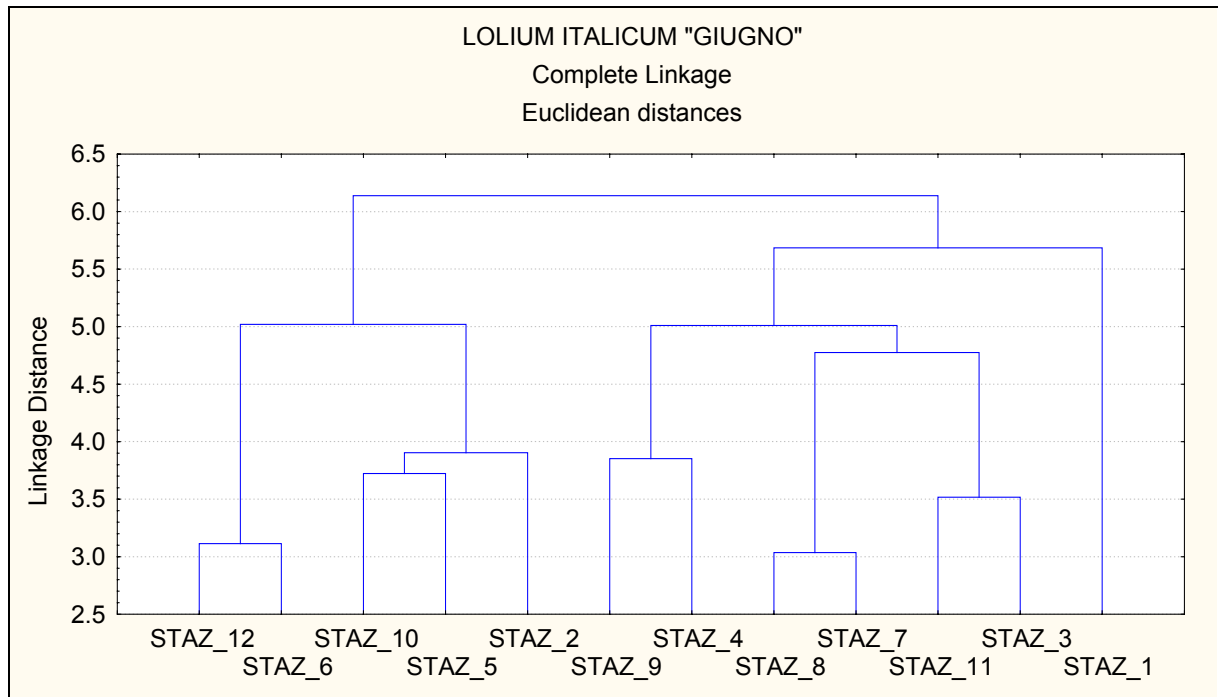


Figura 106 Dendrogramma delle stazioni di campionamento ottenuto sulle concentrazioni degli elementi chimici registrati con il biosensore *Lolium italicum* ne mese di giugno

Dal dendrogramma degli elementi chimici rilevati con *Lolium italicum* ciclo di giugno, si mettono in evidenza per questo ciclo di indagine due cluster principali:

Cluster A, zolfo, mercurio e rame;

Cluster B, piombo, potassio, magnesio, nichel, sodio, vanadio, calcio e alluminio.

Dal dendrogramma delle stazioni ottenuto sugli elementi chimici rilevati con *Lolium italicum* ciclo di giugno, si mettono in evidenza per questo ciclo di indagine due cluster principali:

Cluster A, stazioni n°12, n°6, n°10, n°5, n°2;

Cluster B, stazioni n° 9, n°4, n°8, n°7, n°11, n°3, n°1.

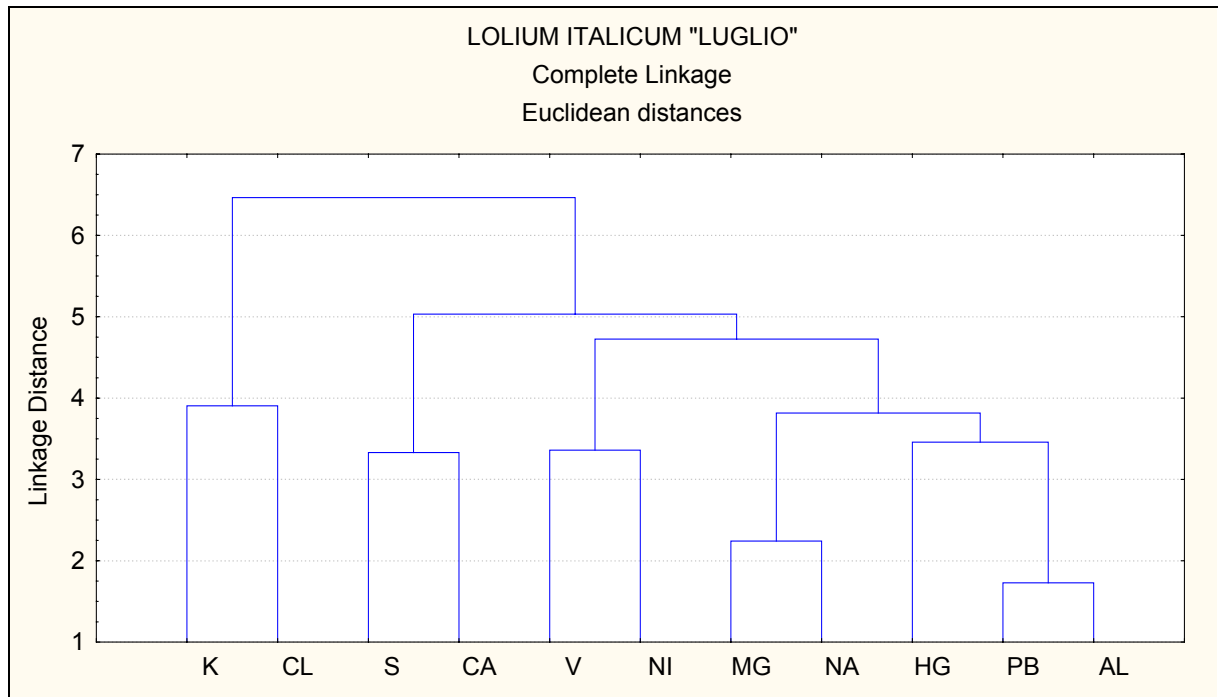


Figura 107 Dendrogramma sviluppato sulle concentrazioni degli elementi chimici registrati con il biosensore *Lolium italicum* ne mese di luglio

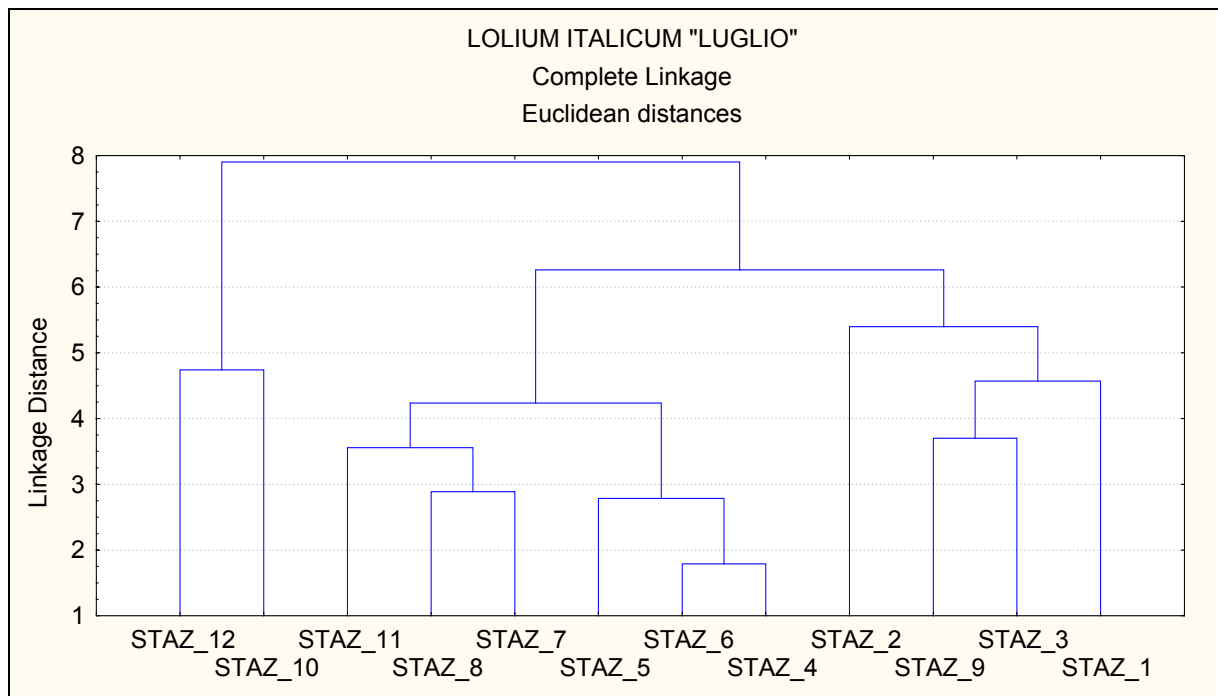


Figura 108 Dendrogramma delle stazioni di campionamento ottenuto sulle concentrazioni degli elementi chimici registrati con il biosensore *Lolium italicum* ne mese di luglio

Dal dendrogramma degli elementi chimici rilevati con *Lolium italicum* ciclo di luglio, si mettono in evidenza per questo ciclo di indagine due cluster principali:

Cluster A, potassio e cloro;

Cluster B, zolfo, mercurio, piombo, magnesio, nichel, sodio, vanadio, calcio e alluminio.

Dal dendrogramma delle stazioni ottenuto sugli elementi chimici rilevati con *Lolium italicum* ciclo di luglio, si mettono in evidenza per questo ciclo di indagine tre cluster principali:

Cluster A, stazioni n°12, n°10;

Cluster B, stazioni n°11, n°8, n°7, n°5, n°6, n°4;

Cluster C, stazioni n°2, n°9, n°3, n°1.

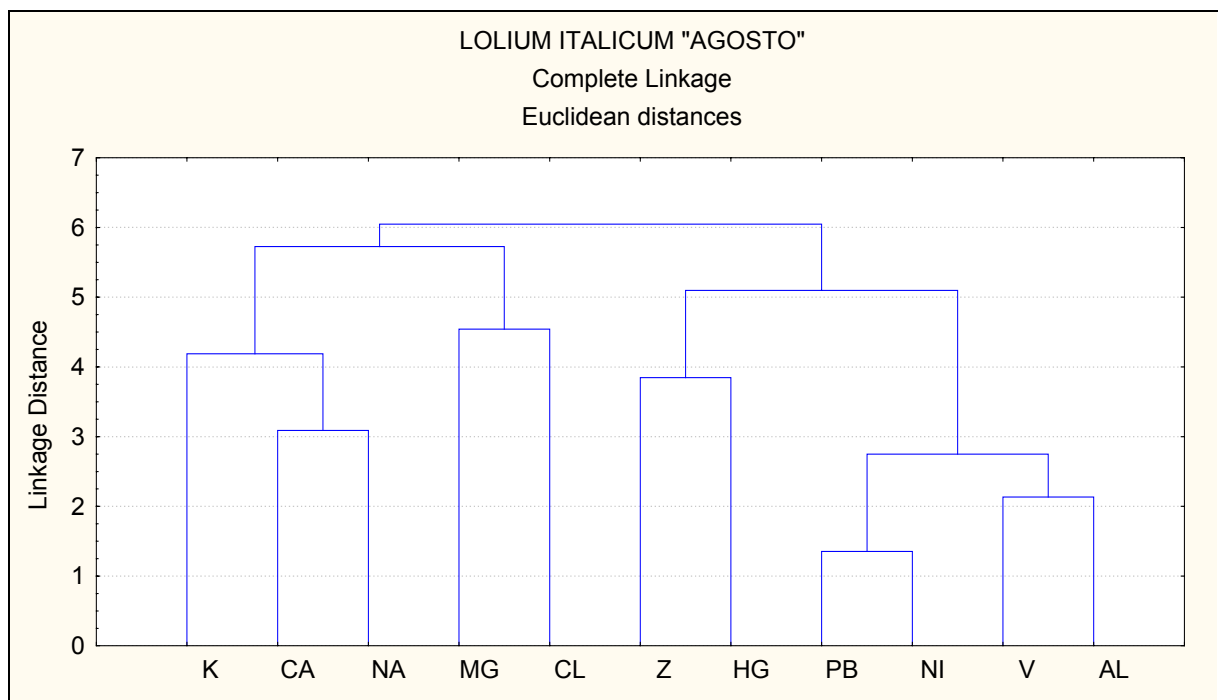


Figura 109 Dendrogramma sviluppato sulle concentrazioni degli elementi chimici registrati con il biosensore *Lolium italicum* ne mese di agosto

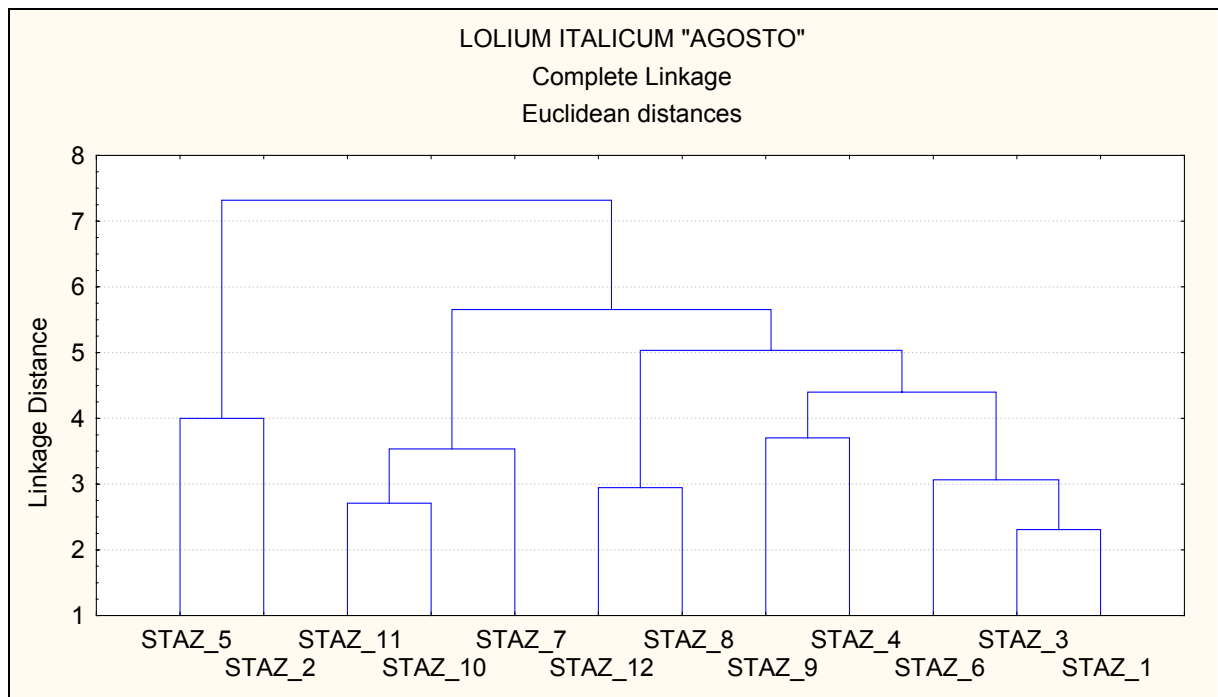


Figura 110 Dendrogramma delle stazioni di campionamento ottenuto sulle concentrazioni degli elementi chimici registrati con il biosensore *Lolium italicum* ne mese di agosto

Dal dendrogramma degli elementi chimici rilevati con *Lolium italicum* ciclo di agosto, si mettono in evidenza per questo ciclo di indagine due cluster principali:

Cluster A, potassio, calcio, sodio, magnesio, cloro;

Cluster B, zolfo, mercurio, piombo, nichel, vanadio, alluminio;

Dal dendrogramma delle stazioni ottenuto sugli elementi chimici rilevati con *Lolium italicum* ciclo di agosto, si mettono in evidenza per questo ciclo di indagine due cluster principali:

Cluster A, stazioni n°5, n°2;

Cluster B, stazioni n°11, n°10, n°7, n°12, n°8, n°9, n°4, n°6, n°3, n°1;

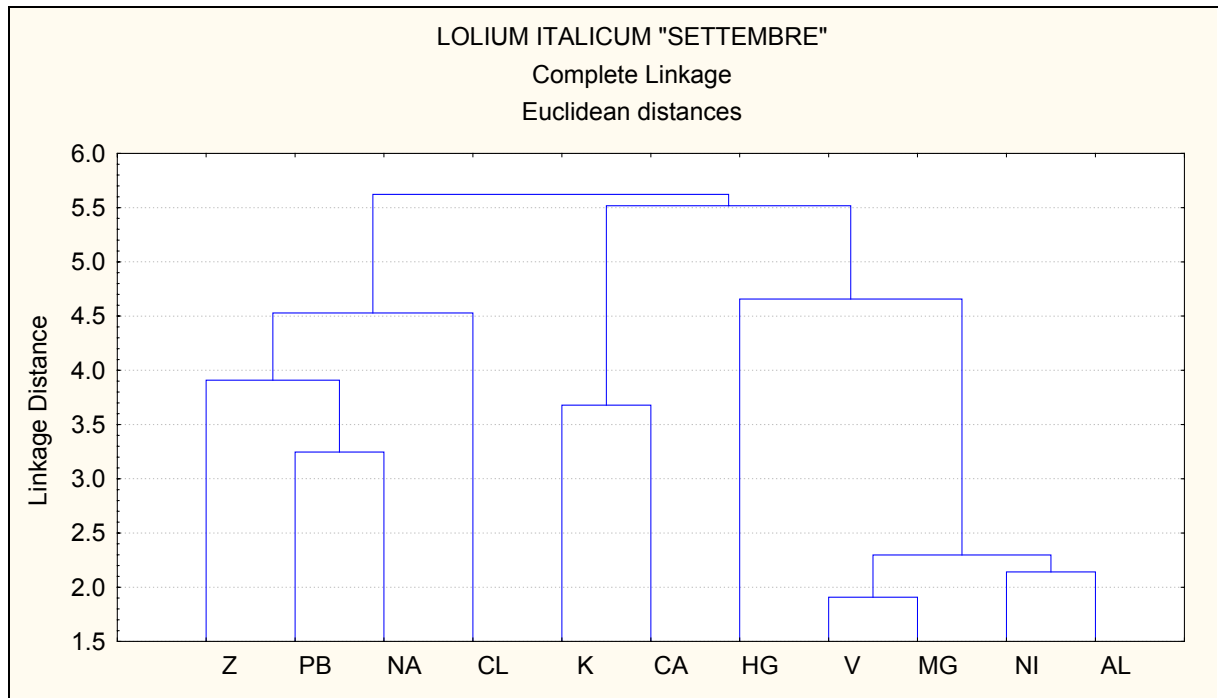


Figura 111 Dendrogramma sviluppato sulle concentrazioni degli elementi chimici registrati con il biosensore *Lolium italicum* ne mese di settembre

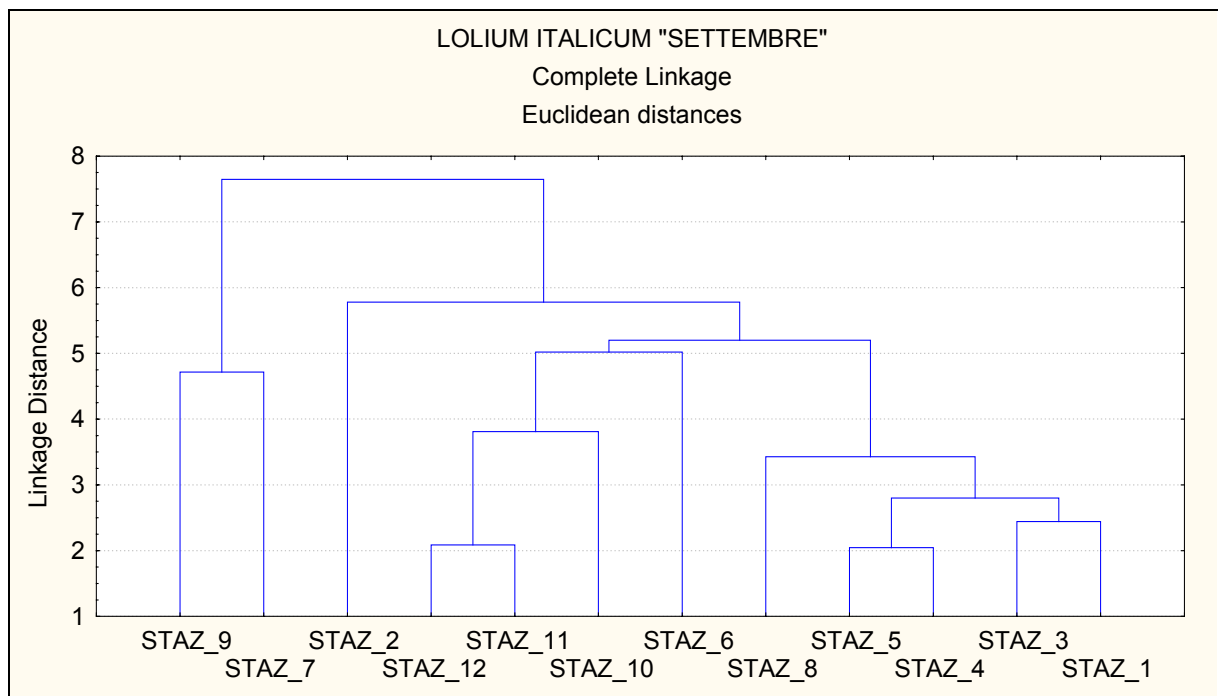


Figura 112 Dendrogramma delle stazioni di campionamento ottenuto sulle concentrazioni degli elementi chimici registrati con il biosensore *Lolium italicum* ne mese di settembre

Dal dendrogramma degli elementi chimici rilevati con *Lolium italicum* ciclo di settembre, si mettono in evidenza per questo ciclo di indagine tre cluster principali:

Cluster A, zolfo, piombo, sodio, cloro;

Cluster B, potassio e calcio;

Cluster C, vanadio, magnesio, nichel, alluminio.

Dal dendrogramma delle stazioni ottenuto sugli elementi chimici rilevati con *Lolium italicum* ciclo di settembre, si mettono in evidenza per questo ciclo di indagine due cluster principali:

Cluster A, stazioni n°9, n°7;

Cluster B, stazioni n°2, n°12, n°11, n°10, n°6, n°8, n°5, n°4, n°3, n°1.

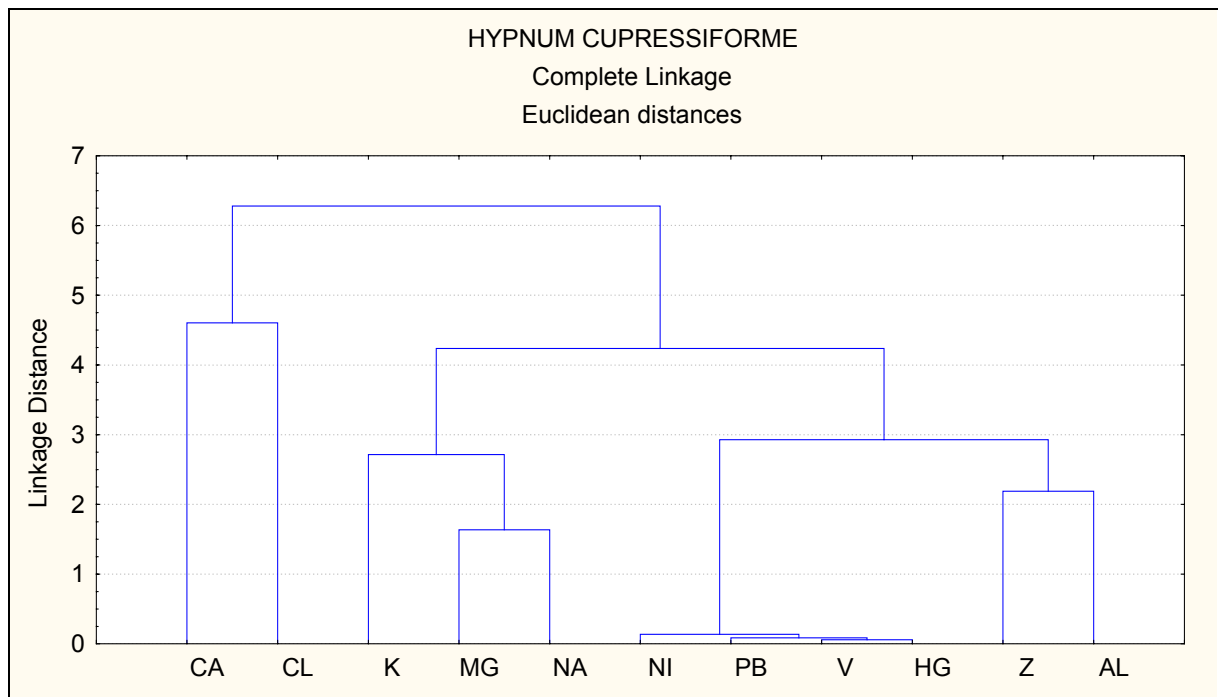


Figura 113 Dendrogramma sviluppato sulle concentrazioni degli elementi chimici registrati con il biosensore *Hypnum cupressiforme*

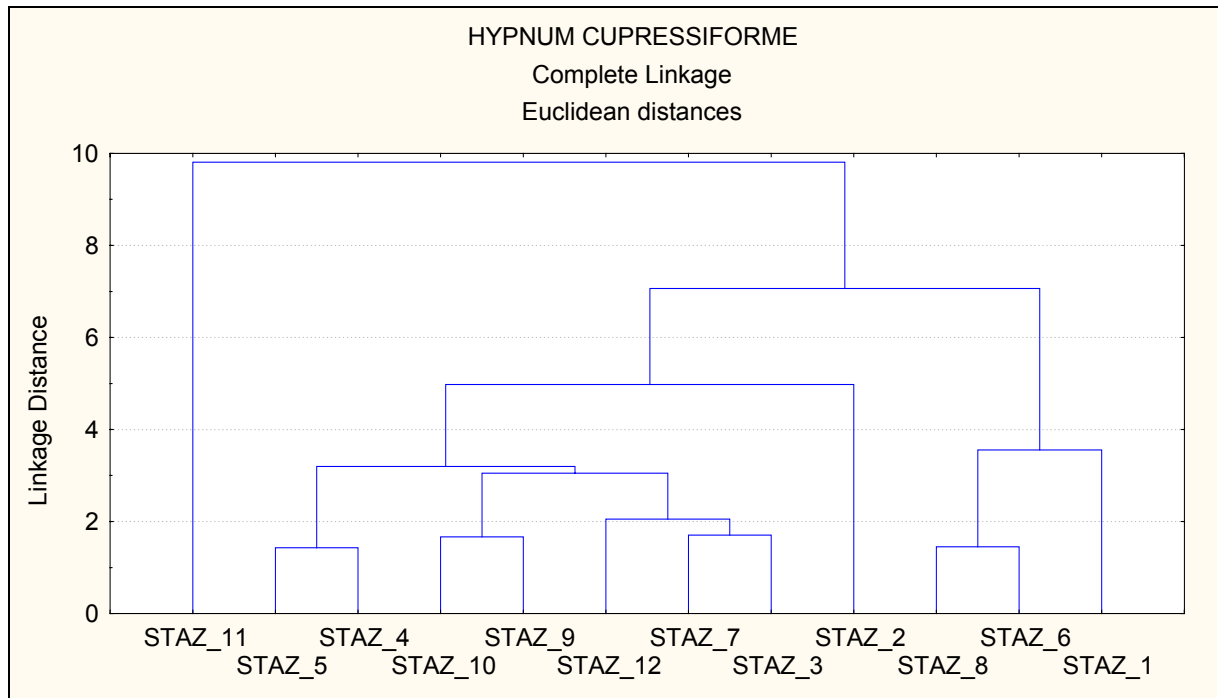


Figura 114 Dendrogramma delle stazioni di campionamento ottenuto sulle concentrazioni degli elementi chimici registrati con il biosensore *Hypnum cupressiforme*

Dal dendrogramma degli elementi chimici rilevati con il biosensore attivo *Hypnum cupressiforme*, metodica dei “Moss-bags”, si mettono in evidenza per questo ciclo di indagine due cluster principali:

Cluster A, calcio, cloro;

Cluster B, potassio, sodio, magnesio, nichel, piombo, vanadio, mercurio, zolfo, alluminio;

Dal dendrogramma delle stazioni ottenuto sugli elementi chimici rilevati con il biosensore attivo *Hypnum cupressiforme*, metodica dei “Moss-bags”, si mettono in evidenza per questo ciclo di indagine tre cluster principali:

Cluster A, stazione n°11;

Cluster B, stazioni n°5, n°4, n°10, n°9, n°12, n°7, n°3, n°2;

Cluster C, stazioni n°8, n°6, n°1.

Dalle elaborazioni statistiche sviluppate per la cluster analysis e dai risultati ottenuti da detta indagine, emerge un comportamento peculiare descritto da una particolare aggregazione degli elementi chimici e delle stazioni di campionamento.

In tutti i cicli di indagine e con tutti i biosensori utilizzati, il nichel, il vanadio e l'alluminio, vanno frequentemente a formare un gruppo di aggregazione ben distinto. Gli elementi chimici che restituiscono un comportamento atipico nel tempo e nello spazio, sono il calcio, il cloro, il magnesio e il sodio. Questi elementi non assumono un andamento stabile e non formano gruppi fissi nel tempo.

Per quanto riguarda la cluster analysis condotta sulle stazioni di campionamento, emerge una forte aggregazione tra le stazioni attive n°10 e n°11 (poste a sud della rete), in tutti i cicli di indagine. Una buona aggregazione è riscontrata per le stazioni attive n°7 e n°8; le stazioni attive n°1 e n°3 risultano molto simili nei cicli di indagine di agosto e settembre; le stazioni attive n°2, n°4 e n°5, nel complesso si aggregano spesso a formare dei gruppi separati.

Le stazioni che non hanno mai restituito un andamento ripetitivo nel tempo e che, quindi, non vengono mai aggregati negli stessi gruppi, sono le stazioni attive n°6, N°9 e n°12.

8 - CONCLUSIONI

Nelle prime fasi di gestione della Rete di Monitoraggio Biologico Integrato ed Avanzato nel territorio circostante il comparto industriale di Rosignano Solvay, (Ricerca del “Punto Zero” - Anno 2005 e “Preregimentazione della rete” - Anno 2006), sono state messe in luce alcune peculiarità del territorio indagato, ottenendo importanti informazioni che hanno permesso di affermare che l’andamento della qualità dell’aria non mostrava preoccupanti condizioni di alterazione o disturbo. In linea di massima, in questa terza fase di gestione sono state confermate le informazioni già ottenute, integrate, però, da ulteriori conoscenze legate alle nuove metodologie di indagine impiegate.

L’integrazione di tutte le metodiche utilizzate ha permesso di ottenere indicazioni approfondite e particolareggiate circa la condizione di alterazione ambientale presente nel territorio in esame. Inoltre, l’impiego della metodica basata sul bioaccumulo attivo ha permesso di giungere a un’informazione sia qualitativa che quantitativa del reale disturbo presente e dell’evoluzione stagionale del disturbo ambientale.

La gestione della rete è stata effettuata in condizioni di regime ordinario di produzione di energia da parte della Centrale Termoelettrica e durante tutto il periodo di gestione della rete non si sono registrati eventi particolari o catastrofici, di origine antropica o naturale, che possano avere interferito con i risultati ottenuti dalle indagini di biomonitoraggio eseguite.

Per quanto riguarda le metodiche di bioaccumulo impiegate per il monitoraggio degli elementi in traccia, in questa fase di studio, è emerso quanto segue:

- Per il gruppo di elementi costituito dall’*alluminio*, l’*arsenico*, il *bromo*, il *nicel*, lo *stronzio*, il *vanadio* e lo *zolfo*, non si registrano particolari valori di concentrazione sintomatici di una forte pressione antropica. Per tutti i biosensori impiegati, sono stati rilevati valori medi abbondantemente inferiori ai limiti di naturalità previsti ed indicati per una “pianta ideale” da foraggio e per taluni elementi le concentrazioni sono state pari a zero.
- Il piombo ha assunto un comportamento particolare, è risultato leggermente superiore ai limiti di naturalità in due dei quattro cicli di indagine condotti con

Lolium italicum e nell'indagine condotta con *Hypnum cupressiforme* "Moss-bags".

- Il gruppo di elementi che costituiscono ioni salini, *cloro*, il *sodio*, il *magnesio*, il *calcio* e il *potassio*, sono quelli che hanno fatto registrare le maggiori concentrazioni sul territorio in esame. Nella fattispecie le maggiori concentrazioni sono state registrate in ordine, per il *sodio*, il *potassio*, il *calcio*, il *magnesio* e il *cloro*.
- Per il gruppo di elementi costituito da *calcio*, *piombo*, *vanadio* e *nichel*, dal confronto dei risultati ottenuti dal biosensore attivo *Lolium italicum* con il biosensore attivo *Hypnum cupressiforme*, emerge che per quest'ultimo le concentrazioni sono sempre maggiori. La spiegazione di tale comportamento sta nella diversa durata dell'esposizione dell'uno e dell'altro biosensore, che rispettivamente è di 15 gg e 60 gg. È importante, inoltre, sottolineare la diversa provenienza dei biosensore stesso, il *Lolium italicum* è una essenza standardizzata prodotta in laboratorio, l'*Hypnum cupressiforme* è un biosensore raccolto in ambiente naturale, anche se incontaminato.

L'utilizzo del biosensore attivo erbaceo *Lolium italicum* ha permesso di condurre una importante analisi temporale circa le contrazioni degli elementi registrati, relativa ai quattro mesi di indagine, mettendo in evidenza un comportamento peculiare con un andamento stagionale ben definito.

Prendendo in considerazione tutti gli elementi chimici monitorati, standardizzando gli stessi per abbattere la differenza nelle scale dei valori e considerando le medie dei valori rilevati, emerge che il periodo in cui si registrano le maggiori concentrazioni corrisponde la mese di luglio, seguito dal mese di agosto. Per i mesi di giugno e settembre si rilevano concentrazioni minori e pressoché identiche.

Nel dettaglio dell'analisi di ciascun elemento chimico monitorato, si assiste alla situazione seguente:

- *Alluminio*, *mercurio* e *vanadio*, assumono un comportamento molto simile, con le maggiori concentrazioni fatte registrare nel mese di giugno e con un chiaro trend in diminuzione nel corso dell'indagine;
- *Cloro* e *potassio*, mettono in evidenza una situazione generale in cui si denota un trend in aumento da giugno verso settembre, con i massimi di concentrazione in corrispondenza del mese di settembre.

- Nichel, piombo e zolfo, descrivono una situazione ambientale dove le maggiori concentrazioni si registrano nei mesi di giugno e agosto, con le concentrazioni minori corrispondenti ai mesi di luglio e settembre.
- Calcio e magnesio, assumono un comportamento molto simile, restituendo le concentrazioni maggiori in corrispondenza dei mesi di luglio e agosto. Si evidenzia un trend in aumento da giugno verso agosto con una successiva diminuzione in corrispondenza di settembre.
- Sodio, ha assunto un comportamento atipico, con le maggiori concentrazioni in corrispondenza dei mesi di giugno e agosto, le concentrazioni minime in corrispondenza dei mesi di luglio e settembre, con una forte differenza di concentrazione tra le concentrazioni minime e massime.

È stata condotta una ulteriore indagine per descrivere quale sia la differenza di concentrazione tra i valori rilevati nell'intera area di studio per ciascun elemento chimico e i valori rilevati nella stazione attiva n°12. Tale stazione ubicata nel territorio di Orciano Pisano (16 km a nord del comparto industriale di Rosignano Solvay), è stata implementata nella rete quale stazione di Bianco/Controllo, per il confronto e la calibrazione dei risultati ottenuti.

Dal confronto dei risultati con la stazione di Bianco/Controllo, è emerso che nel territorio in esame, il sodio ha fatto registrare concentrazioni medie inferiori di circa il 30%, il magnesio e il potassio di circa il 5%, il vanadio di circa il 20%. Dallo stesso confronto è emerso inoltre, che nel territorio in esame l'alluminio ha fatto registrare concentrazioni medie superiori di circa il 10%, il cloro di circa 5%, il calcio di circa il 15%, il mercurio di circa il 30%, il nichel di circa il 25% e il piombo di circa il 10%. Per lo zolfo si registrano in media le stesse concentrazioni sia sull'area di studio che nella stazione di controllo.

Preso atto che i risultati ottenuti con il bioaccumulo sono variabili ambientali regionalizzate, che hanno una posizione assoluta nello spazio, è stata effettuata un'ulteriore analisi per mettere in evidenza i siti maggiormente alterati e stabilire le zone in cui esiste la maggiore concentrazione complessiva degli elementi chimici, sia questi di origine naturale che antropica.

Questa ulteriore analisi ha portato al calcolo del Fattore di Concentrazione Standardizzato, ossia di un valore compreso tra 0 e +1 che può esprimere lo stato di

salute dell'ambiente relazionando ed evidenziando i siti con maggiore presenza di elementi chimici, ossia il maggiore "disturbo" relativo a tutto il ventaglio di elementi ricercati.

L'analisi in questione ha messo in luce, che per i quattro cicli di indagine condotti con il *Lolium italicum*, le aree interessate dalle maggiori concentrazioni rimangono costanti nel tempo (figura 98-F).

Con lo scopo di ottenere una visione di insieme relativa all'evoluzione temporale delle concentrazioni complessive degli elementi chimici monitorati, è stata implementata una procedura geostatistica per delimitare le aree in cui sono state registrati maggiori valori del parametro (FCS).

Dalla sovrapposizione delle aree ottenute per tutti i mesi di indagine (figura 98), si individuano due aree principali in cui si registrano i maggiori fenomeni di concentrazione. La prima area, quella di maggiori dimensioni, si trova nella parte costiera della rete di biomonitoraggio, è ampia circa 65Km², interessa gli abitati di Rosignano Solvay, Rosignano Marittimo, Castiglioncello, Vada e parte del territorio di Cecina. Si estende lungo la linea costiera per circa 14Km (6Km a nord del comparto industriale e 8 Km a sud dello stesso), addentrandosi verso l'entroterra per circa 5Km.

Di dimensioni più ridotte è la seconda area, pari a circa 42 Km², è riconoscibile nella porzione della rete installata nell'entroterra. L'area in questione interessa gli abitati di Castelnuovo Misericordia, Santa Luce, Pomaia e Castellana Marittima, estendendosi per circa 8Km in direzione sud/est→nord/ovest.

Al fine di ottenere una informazione su una scala temporale più ampia per conoscere l'evoluzione del disturbo ambientale, è stato fatto un confronto fra l'analisi spaziale condotta nei primi cicli di indagine e quella condotta in questo ultimo periodo di gestione.

Tale tipo di confronto è stato possibile grazie alla progettazione progressiva "step by step" e integrata della rete, che ha avuto la prerogativa di mantenere costantemente una forte sovrapposibilità delle stazioni di campionamento.

I risultati del confronto hanno messo in evidenza la seguente situazione:

- *Alluminio*, conferma in linea di massima il comportamento assunto negli anni di gestione precedenti, distribuendosi sul territorio in maniera *random* e non

modellabile, interessando zone differenti in periodi differenti, tipico di una presenza naturale dell'elemento.

- *Calcio*, dal confronto con la distribuzione spaziale degli anni precedenti, restituisce un comportamento molto simile e ripetitivo nel tempo, le maggiori concentrazioni per questo elemento chimico si riscontrano nella parte centrale della rete, ad ovest del comparto industriale.
- *Cloro*, dal confronto con la distribuzione spaziale degli anni precedenti, ha messo in evidenza una certa omogeneità spaziale, soprattutto nella parte orientale della rete nei mesi di luglio, agosto, settembre (*Lolium italicum*) e con l'analisi spaziale condotta con il biosensore *Hypnum cupressiforme*.
- *Magnesio*, confrontando le analisi spaziali condotte in tutti i cicli di indagine, evidenzia una situazione in cui si denota una forte omogeneità spaziale tra i diversi cicli di indagine e le diverse metodiche impiegate.
- *Potassio*, dal confronto delle analisi spaziali condotte in tutti i cicli di indagine, si assiste una situazione di omogeneità spaziale, unicamente, tra i risultati ottenuti in questo anno di gestione con i risultati ottenuti nella fase di "Ricerca del punto zero".
- *Sodio*: confrontando i risultati delle analisi spaziali condotte in tutti i cicli di indagine, si denota una situazione atipica, con una bassa correlazione spaziale tra i gli anni di gestione precedenti e il presente ciclo di gestione. Forte correlazione esiste solo tra i risultati ottenuti nella fase di "Ricerca del punto zero" e per la fase di "Preregimentazione della Rete".
- *Piombo*, il confronto delle analisi spaziali condotte in tutti i cicli di indagine, evidenzia una situazione con parziale correlazione dei risultati ottenuti. Una buona correlazione esiste tra i cicli indagine di luglio, settembre (*Lolium italicum*), i risultati ottenuti con *Hypnum cupressiforme*, con i risultati raggiunti nella fase di "Ricerca del punto zero".
- *Zolfo*, conferma in linea di massima il comportamento assunto negli anni di gestione precedenti, distribuendosi sul territorio in maniera *random*, interessando zone differenti in periodi differenti, tipico di una concentrazione naturale.

Alla luce delle informazioni ottenute, dei modelli diffusionali elaborati e dalle analisi spaziali e geostatistiche, si conferma la validità della seconda sottofase di gestione

già pianificata, che dovrà essere condotta con le stesse modalità della prima sottofase. Al termine della seconda sottofase, le informazioni raccolte consentiranno di determinare le strategie di intervento per gli anni successivi.

BIBLIOGRAFIA

- ADRIANO D.C. 1986. Trace elements in the terrestrial environment Springer New York
- ALAIMO M. G., DONGARRA' G., MELATI M. R., MONNA F., VARRICA D., 2000. Recognition of environmental trace elements contamination using pine needles as bioindicators. The urban area of Palermo (Italy). *Environmental Geology*, 39: 914-924.
- ALLEGRINI I., 1991. Qualità e caratteristiche dell'atmosfera. In: Deposizioni acide; i precursori; l'iterazione con l'ambiente e i materiali. A cura di Morselli L., Maggioli editore, Rimini.
- ARMITAGE P. (1971), *Statistical Methods in Medical Research*, Blackwell Scientific Publications.
- BARGAGLI R., (1988). Determination of metal deposition patterns by epiphytic lichens. *Toxicological and Environmental Chemistry*, 18
- BARGAGLI R., NIMIS P. L. & MONACI F., 1997. Lichen biomonitoring of trace element deposition in urban, industrial and reference areas of Italy. *J. Trace Elem. Med. Biol*
- BARGAGLI R., BATTISTI E., CARDAIOLI E., FORMICHI P., NELLI L. (1994). La deposizione atmosferica di elementi in tracce in Italia. Prime rivelazioni mediante i muschi. *Inquinamento*, 2: 48-58.
- BARUFFO L. TETRIACH M (2001), *Disposizione di metalli nella pedemontana Pordenonese. Provincia di Pordenone Assessorato all'ambiente.*
- BROWN D.H. (1982). Mineral nutrition. *Bryophyte ecology*, 383-444.
- CAGLIOTTI L. 1979. I due volti della chimica. Benefici e rischi. Ed. Mondadori Milano
- ČEBURNIS D., STEINNES E., KVIETKUS K., (1999). Estimation of metal uptake efficiencies from precipitations in mosses in Lithuania. *Chemosphere*, 38
- CENCI R.M., PALMIERI F., NERI R., PARACCHINI L., PAPUCCI C. (1995). Muschi e suoli per il controllo della contaminazione ambientale da metalli. Convegno "La Città e l'ENEL". Comune della Spezia, 93-120.
- CENCI R.M., PALMIERI F. (1997). L'impiego dei muschi terrestri e del suolo per valutare le deposizioni atmosferiche di origine antropica. *Inquinamento* 1: 36-45.
- CENCI R.M., PALMIERI F., FACCHETTI S., MOUSTY F., PANZERI V. (1998). Le deposizioni atmosferiche in una micro-area, valutate utilizzando suoli e muschi. *Biologi Italiani* 28: 10, 20-36.
- DEL RIO M., FONT R., ALMELA C., VALEZ D., MONTORO R., DE HARO BAILON A.: Heavy metals and arsenic uptake by wild vegetation in the guadiamar river area after the toxic spill of the aznalcollar mine. *Journal of biotechnology* 98 (2002)

DERWENT R.G., APLING A. J., ASHMORE M.R, BALL D.J., CLARK P., COCKS A.T., COX R.A., FOWLER D., GAY M., HARRISON M.R., JENKINS G.J., KAY P.J.A., LAXEN D.P.H., MARTIN A., McKENNA D., PENKETT S.A., WILLIAMS M.L., WOODS P.T., 1987. Ozone in the United Kingdom. Department of Environment & Department of Transport, London.

DONGARRÀ G., OTTONELLO D., SABATINO G., TRISCARI M., 1996 – Preliminar data on heavy metal content in lichens from North Eastern Sicily. *Miner. Petrog. Acta* 37: 141153 (1994).

DONGARRÀ G., OTTONELLO D., VARRICA D., SIRONE A., TRISCARI M., SABATINO , 1997 Determinazione di inquinamento da metalli pesanti in prossimità di aree industriali mediante metodi biogeochimici. Giornate di studio: progettare la qualità dell'aria. Lipari (ME) 2527 settembre 1997.

HECK W.W., TAYLOR O.C., TINGEY D.T., 1988. Assesment of crop loss from air pollution. London: Elsevier Applied Science.

KNULST J.C., WESTLING H.O., BRORSTRÖM-LUNDEN E., 1995. Airborne organic micropollutant concentrations in mosses and humus as indicator for local versus long range sources. *Environ. Mon. Ass.* 36, 75-91.

KRUPA S. V., GRUNHANGE L., JAGER H-J., NOSAL M., MANNING W.J., LEGGE A. H., HANEWALD K., 1995. Ambient ozone (O₃) and adverse crop response: a unified view of cause and effect. *Environmental Pollution* 87: 119-126.

FLOCCIA M., GISOTTI G. & SANNA M., 1985. Dizionario dell'inquinamento: cause, effetti, rimedi e normativa. Ed. NIS

FREEDMAN D., PISANI R., PURVES R., MCGRAW-HILL, Statistica, Milano, 1998

FUHRER J., GRANDJEAN GRIMM A., TSCHANNEN W., SHARIAT-MADARI H., 1992. The response of spring wheat (*Triticum aestivum* L.) to ozone at higher elevations. II. Changes in yeld, yeld components and grain quality in response to ozne fux. *New Phitol.* 121: 211-219.

FUMAGALLI I., GIMENO B. S., VELISSARIOU D., DE TEMMERMAN L., MILLS G., 2001. Evidence of ozone-induced adverse effects on crops in the Mediterranean region. *Atmospheric Environment* 35: 2583-2587.

GARTY J., GALUN M. & KESSEL M., 1979. Localization of heavy metals and other elements accumulated in the lichens thallus. *New Phytol*

GEROLA F.M. (1988). *Biologia vegetale. Sistematica Filogenetica*. UTET, II ediz., 351-364.

GIMENO B.S., BERMEJO V., REINERT R.A., ZHENG Y., BARNES J.D., (1999). Adverse effects of ambient ozone on watermelon yield and physiology at a rural site in Eastern Spain. *New Phytologist* 144, 245-260.

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

GRAYBILL, F.A. (1976), *Theory and Applications of the Linear Model*, North Scituate, MA: Duxbury Press.

KRUPA S. V., GRUNHANGE L., JAGER H-J., NOSAL M., MANNING W.J., LEGGE A. H., HANEWALD K., 1995. Ambient ozone (O₃) and adverse crop response: a unified view of cause and effect. *Environmental Pollution* 87: 119-126.

KOVÁCS M., TURCSÁNYI, G., TUBA, Z., WOLCSÁNSZKY, S. E., VÁSÁRHELYI, T., DELY-DRASKOVITS, Á., TÓTH, S., KOLTAY, A., KASZAB, L., SZŐKE, P. AND JANKÓ, B. 1989: The decay of reed in Hungarian lakes. In: *Conservation and Management of Lakes* (eds.: Salánki, J. and Herodek, S.), *Symp. Biol. Hung.* 38., Akadémiai Kiadó, Budapest, 461-471.

KOVACS, M., TURCSANYI, G., PENKSZA, K. AND SZOKE, P., 1994, *Plants as Biomonitors, Indicators for Heavy Metals in the Terrestrial Environment* edited by Bernd Markert, VCH publication., Chapter 23: Heavy metal accumulation by ruderal and cultivated plants in a heavily polluted district of Budapest.

KIRCHNER G., DAILLANT O., (2002). The potential of lichens as long-term biomonitors of natural and artificial radionuclides. *Environmental Pollution*, 120

LEE D.H. 1972, *Metallic contaminants and human health*. Academic Press, New York.

LOPPI S., MALFATTI A., SANI M., WHITEHEAD N. E., 1997. Lichens as biomonitors of geothermal radionuclide pollution. *Geothermics*, 26

LORENZINI G., 1996. Effetti dell'ozono sulla vegetazione. *Biologi Italiani (Organo ufficiale dell'Ordine Nazionale dei Biologi)* 26(3):11-16.

LORENZINI G., SCHENONE G., 1995. The process of setting air quality standards for atmospheric ozone to protect the vegetation. *Response of plants to air pollution. Agricoltura Mediterranea, speciale volume: pp.346-350.*

MANUALE ANPA 2001. I.B.L. *Indice di Biodiversità Lichenica*.

MC DOWALL F.D.H., VICKERY L.S., RONECLES V.C., PATRICK Z.A., 1963. Ozone damage to tobacco in Canada. *Can. Plant Dis. Survey*, 43:131-151.

MONHEN V.A., 1991. Il problema delle piogge acide. *Le scienze, quaderni*; no.58.

NARDONE G., OTTONELLO D., D'ANGELO E., CUSIMANO D. 2005 Biomonitoraggio di elementi in traccia mediante l'utilizzo di licheni come bioaccumulatori nell'area urbana di Palermo XV Congresso nazionale S.I.T.E -Torino 12-14 settembre 2005 –

NIMIS P. L., BARGAGLI R., 1999. Linee-guida per l'utilizzo di licheni epifiti come bioaccumulatori di metalli in traccia. In: PICCINI C. & SALVATI S. (a cura di), Atti del Workshop "Biomonitoraggio della qualità dell'area sul territorio nazionale". Roma 26-27 novembre 1998. ANPA, Serie Atti, 2

OJAMPERA K., PATSIKKA E., YLARANTA T., 1998. Effects of low ozone exposure of spring wheat on net CO₂ uptake, Rubisco, leaf and hypocotyl. *Plant and Cell Physiology* 37: 790-799.

OWEN S., BOISSARD C., STREET R. A., DUCKHAM S.C., CSIKY O. AND HEWITT C.N., 1997. Screening of 18 mediterranean plant species for volatile organic compound emissions. *Atmospheric Environment*, 31 (SI): 101-117.

NIMIS P.L., BARGAGLI R., Linee guida per l'utilizzo di licheni epifiti come bioaccumulatori di metalli in traccia. – Proc. Workshop Biomonitoraggio della qualità dell'aria sul territorio nazionale. Roma 1999.

PARKER R. Introduzione alla statistica per la Biologia Ed. Edagricole, Bologna, 1990

PROTOCOLLO ICP Vegetation UN/ECE 2003.

REICH P.B., 1987. Quantifying plant response to ozone: a unifying theory. *Tree Physiology*, 3:63-91.

RAO D.N. (1982). Responses of bryophytes to air pollution. *Bryophyte ecology*, 445-471.

RÜHLING A, TYLER G., 1969. Ecology of heavy metals – a regional and historical study. *Botaniska Notiser* 122, 248 – 259.

SCHAT H., KALFF M. M. A., 1992. Are phytochelatins involved in differential metal-tolerance or do they merely reflect metal imposed strain? *Plant physiology*, 99

SCHENONE G., FUMAGALLI I., MIGNANEGO L., MONTINARO F., SOLDATINI G. F., 1994. Effects of ambient air pollution in open-top chambers on bean (*Phaseolus vulgaris* L.). *New Phytol.* 126:309-315.

SIEGEL S., Castellan N.J. Jr. (1988), *Non Parametric Statistics for the Behavioural Sciences*, Mc Graw Hill.

SLOOF J.E., 1995. "Lichens as quantitative biomonitors for atmospheric trace-element deposition, using transplants". *Atmospheric Environment*, 29

SOFIEV M. & TUOVINEN J-P., 2001. Factors determining the robustness of AOT40 and other ozone exposure indices. *Atmospheric Environment* 35, 3521-3528.

TRESHOW M. & ANDERSON F.K., 1991. *Plant Stress from Air Pollution*. John Wiley & Sons, Chichester.

VAN DOBBEN H. F., WOLTERBEEK H.T., WAMELINK G. W. W., TER BRAAK C. J. F., 2001. Relationship between epiphytic lichens, trace elements and gaseous atmospheric pollution. *Environmental Pollution*, 112

WANTA R.C., MORELAND W.B., HEGGESTAD H.E., 1961. Tropospheric ozone: An air pollution problem arising in the Washington D.C. metropolitan area. *Monthly Weather Rev.*, 89: 289-296.

WILD S.R., JONES K.C., 1991. Studies of the polynuclear aromatic hydrocarbons content of carrots (*Daucus carota*). *Chemosphere* 23, 243-251.

WIRTH VOLKMAR, Oekologische Kennzeichnung und Bestimmung der Flechten Suedwestdeutschlands und angrenzender Gebeite. UTB ULMER, Stuttgart, 1980, pp. 552.