



# Regione Friuli-Venezia Giulia

Direzione regionale dell'Ambiente

MONITORAGGIO INQUINAMENTO DA  
METALLI IN AREE DELLA REGIONE  
CONTAMINATE DA RILASCI DI SOSTANZE  
PERICOLOSE MEDIANTE L'USO DI LICHENI  
COME BIOACCUMULATORI

# INTRODUZIONE

Nel Marzo del 1997 ha avuto inizio la fase attuativa di uno studio, commissionato dalla Regione Friuli-Venezia Giulia al Dipartimento di Biologia dell' Università di Trieste, mirante al biomonitoraggio di metalli in traccia tramite licheni in aree contaminate da rilasci incidentali o dolosi di sostanze pericolose. Il lavoro, come previsto dalla apposita convenzione, è stato suddiviso nelle seguenti fasi operative:

**PRIMA FASE:** in questa fase la Convenzione prevedeva il campionamento di licheni epifiti e la successiva analisi di 10 metalli in 114 stazioni di rilevamento, la cui localizzazione sul territorio regionale è stata regolarmente fornita dalla Regione all' Università. Il lavoro di campionamento è stato effettuato a partire dal 10 Maggio 1997, e si è protratto sino al 12 Giugno. Sono state visitate accuratamente tutte le 114 stazioni specificate dalla Regione. E' stato possibile reperire campioni di licheni atti all'analisi spettrofotometrica in 99 stazioni. Il materiale è stato preparato e sottoposto ad analisi spettrofotometrica.

**SECONDA FASE:** la seconda fase, della prevista durata di due mesi, prevedeva un' elaborazione numerica ed un rapporto cartografico preliminari relativi ai dati acquisiti nell'ambito della prima fase. Nella seconda relazione intermedia sono stati forniti i valori relativi ai metalli, e le relative carte.

**TERZA FASE:** la terza fase, della durata prevista di due mesi, prevedeva il campionamento in ulteriori 40 stazioni (aggiuntive rispetto alle 114 previste per la prima fase) per giungere al totale previsto di 154 stazioni. Dal momento che durante la prima fase è stato possibile reperire licheni adatti alle analisi in sole 99 stazioni, durante la terza fase sono state campionate 56 stazioni, ricavate da una lista di un centinaio di stazioni aggiuntive forniteci dalla Regione, portando il totale a 155 stazioni (una in più rispetto al totale fissato nella convenzione). Al fine di visualizzare i pattern di contaminazione sul territorio regionale interessato all'indagine, anche in questo caso, dato il carattere del tutto preliminare dell'analisi, i dati non sono stati sottoposti a programmi di cartografia computerizzata. Si è invece preferita una semplice visualizzazione dei pattern di contaminazione, assegnando a ciascuna stazione un simbolo di dimensioni proporzionali alle relative concentrazioni dei 16 metalli.

**QUARTA ED ULTIMA FASE:** sintesi generale di tutti i dati raccolti, elaborazioni cartografiche definitive, analisi multivariata dei dati. Questa fase si conclude con la consegna della presente Relazione Finale.

Rispetto a quanto previsto nella Convenzione, il numero dei metalli analizzati è stato notevolmente incrementato, da 10 a 16. I metalli analizzati sono i seguenti: Al, As\*, Ba, Be\*, Cd\*, Cr\*, Cu\*, Fe, Hg\*, Mn, Ni\*, Pb\*, Se\*, Te\*, V, Zn (i metalli contrassegnati da asterisco sono quelli richiesti espressamente dalla Convenzione). Il motivo di questa scelta è stato che essa ha comportato un costo relativamente ridotto rispetto all' importanza della informazione aggiuntiva.

## ***IL BIOMONITORAGGIO AMBIENTALE***

### **"Qualità" ed "Inquinamento" dell'aria**

I termini "qualità dell'aria" ed "inquinamento dell'aria" vengono spesso usati come sinonimi, anche se coprono due concetti molto diversi (Nimis 1990, 1991). Il primo si riferisce agli effetti degli inquinanti su diversi soggetti, tra cui l'uomo, altri animali, piante, o oggetti inanimati, come i monumenti in pietra. Non esistendo una misura univoca della "qualità dell'aria", la sua definizione dovrebbe venire affidata ad indici numerici basati su un'altissimo numero di parametri, ma questo è difficile, per i seguenti motivi: a) scarse conoscenze sugli effetti di molte sostanze inquinanti su uomo, animali, piante; b) il fatto che il danno provocato dagli inquinanti non sempre dipende dai valori medi annuali, ma anche da quelli massimi, o dalla durata dell'esposizione; c) le scarse conoscenze sugli effetti sinergici degli inquinanti su diversi organismi: spesso la tossicità di due inquinanti presenti contemporaneamente è maggiore della somma degli effetti tossici che essi avrebbero singolarmente; d) le scarse conoscenze sul trasferimento degli inquinanti negli ecosistemi. Queste difficoltà hanno portato alla ricerca di "indicatori della qualità dell'aria": parametri della più diversa natura che si suppongono correlati con la qualità dell'aria. In assenza di una definizione operativa del termine "qualità dell'aria", gli indicatori diventano il solo modo per definirla, il che spesso comporta un ragionamento circolare, non accettabile dal punto di vista scientifico (Nimis 1991).

Il termine "inquinamento" è molto più facile da definire operazionalmente: esso viene normalmente espresso in termini di concentrazioni di determinate sostanze. Ciò implica che la stima dell'inquinamento debba essere di tipo strumentale, utilizzando apposite centraline. Nonostante questo, anche il monitoraggio dell'inquinamento è estremamente difficile, per i seguenti motivi principali: a) le concentrazioni di inquinanti in atmosfera sono estremamente variabili nello spazio e nel tempo; la corretta mappatura dell'inquinamento implica studi condotti su base statistica, basati su una rete di punti di misura a densità elevata e sull'analisi di dati per lunghi periodi; b) gli alti costi delle centraline sono un forte limite al numero di punti di campionamento possibile, per cui, i dati delle reti di rilevamento automatiche hanno spesso una scarsa qualità statistica, nonostante l'apparente precisione delle singole misure. L'utilizzo delle centraline, indispensabile per valutare i livelli soglia stabiliti dalla legge, non può risolvere completamente il problema del monitoraggio dell'inquinamento per diversi motivi: a) limitazione delle misure nello spazio e nel tempo, per ovvie ragioni economiche; b) difficoltà nell'utilizzo e nella sintesi dei dati raccolti; c) impossibilità di stimare gli effetti sinergici delle sostanze considerate.

Nella stima dell'inquinamento è importante valutare l'influenza delle numerose variabili ecologiche sull'ambiente: in quasi tutti gli studi di questo genere si usa ridurre

la complessità delle situazioni limitando l'indagine ad alcune delle molte variabili che insieme formano l'ambiente. Utilizzando degli organismi viventi anziché delle strumentazioni per l'analisi dello stato dell'ambiente si possono misurare effetti multipli su un organismo, un bioindicatore, che è già in sé un integratore di dati.

### **Il biomonitoraggio dell'inquinamento**

Il monitoraggio dell'inquinamento mediante l'uso di organismi viventi prende il nome di Biomonitoraggio. Esso si basa sulle variazioni ecologiche indotte dall'inquinamento, che si manifestano a tre livelli diversi:

- a) accumulo degli inquinanti negli organismi;
- b) modificazioni morfologiche o strutturali degli organismi;
- c) modificazioni nella composizione delle comunità animali e vegetali.

Le tecniche di biomonitoraggio seguono due principali strategie:

- a) bioindicazione, quando si correla il disturbo ambientale a variazioni morfologiche, o a dati di biodiversità;
- b) bioaccumulo, quando si sfrutta la capacità di certi organismi di assorbire ed accumulare sostanze dall'atmosfera.

Viene definito "bioindicatore" un organismo che risponde con variazioni identificabili del suo stato a determinati livelli di sostanze inquinanti. Come bioindicatori vengono selezionati organismi che soddisfano i seguenti requisiti principali:

- accertata sensibilità agli agenti inquinanti;
- presenza diffusa nell'area di studio;
- scarsa mobilità
- lungo ciclo vitale;
- uniformità genetica.

Un organismo viene definito "bioaccumulatore" quando può essere usato per misurare la concentrazione di una sostanza, ottenendo risposte quantitative oltre che qualitative. Sfruttando la capacità di diversi organismi, e specialmente licheni, muschi ed alcune piante superiori, di assorbire ed accumulare i contaminanti persistenti, generalmente presenti nell'atmosfera in bassissime concentrazioni, tali organismi sono stati largamente impiegati nel monitoraggio di metalli, radionuclidi, non-metalli come zolfo e fluoro e di composti xenobiotici come idrocarburi clorurati. Il biomonitoraggio dei contaminanti atmosferici mediante tecniche di bioaccumulo permette di stimare indirettamente il loro grado di diffusione e quindi di individuare le sorgenti di inquinamento (Nimis 1990, 1994, 1996, Nimis et al. 1986, 1988, 1990).

L'utilizzo di organismi quali indicatori biologici di inquinamento presenta notevoli vantaggi: esso si avvale di metodiche la cui efficacia e predittività è comprovata da una ricchissima letteratura a livello internazionale; le indagini richiedono bassi costi e tempi ridotti e possono venir effettuate utilizzando tecniche diverse, in grado di evidenziare tipi di inquinanti diversi. Gli studi effettuati tramite bioindicatori non vanno comunque considerati come un'alternativa nei confronti dell'uso di centraline di rilevamento: il

biomonitoraggio può essere infatti utilizzato come integrazione alle metodiche di analisi dirette, poichè, individuando le zone a rischio presenti sul territorio, costituisce lo studio di base per una localizzazione ottimale delle centraline di rilevamento.

## ***BIOMONITORAGGIO AMBIENTALE TRAMITE LICHENI***

### **Bioindicatori**

I licheni sono organismi simbiotici composti da un fungo generalmente ascomicete (micobionte) ed un'alga verde o cianobatteri (fotobionte). Essi sono importanti costituenti della vegetazione di molti ecosistemi e sinora sono state descritte oltre 13,500 specie. I licheni, ed in particolare quelli epifiti, forniscono ottime indicazioni sulla qualità dell'ambiente, in quanto il loro metabolismo dipende essenzialmente dall'atmosfera.

I primi studi sulla sensibilità dei licheni agli inquinanti atmosferici risalgono alla metà del secolo scorso, con i lavori di Nylander (1886) a Parigi. Le ricerche in questo campo hanno però avuto un notevole sviluppo solo quando furono disponibili dati diretti sull'inquinamento atmosferico, permettendo quindi di quantificare le relazioni tra inquinamento e vegetazione lichenica. L'Index of Atmospheric Purity (I.A.P.) proposto da De Sloover nel 1964 fornisce una valutazione quantitativa del livello di inquinamento atmosferico basandosi sul numero, frequenza e tolleranza delle specie licheniche. Recenti studi condotti da una equipe diretta da K. Ammann (Università di Berna) hanno saggiato la predittività di 20 diverse formule per il calcolo dell' I.A.P. rispetto ad 8 inquinanti atmosferici, confrontando i dati di 13 centraline e gli I.A.P. corrispondenti: la formula di I.A.P. con la massima correlazione è risultata essere una delle più semplici: la somma delle frequenze di tutte le specie presenti entro un reticolo di rilevamento composto di 10 unità. Il metodo standardizzato proposto dagli autori svizzeri permette di stimare i tassi di inquinamento con alta predittività, ha una relativa facilità di esecuzione, bassa soggettività ed alta riproducibilità. Studi di biomonitoraggio basati sui licheni sono ormai stati condotti in quasi tutte le grandi e medie città dell' Europa Centro-Settentrionale. Nell'ultimo decennio studi ed applicazioni inerenti le metodiche di monitoraggio tramite licheni si sono affermati anche in Italia, dimostrandone la loro validità, come le indagini eseguite a Macerata (Gasparo et al., 1989), Savona (Castello et al., 1993), nella regione Veneto (Nimis et al., 1991, 1992, Cislighi et al. 1996, Cislighi & Nimis 1997), nella provincia di Pescara (Recchia & Polidoro., 1988), nell'area circostante La Spezia (Nimis et. al., 1990, 1993), a Montalto di Castro (Nimis, 1997), a Treviso (Nimis et al., 1996), a Trieste (Nimis & Losi 1984, Nimis 1985, Castello et al., 1995), Udine (Nimis 1986), Roma (Nimis & Tretiach 1987, Nimis 1993), ecc.

Le principali caratteristiche che fanno dei licheni ottimi strumenti per il biomonitoraggio ambientale sono riassumibili nei seguenti punti:

**- Assenza di strutture di protezione e selezione rispetto alle sostanze presenti nell'ambiente esterno.**

Data la mancanza di un apparato radicale, il metabolismo dei licheni dipende quasi esclusivamente dalle deposizioni secche e, in misura minore, umide, mentre i meccanismi di selezione presenti nell'ambiente sono scarsi. La mancanza di cuticola favorisce l'assorbimento delle sostanze nutritive e dei contaminanti atmosferici sia sotto forma gassosa, sia in soluzione che associati al particolato (Tuominen & Iaakkola, 1973; Nieborer et al., 1978; Brown & Beckett, 1985). A differenza di quanto avviene nelle piante superiori, i processi di assorbimento hanno luogo su tutta la superficie del tallo, nell'arco di molti anni. Ciò spiega perché i licheni siano tra i primi organismi a risentire della presenza di sostanze fitotossiche e riescano ad accumulare a livelli facilmente apprezzabili quei contaminanti atmosferici persistenti (metalli, idrocarburi, radionuclidi, fluoruri ecc.) difficilmente misurabili in campioni di aria. Talvolta i licheni possono contenere concentrazioni elevate di contaminanti senza dimostrare danni fisiologici o morfologici; ciò è dovuto al fatto che molti contaminanti non sono tossici per il lichene, oppure si trovano in forma particellata ed insolubile negli spazi intercellulari della medulla (Richardson, 1988).

**- Resistenza agli stress ambientali.**

*Stress idrico:* i licheni sono fotosinteticamente attivi in condizione di idratazione, dipendente dal tasso di umidità atmosferica; in situazioni di stress idrico rallentano le proprie attività metaboliche, per cui aumenta la loro resistenza agli inquinanti atmosferici. Tuttavia l'aridità protratta nel tempo provoca un deterioramento delle cellule gonidiali (Deruelle & Lallemand, 1983). Con l'aumento dell'umidità molte sostanze presenti nell'atmosfera determinano un progressivo danneggiamento delle cellule algali con conseguente depressione dell'attività fotosintetica; ciò probabilmente spiega il fatto che la maggior parte delle specie più sensibili all'inquinamento atmosferico è legata a condizioni di oceanità climatica.

*Stress termico:* La resistenza a basse temperature permette un'attività continua, anche nel periodo invernale, quando i livelli di inquinamento atmosferico sono generalmente più elevati (Farrar, 1973).

*Esposizione a sostanze inquinanti:* un'azione depressiva sull'attività fotosintetica è stata dimostrata, sulla base di esperimenti di fumigazione ad esposizione controllata, per le seguenti sostanze: anidride solforosa (Pearson & Skye, 1965; Rao & Le Blanc, 1966; Showman, 1972; Puckett et al., 1973; Le Blanc & Rao, 1975), idrocarburi (Lallemand & Van Haluwyn, 1981), ozono (Nash & Sigal, 1979, 1980), nitrato di peracile (Sigal & Taylor, 1979), piombo (Page et al. 1971, Lawrey & Hale, 1979; Deruelle 1983, Deruelle & Petit, 1983), zinco e cadmio (Nash, 1972, 1975), fluoruri (Gilbert, 1971; Nash, 1971; Takala et al., 1978; Perkins et al., 1980). Non va trascurato infine che le precipitazioni acide sono tra le maggiori responsabili della progressiva scomparsa di *Lobaria pulmonaria* dalle Isole Britanniche e dalla Scandinavia (Gilbert, 1986; Hallingbach, 1986) e che in natura la rarefazione dei consorzi lichenici non è quasi mai attribuibile ad un singolo inquinante, ma alle interazioni ed ai sinergismi tra più sostanze presenti in atmosfera.

**- Impossibilità di liberarsi periodicamente delle parti vecchie od intossicate.**

Nei licheni non avviene il fenomeno dell'abscissione come nel caso delle piante superiori. I talli lichenici non hanno la possibilità di liberarsi delle sostanze contaminanti in essi accumulate tramite meccanismi di secrezione attiva.

**- Lento accrescimento e grande longevità del lichene.**

La lentezza del metabolismo sembra la causa della maggiore resistenza dei licheni crostosi, più di quelli foliosi, nei centri cittadini, mentre la longevità permette di ottenere dai licheni una stima dell'inquinamento su tempi lunghi (James, 1973).

**- Tolleranze diverse agli inquinanti.**

Le varie specie presentano diversi gradi di tolleranza rispetto alle sostanze inquinanti: in particolare sono state elaborate "scale di tolleranza" delle specie licheniche nei confronti della concentrazione media di anidride solforosa che permettono di stimare il grado di inquinamento a partire dalla flora lichenica del posto. Questo approccio ha portato alla mappatura dell' inquinamento da anidride solforosa dell'intera Inghilterra (Hawksworth & Rose, 1970).

La scelta delle tecniche di biomonitoraggio da utilizzare deve tenere conto di vari fattori: tipo di inquinamento e fonte inquinante, caratteristiche dell'area di studio, tempo e apparecchiature a disposizione, conoscenze lichenologiche degli operatori.

### **Bioaccumulatori**

Un organismo viene definito "bioaccumulatore" quando può essere utilizzato per misurare la concentrazione di una sostanza, ottenendo risposte quantitative oltre che qualitative. Una specie lichenica può essere utilizzata come bioaccumulatore solo se soddisfa i seguenti requisiti:

**- Alta tolleranza alla sostanza in esame.**

Questo requisito è essenziale se si vogliono evidenziare le punte massime di inquinamento: è chiaro che se un lichene muore (e quindi il suo tallo risulta inutilizzabile) proprio in corrispondenza alle concentrazioni più elevate di un determinato inquinante, esso è del tutto inidoneo come bioaccumulatore. Manning & Feder. (1980) sostengono che nei licheni le particelle dei metalli pesanti sono immobilizzate nel partner fungino e non vanno a contaminare il simbiote alga.

**- Capacità di accumulare le sostanze esaminate in misura indefinita.**

Il bioaccumulatore è tanto migliore quanto più risulta lineare la correlazione fra presenza di contaminante nell'aria e concentrazione dello stesso nel tallo lichenico. Se, superata una certa soglia di concentrazione dell'inquinante nell'atmosfera, il lichene non è più in grado di assorbirlo, si perde l'informazione relativa ai massimi livelli di contaminazione, che sono i più interessanti.

**- Possibilità di definire l'età del tallo esaminato.**

Il lichene accumula le sostanze dipendentemente dalla concentrazione di queste nell'atmosfera e dal tempo di esposizione: a parità di concentrazione nell'atmosfera, risulta più alta la contaminazione nel lichene più vecchio, sottoposto per più tempo all'inquinamento. Nel lichene folioso *Parmelia caperata* sono state misurate le

concentrazioni dei metalli pesanti sia in porzioni periferiche che centrali del tallo del medesimo individuo (Gasparo 1989). Considerando la faccia inferiore del lichene, si è distinta la porzione periferica, bruno-chiara, dalla parte centrale, più scura. Si è visto che per i metalli pesanti a prevalente deposizione secca, la concentrazione al centro del tallo è sensibilmente maggiore. Potendo escludere fenomeni di eliminazione, si può assumere che quanto più vecchio è un lichene, tanto più è contaminato. Per questo motivo è necessario analizzare porzioni del tallo aventi età corrispondenti.

**- Presenza di più esemplari nell'area di studio.**

Per ridurre le fluttuazioni dovute a particolari condizioni in cui è stato raccolto il lichene (forte dilavamento, esposizione diretta alla luce solare, substrato molto rugoso con trattenimento di acqua), si preferisce, dove possibile, raccogliere e sottoporre ad analisi un numero consistente, almeno equivalente alla mezza dozzina, di esemplari della stessa specie per ogni stazione. Esperimenti condotti nell'università di Trieste con la collaborazione dell'Università di Siena (Gasparo 1989) hanno dimostrato che da un miscuglio di campioni si ottiene una caratterizzazione precisa della stazione: l'analisi del materiale ottenuto da più talli lichenici fornisce un dato prossimo alla media delle concentrazioni ottenuta considerando numerosi campioni analizzati singolarmente.

**Modalità di assorbimento dei metalli nei talli lichenici.**

La distribuzione dei metalli nei tessuti dei licheni è di fondamentale importanza per capirne l'attività biologica e la possibile tossicità.

Gli elementi presenti in questi organismi possono avere cinque differenti localizzazioni (Farrar 1973, Brown 1976):

- dissolti nelle soluzioni degli spazi intercellulari;
- come particellato accumulato sulla superficie del tallo;
- come ioni legati ai siti di scambio esternamente alla membrana plasmatica;
- in soluzione nel citoplasma e nel vacuolo;
- come materiale insolubile, sempre in regioni circoscritte dalla membrana plasmatica.

Nei primi tre casi l'assorbimento è passivo, legato a meccanismi chimici, mentre gli ultimi due sono il risultato di processi biologici attivi controllati dal passaggio di ioni attraverso la membrana plasmatica. Molti metalli pesanti, come Pb, Zn, Cd, Ni, Cu, Hg, e Cr, considerati tossici per molti altri organismi viventi, nei licheni possono venire accumulati simultaneamente senza indurre per altro danni al loro metabolismo.

***Assorbimento passivo di materiale particellato***

La struttura morfologica rende i licheni particolarmente adatti a rilevare una contaminazione di elementi associati al particolato atmosferico. Questo avviene mediante processi di deposizione secca, sedimentazione gravitazionale ed impatto. L'efficienza di tale meccanismo è determinata dalle dimensioni del particellato, dalla velocità del vento, dalla morfologia e dallo stato di idratazione della superficie (Little, 1979).



I metalli accumulati dai licheni nelle zone industrializzate possono essere presenti in forma particellata nei gas di scarico delle automobili e nelle polveri derivanti da processi di combustione (Tyler, 1990). Vi è inoltre una significativa contaminazione anche con metalli di origine litogena come Ti, Al, Be, Fe, Si, Zn (Mitchell, 1960).

#### ***Assorbimento extracellulare.***

L'assorbimento extracellulare è dovuto ad un meccanismo di scambio ionico. Questo è un processo passivo influenzato solo in parte dalla temperatura, indipendente da variazioni metaboliche indotte da una variazione dell'intensità luminosa, da una riduzione della tensione di ossigeno o dall'aggiunta di inibitori metabolici. Gli ioni presenti nelle cellule dei licheni stabiliscono prima un equilibrio con i siti di legame esterni alla cellula, quindi, una volta raggiunto l'equilibrio, vengono assorbiti all'interno della cellula. I siti di legame sono ad esempio i gruppi sulfidrilici delle proteine presenti sia nelle cellule della parete che nella superficie esterna della membrana plasmatica (Farrar, 1973).

#### ***Assorbimento intracellulare***

Gli elementi localizzati all'interno della cellula hanno un impatto immediato sul metabolismo, e un'importanza biologica maggiore rispetto agli elementi situati esternamente alla membrana plasmatica. L'assorbimento intracellulare è il risultato di un processo biologico controllato dal passaggio selettivo di ioni attraverso le lipoproteine di membrana. Tale passaggio è determinato dall'affinità di un elemento per il sito di trasporto appropriato, dalla presenza di altri possibili elementi competitivi e dal tasso di turn-over del sito. Il tasso di assorbimento è più lento rispetto a quello extracellulare e dipende sia dalla quantità di energia disponibile che, per gli elementi di minor significato fisiologico, dall'entità delle concentrazioni intracellulari pre-esistenti; elementi non fisiologici, come ad esempio il cadmio, possono entrare tramite carriers non specifici e l'accumulo è dovuto all'assenza di processi di controllo intracellulari. In ogni caso la concentrazione degli elementi extracellulari riflette le condizioni ambientali, mentre le concentrazioni intracellulari dipendono dalla richiesta di nutrienti della cellula: dunque cambiamenti nella chimica ambientale determinano modificazioni nella concentrazione delle sostanze legate alla parete cellulare ma non necessariamente all'interno della cellula (Brown & Bates 1990).

### **Tecniche di biomonitoraggio tramite licheni come bioaccumulatori.**

Sfruttando la capacità dei licheni di assorbire ed accumulare i contaminanti persistenti, generalmente presenti nell'atmosfera in bassissime concentrazioni, negli ultimi anni questi organismi sono stati ampiamente impiegati nel biomonitoraggio di metalli pesanti, radionuclidi, non-metalli come lo zolfo ed il fluoro, e di composti xenobiotici come per esempio gli idrocarburi clorurati (Nieborer & Richardson 1981; Perkins & Millar 1987; Mackenzie 1986; Thomas et al. 1984; Bacci et al. 1986). La metodologia è stata impiegata soprattutto in prossimità di sorgenti puntiformi (complessi industriali e minerari) dove, in assenza di flora lichenica spontanea, possono

essere trapiantati licheni raccolti in aree non contaminate (Gailey & Lloyd 1986, Gailey et al. 1985). La metodica non presenta particolari difficoltà in quanto, per le determinazioni analitiche, si fa ricorso alle comuni procedure spettrofotometriche, gascromatografiche od ai rivelatori di radioattività. Inoltre presenta il vantaggio di non richiedere conoscenze lichenologiche approfondite, in quanto il lavoro viene usualmente eseguito su una sola specie. Il biomonitoraggio dei contaminanti atmosferici mediante licheni permette di studiare indirettamente il loro grado di diffusione e deposizione, e quindi di risalire alle fonti di inquinamento. Garty et al. (1977, 1979, 1985) applicando il metodo in zone urbane e rurali di Israele hanno stimato la capacità di dispersione di metalli associati al particolato ed hanno individuato le fonti inquinanti.

Nel caso della deposizione radioattiva, da anni sono stati sviluppati modelli di trasferimento ambiente-lichene che permettono l'elaborazione dei dati mediante tecniche di analisi dei sistemi; dopo l'incidente di Chernobyl sono stati avviati numerosi studi sul "turnover" di molti elementi radioattivi nei licheni (Mackenzie, 1986; Smith & Clark, 1986, Nimis 1996, 1997).

Studi effettuati da Gilbert (1965) hanno dimostrato che il contenuto di zolfo nei talli lichenici è correlato significativamente con il tasso di contaminazione da anidride solforosa nell'aria. Il metodo non ha trovato larga applicazione a causa delle difficoltà tecniche di misurazione dello zolfo contenuto nei talli e per il fatto che, essendo questo elemento indispensabile al metabolismo dei licheni, è difficile distinguere lo zolfo in eccesso da quello fisiologicamente utile. Bowen (1970) ha però sviluppato una tecnica che permette di rimpiazzare lo zolfo con lo iodio-131, e che, come dimostra lo studio svolto in Norvegia da Nordforsk (1971), sembra offrire interessanti prospettive.

Come nel presente studio, i licheni sono stati impiegati soprattutto come "biomonitors" dei metalli (Nieborer et al. 1972, Andersen et al. 1978, Pilegard 1979, Farkas et al. 1985, Olmez et al. 1985, Garty & Hagemeyer 1988) in aree urbane, industriali, agricole e strade intensamente trafficate. La maggior parte delle ricerche sono state svolte nell'emisfero Nord, generalmente in paesi caratterizzati da una certa oceanicità climatica.

Per una sintesi degli studi sulla capacità di accumulo delle diverse specie licheniche si veda James (1973). Il problema dell'incidenza dei metalli terrigeni sulle concentrazioni dei metalli presenti nei talli è stato affrontato da Bargagli (1989). Una standardizzazione delle procedure per la raccolta e la preparazione dei campioni e per l'interpretazione dei risultati analitici è stata proposta da Bargagli (1989). Negli ultimi anni la letteratura si è arricchita di un notevole numero di studi sui licheni come bioaccumulatori. In Italia sono stati condotti studi in prossimità di complessi industriali in Veneto, Liguria e Toscana, in aree vulcaniche o con anomalie geochimiche e geotermali.

## MATERIALI E METODI

L'indagine è stata condotta sulla base dell'analisi del contenuto di 16 metalli nei talli di una specie lichenica utilizzata come bioaccumulatore. I metalli analizzati sono i seguenti: Al, As, Ba, Be, Cd, Cr, Cu, Fe, Hg, Mn, Ni, Pb, Se, Te, V, Zn. I campionamenti sono stati eseguiti in 155 stazioni sparse nella parte meridionale della Regione Friuli-Venezia Giulia. I dati ottenuti dall'analisi spettrofotometrica dei talli lichenici sono stati oggetto di elaborazione numerica e cartografica al fine di individuare i patterns di deposizione nella regione Friuli-Venezia Giulia.

### *Scelta della specie*

La specie selezionata come bioaccumulatore è *Xanthoria parietina*, un lichene con ampia distribuzione nell'area di studio. La forma di crescita foliosa favorisce i procedimenti di prelievo e di allestimento dei campioni per le ulteriori fasi di analisi. La distribuzione attuale di *Xanthoria parietina* in Europa (Nimis et al., 1992, Nimis 1993) è la conseguenza di una recente espansione dell'areale, influenzata dall'avanzare dell'antropizzazione, soprattutto in zone agricole. Questa specie è distribuita dalla Scandinavia alla regione mediterranea, ed ha un'amplissima valenza ecologica. In Italia è comunissima dalla fascia planiziale a quella montana e cresce su alberi isolati a scorza primariamente e secondariamente eutrofica, nell'ambito di vegetazione di *Xanthorion parietinae*. Secondo Hawksworth & Rose (1970) *Xanthoria parietina* sarebbe un lichene piuttosto resistente all'inquinamento, tollerando concentrazioni medie annue di anidride solforosa sino a 70 microgrammi al metro cubo in Inghilterra. Secondo Le Blanc & De Sloover (1972), tuttavia, essa avrebbe una tolleranza molto bassa all'inquinamento da parte di fluoruri, una affermazione che contrasta però con i risultati ottenuti in precedenza da altri autori. Gli esperimenti di laboratorio effettuati da De Wit (1976) dimostrano come la specie sarebbe relativamente poco sensibile all'inquinamento da ozono.

Questa specie è già stata utilizzata negli studi di qualità dell'aria in Italia da Caniglia et al. (1978) per una carta d'inquinamento atmosferico nella Valle del Boite (Cortina d'Ampezzo), da Bargagli et al. (1985, 1997) per il monitoraggio di metalli pesanti (Hg, Pb, Mn, Zn, Fe) nell'area industriale di Rosignano Solvay (Toscana), nel Veneto (Nimis, ined.), a Macerata (Gasparo et al., 1989), nell'Alto Vicentino (Nimis et al., 1992) e presso Montalto di Castro (Nimis 1997).

### ***Stazioni di campionamento***

Le raccolte di *Xanthoria parietina* sono state eseguite in 155 stazioni di campionamento. La Fig.1 riporta la localizzazione dei 155 punti di prelievo nell'ambito dell' area di studio. A livello provinciale le stazioni sono ripartite come segue:

- Provincia di Pordenone: 53 stazioni,
- Provincia di Udine: 58 stazioni,
- Provincia di Gorizia: 41 stazioni,
- Provincia di Trieste: 3 stazioni.

Le Figg. 2-4 mostrano la localizzazione precisa delle stazioni, con la loro numerazione, nelle provincie di Pordenone (Fig.2), Udine (Fig.3), Gorizia e Trieste (Fig. 4). Le stazioni sono site in prevalenza in aree pianeggianti o collinari, e coprono una fascia che si estende dall' alta Pianura Friulana al Carso Triestino, escludendo le aree alpine e prealpine della Regione. La maggior parte delle stazioni è situata nelle immediate adiacenze di discariche autorizzate, abusive od abbandonate, ma alcune stazioni interessano aree industriali o sono sparse in zone che fungono da "cerniera" tra le aree a maggiore rischio, permettendo di evidenziare eventuali fenomeni diffusionali dei metalli analizzati. Per ogni stazione sono state compilate delle schede nelle quali vengono riportate la descrizione del sito di campionamento, la distanza del rilevamento dal punto di emissione dei contaminanti, le caratteristiche dell'ambiente in cui è avvenuto il prelievo dei licheni (campo, vigneto, giardino ecc.) ed il tipo di alberi sui quali sono stati raccolti i campioni. Ciò permette una migliore caratterizzazione del sito di campionamento, e quindi di interpretare i dati con la dovuta accuratezza. In ogni caso, laddove possibile, i prelievi sono stati eseguiti il più lontano possibile da strade trafficate oppure lungo strade scarsamente frequentate, in modo tale da ridurre al minimo l'influenza delle emissioni veicolari nelle analisi delle concentrazioni del Piombo nei talli lichenici. La lista completa delle stazioni, corredata dai dati aggiuntivi, è riportata nel volume dell' Appendice.

### ***Prelievo dei campioni***

In ogni stazione sono stati individuati almeno due alberi corrispondenti agli standards stabiliti dal metodo. Le caratteristiche standard dei tronchi sono:

- inclinazione del tronco non superiore ai 10 gradi, per evitare effetti dovuti all'eccessiva eutrofizzazione di superfici molto inclinate.
- circonferenza superiore ai 50 cm, per evitare di rilevare situazioni con flora lichenica pioniera;
- assenza di fenomeni evidenti di disturbo (verniciature, etc.).
- i campioni sono stati prelevati al di sopra dei 120 cm di altezza, per evitare contaminazioni dovute a materiale terrigeno.

- sono state evitate scorze con copertura da parte di licheni e muschi.
- sono state evitate parti concave del tronco, in cui può scorrere l'acqua trattenuta dalle chiome degli alberi.
- in ogni località il campione sottoposto a misura era un miscuglio di almeno 5 talli provenienti da almeno 2 alberi diversi.

I talli lichenici sono stati prelevati dal substrato mediante l'uso di un temperino in acciaio inossidabile ed il materiale è stato inserito in una busta di carta. E' stata prelevata solo la parte periferica del tallo, corrispondente alla parte con colorazione gialla della pagina inferiore dei lobi, che corrisponde alla crescita più recente. I risultati ottenuti dall'analisi rispecchiano quindi l'inquinamento del periodo corrispondente all'età della parte periferica considerata, età che può essere stabilita in base a studi sulla velocità di accrescimento della specie considerata. Nel caso di *Xanthoria parietina* la porzione periferica analizzata può essere riferita all'ultimo anno di esposizione alle sostanze inquinanti.

Per ottenere un dato più significativo si è preferito analizzare un campione proveniente da almeno una mezza dozzina di talli raccolti su diversi alberi presenti nella stazione di campionamento.

#### ***Allestimento, trattamento chimico e mineralizzazione dei campioni, determinazioni analitiche***

Le parti del tallo prelevate sono state minuziosamente ripulite al microscopio binoculare per eliminare materiali estranei. Il materiale è stato poi seccato a temperatura ambiente ( $H_2O$  residua < 3%), in quanto l'essiccamento in stufa determina la parziale volatilizzazione di alcuni metalli, quali ad esempio il mercurio, con bassa tensione di vapore. Prima di procedere al trattamento chimico il materiale è stato triturato minuziosamente ed omogeneizzato (Bargagli et al. 1985).

Circa 150 mg di materiale sono stati mineralizzati in contenitori di Teflon sotto pressione a 120 °C per 6 ore mediante  $HNO_3$  concentrato (Stoepler & Backhaus 1978).

Per verificare la purezza ed il disturbo di fondo dato dallo strumento, si è preparata anche una prova in bianco, ponendo in un contenitore di Teflon solo i reagenti. Dopo la digestione il contenuto di ciascun contenitore è stato lasciato raffreddare e quindi portato a volume con acqua distillata (Vol. fin.= 10 ml).

Le concentrazioni di tutti gli elementi sono state determinate tramite spettrofotometria ad assorbimento atomico. E' stata usata la fiamma aria/acetilene per la determinazione di Zn, Fe, Mn, Cu, Ni, As, Se, Te, Ba, Be, V e Cr, la fornace a grafite per Pb, Cd ed Al.

Per verificare l'attendibilità delle procedure di pretrattamento ed analisi dei campioni, durante il corso di ciascuna digestione è stato impiegato lo "*Standard Reference Material*" n. 1572 "*Citrus Leaves*" fornito dal NBS ("National Bureau of

Standards", Washington, USA), dotato di certificazione delle concentrazioni degli elementi analizzati.

Per determinare le concentrazioni degli elementi è stato eseguito il metodo delle aggiunte interne: in quattro contenitori di Teflon è stata posta la stessa quantità di campione e su tre di essi, prima della digestione, sono state aggiunte concentrazioni note crescenti degli elementi da determinare. Le determinazioni analitiche dei campioni sono state ripetute quattro volte.

La scelta dei metalli si basa sulle seguenti considerazioni:

- As, Be, Cd, Cr, Ni, Pb e V sono stati analizzati in quanto tossici per l'uomo anche in basse concentrazioni.

- Se, Cu, Te, Ba e Zn sono stati analizzati in quanto, pur essendo scarsamente tossici a basse concentrazioni, possono divenirlo a concentrazioni elevate.

- Fe, Al e Mn sono stati analizzati in quanto, pur essendo elementi a bassa tossicità, essi hanno in genere, anche in ecosistemi naturali, concentrazioni elevate di origine non antropogena. I talli lichenici possono inglobare anche particelle di suolo, ed è possibile analizzando le concentrazioni di Fe, Al e Mn, stimare il grado di contaminazione terrigena dei campioni che influisce sulla valutazione delle concentrazioni degli altri elementi.

### *Elaborazione dei dati*

Le elaborazioni sono state eseguite in modo tale da ridurre al minimo il margine di soggettività nell'interpretazione dei dati raccolti.

Tutte le elaborazioni cartografiche sono state effettuate con programmi di cartografia computerizzata. E' stato usato il package di programmi SURFER per Window (Golden Software Inc., 1989), che comprende software per la cartografia bi e tridimensionale. Entrambe sono basate su una griglia, le cui maglie hanno dimensioni calcolate in base ai valori estremi dei dati di input. Il metodo di interpolazione, utilizzato per creare una maglia regolare a partire da punti (stazioni) disposti irregolarmente nell'area di studio, si basa sui valori di concentrazione del metallo nei punti più vicini alla stazione considerata. Per tutti i metalli, che pure hanno raggio di ricaduta diverso (in quanto principalmente il particellato ha dimensioni diverse), è stato utilizzato lo stesso raggio di ricerca dei punti più vicini, dal momento che nel caso di questo studio le fonti presunte sono principalmente discariche da cui non si può ipotizzare diffusioni a largo raggio come quelle favorite da processi di combustione che terminano in camini e ciminiere di altezza tale da favorire fenomeni di diffusione a largo raggio. Il risultato è un reticolo regolare sovrapposto all'area considerata, in base al quale vengono successivamente elaborate le carte bi o tridimensionali.

I valori di concentrazione dei 16 metalli nelle 155 stazioni di campionamento sono stati normalizzati ed i metalli sono stati sottoposti a classificazione sulla base della misura di somiglianza del coefficiente di correlazione e dell'algoritmo di clustering della

Minima Varianza. Il dendrogramma ottenuto evidenzia gruppi di metalli con simili pattern di deposizione. Per ciascun cluster di metalli è stata costruita una mappa delle distribuzioni congiunte nell'area di studio, al fine di visualizzare l'esistenza di pattern diversi in ambito regionale.

Programmi di analisi statistica (Excel 5.0 della Microsoft Inc.) sono stati utilizzati per verificare le possibili correlazioni tra metalli. Le elaborazioni si sono basate principalmente su test di regressione lineare.

## RISULTATI

I risultati delle analisi spettrofotometriche dei 16 metalli nei talli lichenici, espressi in ppm, sono riportati in Tab. 1 (Provincia di Pordenone), Tab. 2 (Provincia di Udine), e Tab. 3 (Province di Gorizia e Trieste). I valori minimi, massimi, medi, deviazione standard, valori di background (v. oltre) e relativi rapporti relativi all'area di studio sono riportati in Tab. 4.

Le rappresentazioni cartografiche dei patterns di distribuzione nell'area di studio permettono una comprensione globale della situazione. In assenza di dati diretti sulle deposizioni di metalli nell'area di studio, è ovviamente impossibile esprimere una relazione quantitativa tra le concentrazioni di un determinato metallo nei licheni ed i corrispondenti valori in aria o al suolo. Tuttavia, è possibile ottenere una stima indiretta della magnitudo della contaminazione comparando i valori di una data stazione con quelli di background riscontrati nei talli lichenici. Il valore di background è stato calcolato come media dei valori minimi riscontrati in studi analoghi in altre parti d'Italia, in cui si è fatto uso di *Xanthoria parietina* come bioaccumulatore. Sono stati presi in considerazione i valori minimi riscontrati nelle seguenti aree di studio: Veneto (Nimis., ined.), Macerata (Gasparo et al. 1989), Alto Vicentino (Nimis et al. 1992), Montalto di Castro (Nimis 1997), Treviso (Nimis et al. 1996) nonché i risultati ottenuti dal presente studio. La Tab. 5 riporta i valori minimi per ciascun metallo, riferiti agli studi precedentemente elencati, ed i rispettivi valori di background, mentre la Tab. 6 riporta i valori massimi. Questi dati permettono di effettuare un'analisi comparativa. Il vantaggio di questo metodo è che permette di minimizzare eventuali sovrastime nella valutazione del tasso di inquinamento, perché parte dei valori minimi, sulla base dei quali viene calcolato il background, si riferiscono ad aree fortemente contaminate.

Nel caso di metalli per cui non siano disponibili dati da altre parti d'Italia, il valore di background è stato calcolato come media dei tre valori minimi riscontrati nell'area di studio. Va sottolineato che i valori di background possono variare in dipendenza delle caratteristiche litologiche di una data area, della specie campionata e del substrato su cui essa cresce.

Un approccio diverso è quello di utilizzare i valori più bassi individuati in una certa area di studio come base di comparazione; in questo caso la contaminazione di una data stazione può essere espressa da un multiplo della più bassa concentrazione rilevata

nell'area di studio. Questo approccio ha il vantaggio che molti dei fattori che influenzano la contaminazione nei licheni (specie, tipo di albero, metodi di misura, caratteristiche litologiche dell'area di studio) risultano omogenei, lo svantaggio che non permette di scoprire fenomeni di contaminazione diffusi su tutta l'area. L'uso congiunto di entrambi gli approcci sembra essere la migliore strategia per interpretare i dati di concentrazione di metalli nei licheni.

Inoltre, un'analisi comparativa tra i valori massimi registrati in altre parti d'Italia e quelli ottenuti nel presente studio permette di ottimizzare l'accuratezza nell'interpretazione dei dati, riducendo ulteriormente il rischio di sovra- o sottostimare il reale tasso di contaminazione da metalli.

### **Analisi multivariata della matrice metalli-stazioni.**

L'interpretazione dei dati di bioaccumulo e delle carte è stata integrata da una prima sintesi ricavabile dai risultati dell'analisi multivariata. Non è stato possibile includere nell'analisi i dati riguardanti il Mercurio, a causa del fatto che essi mancano per alcune stazioni, a causa di errori strumentali nella determinazione analitica. La classificazione numerica dei dati di Tabb. 1-3. ha prodotto il dendrogramma dei metalli (Fig. 5) che evidenzia i seguenti gruppi:

- gruppo 1: include Se, Be, Te, Pb
- gruppo 2 include Fe, Al, V, Mn, As, Ba,
- Gruppo 3: include Zn, Cr, Be, Cd, Cu.

Le Figg. 6-8 mostrano i pattern geografici dei tre clusters di metalli:

I metalli del gruppo 1 presentano pattern geografici molto eterogenei; la coppia di metalli con maggior somiglianza in termini di distribuzione delle concentrazioni, Selenio e Berillio (v. Fig. 9), non mostra alcuna correlazione positiva ( $R=0.17$ ,  $P < 1\%$ ); ciò vale anche per la seconda coppia di questi metalli, Tellurio e Piombo ( $R=0.1$ ,  $P < 1\%$ ). Ciò indica che i metalli di questo cluster presentano diverse distribuzioni dei valori nelle 155 stazioni, ed in particolare che i valori massimi vengono spesso raggiunti in stazioni diverse. Nonostante questo, i metalli di questo cluster mostrano un chiaro e caratteristico pattern geografico (Fig. 6): le aree maggiormente interessate alle loro deposizioni corrispondono alla bassa pianura friulana, comprendendo le parti meridionali delle provincie di Udine e Pordenone.

I metalli del gruppo 2 mostrano un chiaro pattern geografico centrato su una vasta area attorno ad Udine con massimi a sud della città (Fig. 7), ed estendentesi sino alla parte centro-occidentale della provincia di Gorizia. Questo cluster (v. Fig. 5) appare piuttosto omogeneo, come evidenziato anche dall'alta correlazione tra i dati relativi ad Alluminio e Ferro (Fig. 10). Questa correlazione è altamente significativa:  $R=0.93$ ,  $P < 1\%$ , come anche quelle tra Alluminio e Vanadio ( $R=0.85$ ,  $P < 1\%$ ), tra Vanadio e



Manganese ( $R=0.65$ ,  $P<1\%$ ), tra Manganese e Arsenico ( $R=0.64$ ,  $P<1\%$ ) e tra Arsenico e Bario ( $R=0.40$ ,  $P<1\%$ ). In tutti i casi la percentuale di significatività è superiore al 95%. Il fatto che in quasi tutte le stazioni le concentrazioni degli elementi elencati siano ben correlate suggerisce che questi vengano emessi da fonti simili. Inoltre l'inclusione di questi elementi nello stesso cluster è dovuta al fatto che, nell'ambito delle stazioni esaminate, essi presentano i valori più elevati nelle medesime stazioni. Questo viene evidenziato sia dall'analisi delle correlazioni eseguite per coppie di metalli, sia dai riporti cartografici in cui i patterns di deposizione di questi elementi sono piuttosto simili (v. oltre).

I metalli del gruppo 3 presentano un pattern piuttosto simile a quello del gruppo precedente (Fig. 7); i massimi assoluti, tuttavia, si raggiungono a nord-nordovest di Udine, mentre un'altra area particolarmente interessata a deposizioni di questi metalli è quella sita a nord della Laguna di Marano (Fig. 8). Questo cluster è più eterogeneo del precedente: i due metalli più simili in termini di distribuzione delle concentrazioni, Zinco e Cromo (Fig. 11) sono anch'essi positivamente correlati ( $R=0.54$ ,  $P<1\%$ ), ma con significatività decisamente minore di quella evidenziata nel caso della coppia Alluminio-Ferro (Fig. 10). Gli altri metalli mostrano valori di correlazione molto bassi:  $R=0.40$ ,  $P<1\%$  per Cromo e Nichel,  $R=0.025$ ,  $P<1\%$  per Nichel e Cadmio,  $R=0.071$ ,  $P<1\%$  per Cadmio e Cromo.

Le Figg. 12-14 mostrano le rette di correlazione relative ai tre cluster di metalli: i dati confermano la topologia del dendrogramma (Fig. 5): i cluster 2 e 3 presentano correlazione significativamente positiva (Fig. 12), mentre il cluster 1 non è significativamente correlato né con il cluster 2 (Fig. 13) né con il cluster 3 (Fig. 14).

Questi risultati permettono di concludere che nell'ambito delle 155 stazioni si possono rilevare tre sindromi principali da accumulo di metalli, corrispondenti ai tre clusters discussi in precedenza, ciascuna delle quali presenta pattern geografici piuttosto ben definiti in tre aree geomorfologicamente ben caratterizzate della Pianura Friulana: bassa pianura (cluster 1), media pianura (cluster 2) ed alta pianura (cluster 3). Media ed alta pianura presentano sindromi di contaminazione piuttosto simili, mentre la bassa pianura è caratterizzata da massimi in diverse stazioni, per i diversi metalli del cluster 1, ed in parte del cluster 2.

## **CARTOGRAFIA**

I pattern di deposizione dei vari metalli verranno discussi raggruppando i metalli come indicato dal dendrogramma di Fig. 5. Per ogni metallo viene fornita una tabella che elenca le stazioni più contaminate: nella prima colonna viene riportato il codice della stazione, nella seconda la concentrazione del metallo, nella terza una valutazione del grado di contaminazione e nell'ultima una breve descrizione della stazione. Per la valutazione del grado di contaminazione è stato utilizzato un indice comprendente sei classi per ogni metallo. La scala ordinale è stata costruita secondo i seguenti criteri:

1) il valore "0" corrisponde ad una contaminazione molto bassa (dal valore minimo nell'area di studio al valore di background),

2) Il valore 5" - eccezionalmente elevato - corrisponde a valori uguali o superiori alla media dei valori massimi sinora riscontrati in Italia.

3) I valori intermedi sono stati ottenuti dividendo in quattro classi uguali, per ciascun metallo, i valori compresi tra 1 e 4:

- 1 contaminazione bassa,
- 2 contaminazione media,
- 3 contaminazione forte,
- 4 contaminazione molto forte.

Per alcuni metalli (Selenio e Tellurio) non sono disponibili valori da altre parti d' Italia: in questo caso il procedimento è stato modificato assegnando la classe «5» al valore massimo riscontrato a livello regionale.

Nelle tabelle si riportano soltanto stazioni contaminazione da forte ad eccezionalmente forte. Viene anche allegata una cartina che mostra la localizzazione geografica delle stazioni riportate in tabella, al fine di facilitare l' individuazione delle stazioni più contaminate. Il Mercurio, non considerato nella classificazione numerica dei metalli, viene attribuito al gruppo 1, sulla base della somiglianza della sua carta di distribuzione (Fig. 24) con quelle degli altri metalli di questo cluster (Fig. 6).

## **GRUPPO 1**

### **Selenio**

Il selenio è presente nella crosta terrestre in concentrazioni decisamente basse, pari a circa 0.05-0.09 ppm (N.A.S., 1972). E' usato nell'industria per la produzione di leghe con ferro e rame, di componenti elettronici come fotocellule, nonché di vetro, plastica e ceramiche; per accrescere la resistenza al calore, ossidazione ed abrasioni della gomma e come lubrificante; come agente terapeutico nella sintesi di prodotti tricodermatologici.

Il Selenio è un elemento non necessario per le piante e viene assorbito sia dalle radici che dalle foglie sulle quali si deposita. La sua tossicità è influenzata da diversi fattori: specie di pianta (alcune piante accumulano selenio senza subire danni), la forma chimica (solitamente le piante assumono il selenio come selenato, selenito o composti organici), presenza di ioni competitivi come solfati e fosfati. E' stato riscontrato che il livello di tossicità per gli animali è decisamente inferiore a quello riscontrato nelle piante. Eccessive concentrazioni di selenio possono condurre a diverse malattie comunemente conosciute come "malattia da alcali" e "blind staggers", mentre concentrazioni al di sotto della soglia fisiologica possono causare una malattia conosciuta col nome di "malattia del muscolo bianco". L'intervallo di tolleranza tra il livello di "normalità" e quello di "tossicità" è decisamente ristretto: il valore minimo è di 0.03-0.10 ppm, in relazione alla quantità di vitamina E di altre sostanze assunte nella dieta, mentre il massimo è di circa 3-4 ppm, al di sopra del quale la concentrazione viene considerata tossica (Lee 1972).

Il valore di background del Selenio in *Xanthoria parietina*, a causa della mancanza di dati relativi ad altre parti d'Italia, è stato calcolato come media dei tre

valori minimi riscontrati nell'area di studio: esso è pari a 0,04 ppm. Nell'area di studio il valore medio è di 0,19 ppm, il valore minimo è di 0,04 ppm ed il massimo è di 1,43 ppm. Le stazioni in cui sono stati registrati i valori più elevati, la cui localizzazione geografica è mostrata in Fig. 15, sono le seguenti:

<b>Stazione</b>	<b>Conc. Se</b>	<b>Val.</b>	<b>Descrizione</b>
<b>Ud13</b>	1,43	5	Boscat, Castions di Strada. Presenza di una ex discarica di inerti in un laghetto, ora privato e bonificato.
<b>Ud3</b>	0,96	4	Buttrio, Madonna di Lussaria. Presenza di una discarica sotto sequestro giudiziario. Presunta contaminazione da vernici e solventi.
<b>Go27</b>	0,91	4	Ronchi dei Legionari, Soleschiano. Presenza di una discarica comunale.
<b>Go21</b>	0,90	4	Ronchi dei Legionari, Staranzano. Presenza di discariche colmate.
<b>Go22</b>	0,88	4	Ronchi dei Legionari, Staranzano. Presenza di discariche colmate.
<b>Ud5</b>	0,87	4	Precenico. Meandro del fiume Versa sotto inchiesta giudiziaria.
<b>Ud29</b>	0,78	4	Corno di Rosazzo. Presenza di una ex cava di ghiaia adibita a discarica di prima categoria e di un deposito di morchie di verniciatura.
<b>Pn50</b>	0,76	4	Pordenone. Presenza di una discarica parzialmente dismessa con fuoriuscita di biogas.
<b>Ud30</b>	0,74	4	San Giorgio di Nogaro, Porto Nogaro. Campionamento eseguito presso l'area industriale.
<b>Pn49</b>	0,74	4	Roveredo in piano, Reghenasse. Presenza di una discarica dismessa.

Il rapporto tra valore massimo e minimo è tale da far presumere fenomeni di contaminazione piuttosto elevati per le stazioni riportate nella tabella precedente. La carta delle deposizioni di Fig. 16 evidenzia, salvo alcune stazioni isolate, una situazione generalmente buona nella Provincia di Pordenone, mentre nelle parti sudoccidentale e nordorientale della Provincia di Udine ed in quella centro-meridionale della Provincia di Gorizia si hanno chiari fenomeni diffusionali che interessano diverse stazioni, e che certamente sono meritevoli di attento controllo.

### **Berillio**

E' uno dei metalli più leggeri e la sua concentrazione nella crosta terrestre è mediamente di 3 ppm. Esso viene utilizzato sotto forma di silicati nella produzione di leghe con Cu, Zn e Ni, come moderatore neutro nei reattori nucleari, nei freni dei velivoli, nei sistemi di guida inerziale di missili ed aeroplani e nei componenti strutturali di veicoli spaziali. La principale fonte di emissione in atmosfera è stata identificata nella combustione del carbone. Studi sugli effetti del Berillio sulle piante sono piuttosto rari, ed in alcuni casi è stato riscontrato che basse concentrazioni di berillio possono indurre effetti benefici sulla crescita. Il berillio ed i suoi sali sono chiaramente tossici per l'uomo, ed i loro effetti si esprimono sia a livello acuto che cronico: a livello cronico è stato riscontrato che il berillio induce alterazioni patologiche nel sistema immunitario, come disturbi nell'afflusso dei linfociti nei tessuti danneggiati

(Lee 1972), nonché una malattia conosciuta con il nome di berilliosi, dovuta all'inalazione di composti tossici del berillio che conduce a complicazioni cardiache. Esposizioni acute possono indurre a fatali infiammazioni del polmone, polmoniti, infiammazioni delle vie respiratorie superiori sintomatologicamente simili ad un comune raffreddore. A livello cutaneo il Berillio provoca dermatiti ed ulcerazione della pelle (Lee 1972).

Il valore di background per il Berillio nei talli di *Xanthoria parietina* riscontrato in Italia è di 0,04 ppm. Nell'area di studio il valore medio è di 0,06 ppm, il valore minimo di 0,02 ppm ed il massimo è di 0,19 ppm. Dato che gli unici altri dati disponibili si riferiscono ad un'area a notevole rischio ambientale (Montalto di Castro), le stime dei livelli di contaminazione da Berillio si riferiscono unicamente ai dati ottenuti nell'area di studio. Le stazioni in cui sono stati rilevati i valori più elevati, la cui distribuzione è mostrata in Fig. 17, sono le seguenti:

Stazione	Conc. Be	Val.	Descrizione
<b>Go2</b>	0,19	3	Romans d'Isonzo. Presenza di una ex cava di argilla colmata da rifiuti. Vegetazione lichenica scarsa.
<b>Pn102</b>	0,16	3	Arzene. Campionamento eseguito presso la strada Arzene-CAsarsa.
<b>Pn101</b>	0,15	3	Zoppola. Campionamento eseguito presso una strada secondaria poco trafficata
<b>Go70</b>	0,13	3	Cormons, località Fornaci. Presenza di rifiuti lungo il margine stradale.

Tranne per le stazioni riportate in tabella, che presentano contaminazioni da Berillio di una certa entità, le altre presentano valori di concentrazione tali da far presumere una situazione generalmente buona. La carta delle deposizioni di Fig. 18 pone in evidenza pattern diffusionali significativi nelle fascia centrale dell'area di studio (tra la Provincia di Pordenone e Udine) e nella parte Nord-orientale della Provincia di Gorizia.

### **Tellurio**

Il Tellurio è presente nella crosta terrestre in concentrazioni che variano da 100 a 500 ppm. Il comportamento geochimico del Tellurio riflette quello del Selenio ed in parte quello del Bario e del Mercurio (Adriano, 1986). Il riscaldamento provoca l'ossidazione del Tellurio che va ad assumere una forma chimica volatile facilmente assorbibile dagli ossidi di Ferro. Il Tellurio è anche un sottoprodotto della combustione del carbone.

Per mancanza di dati sul Tellurio in Italia, il valore di background è stato calcolato come media dei valori minimi riscontrati nella presente ricerca ed è pari a 0,05 ppm. Nell'area di studio il valore medio è di 0,21 ppm, il valore minimo è di 0,05 ppm ed il massimo è di 1,03 ppm. Le stazioni in cui sono stati registrati valori elevati, la cui distribuzione è mostrata in Fig. 19, sono le seguenti:

Stazione	Conc. Te	Val.	Descrizione
<b>Pn114</b>	1,03	5	San Quirino. Campionamento eseguito lungo una strada poco trafficata in una zona agricola.
<b>Go10</b>	0,79	4	Gradisca d'Isonzo, località Borgo Trevisan. Presenza di una discarica abusiva.
<b>Ud302</b>	0,77	4	Aquileia. Campionamento eseguito lungo una strada scarsamente trafficata.
<b>Ud301</b>	0,76	4	San Giorgio di Nogaro. Campionamento eseguito presso l'area industriale.
<b>Ud303</b>	0,74	4	Scodovacca, Cervignano del Friuli. Campionamento eseguito lungo una strada scarsamente trafficata.
<b>Pn104</b>	0,72	4	Fiume Veneto. Campionamento eseguito in un campo.
<b>Pn113</b>	0,71	4	Tiezzo, Azzano Decimo. Campionamento eseguito in una zona agricola.

Tranne per le stazioni riportate in tabella, i cui valori fanno supporre fenomeni di contaminazione di una certa entità, l'area di studio presenta valori medio-bassi evidenziando una situazione piuttosto omogenea. Il riporto cartografico di Fig. 20 evidenzia alcuni pattern di deposizione del Tellurio nella fascia meridionale della Provincia di Udine. La Provincia di Pordenone, come quella di Gorizia, presentano fenomeni di contaminazione puntiformi o con patterns diffusionali piuttosto ristretti. In generale la situazione riscontrata nell'area di studio è discretamente buona.

### **Piombo**

Presente nella crosta terrestre in misura ridotta (20 ppm), esso tende ad accumularsi negli organismi e risulta quindi tossico per animali e piante (Caglioti, 1979). Nelle aree urbane si possono riscontrare valori di punta sino a  $71 \text{ mg/m}^3$  aria mentre nelle aree non urbane la concentrazione scende a  $0.0002 \text{ mg/m}^3$  (Floccia et al. 1985). Fonte principale è la combustione degli additivi antidetonanti della benzina, ma notevole è pure l'apporto dato dalle fonderie e dalla combustione del carbone. La tossicità del piombo è dovuta all'affinità dimostrata nei confronti dei gruppi sulfidrici delle proteine: sono noti effetti inibitori nei confronti di alcuni enzimi che si manifestano spesso come anemie, a causa dell'alterazione nella biosintesi del gruppo eme dell'emoglobina eritrocitaria. Il piombo tende inoltre ad accumularsi negli organismi, risultando tossico per piante ed animali (Caglioti, 1979). I danni maggiori dovuti all'esposizione al piombo sono a carico del sistema eritropoietico, nervoso, gastrointestinale e renale. Per quanto riguarda gli effetti sul metabolismo umano, si ritiene che circa il 30% del piombo inalato venga assorbito a livello bronchiale e circa il 10% del piombo ingerito venga assorbito dal tratto gastrointestinale. Il maggior compartimento di accumulo dell'elemento è l'osso, dove si trova il 90% del piombo corporeo e dove risiede il tessuto emopoietico che subisce i danni della sua presenza; è da ricordare che il piombo in questa sede ha un'emivita di circa 20 anni. Altri compartimenti di deposito sono il sangue, dove il Piombo si trova legato agli eritrociti probabilmente in associazione con l'emoglobina; nei tessuti molli, dove il piombo ha un'emivita biologica di 20 giorni. L'eliminazione del piombo

assorbito avviene prevalentemente per via urinaria (80%); altre vie di secrezione sono i capelli, le unghie ed il sudore (Dall'Aglio, 1988).

Il valore di background riscontrato nei talli lichenici in Italia è di 2.42 ppm. Nell'area di studio il valore medio è di 11,1 ppm, il valore minimo è di 1,23 ppm, ben al di sotto del valore di background, ed il valore massimo è di 85,62 ppm. Le stazioni che hanno presentato valori elevati di concentrazione, la cui distribuzione è mostrata in Fig. 21, sono le seguenti:

Stazione	Conc. Pb	Val.	Descrizione
<b>Pn51</b>	85,62	5	Cordenons, Croce del Venchiaruzzo. Presenza di una discarica in cui sono stati eseguiti smaltimenti senza controllo.
<b>Go31</b>	40,2	5	Rupa, Savogna d'Isonzo. Campionamento eseguito presso una strada piuttosto trafficata.
<b>Go9</b>	40	5	Farra d'Isonzo, località Campi San Pelagio. Campionamento eseguito presso una strada scarsamente trafficata.
<b>Ud302</b>	36,14	4	Aquileia. Campionamento eseguito presso una strada secondaria scarsamente trafficata.
<b>Ud305</b>	30,09	4	Paradiso. Campionamento eseguito presso una strada poco trafficata.
<b>Go64</b>	28,25	4	Moraro. Campionamento eseguito presso una strada scarsamente trafficata.
<b>Ud54</b>	27,4	4	Pozzuolo del Friuli, Cargnacco. Presenza di una industria siderurgica con deposito di rottami da forno.

Le stazioni elencate presentano valori di contaminazione piuttosto elevati, mentre nelle altre sono stati registrati valori di concentrazione medio bassi se paragonati a quelli di altre parti d'Italia, per cui l'influsso delle emissioni veicolari sulle concentrazioni dei metalli nei talli lichenici non sembra particolarmente significativo. Le stazioni con i valori massimi degli altri metalli hanno i valori generalmente più bassi per il Piombo. Il riporto cartografico di Fig. 22 evidenzia una situazione omogenea, in cui non si distinguono pattern diffusionali significativi, con fenomeni di inquinamento puntiforme che caratterizzano le stazioni riportate in tabella.

## Mercurio

È uno degli elementi meno abbondanti nella crosta terrestre (0.027 ppm, Floccia et al. 1985), appena il 74° per abbondanza, ma molto importante sotto il profilo ambientale per la sua alta tossicità e per le modalità di circolazione in natura. Il "Geological Survey Professional Paper", n. 713 indica i seguenti livelli di Hg nell'ambiente: roccia 0.01 ppm, terreno 0.1 ppm, aria 0.00001 ppm e acque fluviali 0.0001 ppm. Il mercurio possiede una spiccata tendenza a passare nell'atmosfera, ritornando in breve tempo sulla superficie terrestre con le piogge. Il solo minerale che contenga mercurio in concentrazioni sufficienti per l'utilizzo a livello industriale è il cinabro: l'estrazione da questo minerale mediante arrostitimento contamina pericolosamente l'atmosfera in prossimità dei forni. Il mercurio viene utilizzato nelle industrie chimiche, industrie

produttrici di cloro e soda caustica (elettrolisi), industrie petrolchimiche, fonderie, acciaierie, nella fabbricazione di vernici e delle carta, batterie ed interruttori elettrici, per la produzione di insetticidi e fungicidi agricoli; viene impiegato piuttosto frequentemente negli antisettici, cere per pavimenti, prodotti lucidanti per mobili, ammorbidenti di tessuti, filtri dei condizionatori d'aria (Dall'Aglio, 1988). Negli ultimi vent'anni la sua produzione è aumentata di 20 volte. La tossicità del mercurio e dei suoi composti organici è dovuta alla grande affinità dimostrata per i gruppi sulfidrilici delle proteine cellulari: legandosi alle proteine di membrana oppure agli enzimi cellulari il mercurio può determinare l'alterazione delle normali attività cellulari. Il mercurio ed i suoi composti possono subire trasformazioni biologiche sia nell'ambiente che nell'organismo; i composti organici sono i più pericolosi perchè permeano le membrane e si accumulano nel cervello, fegato e rene. E' stato dimostrato che il metilmercurio tende ad accumularsi nelle catene alimentari con effetti fortemente tossici. Nei vegetali causa disturbi mitotici ma fortunatamente le piante ne assorbono solo piccole quantità e la concentrazione nei tessuti vegetali è generalmente inferiore a 0.1 ppm (Environment, maggio 1969).

Il valore di background riscontrato nei talli lichenici in Italia è di 0,06 ppm. Nell'area di studio il valore medio è di 0,09 ppm, il valore minimo di 0,01 ppm ed il massimo è pari a 0,28 ppm. Le stazioni in cui sono state riscontrate concentrazioni elevate di Mercurio, la cui distribuzione è mostrata in Fig. 23, sono le seguenti:

<b>Stazione</b>	<b>Conc. Hg</b>	<b>Val.</b>	<b>Descrizione</b>
<b>Ud6</b>	0,28	4	Torviscosa, zona industriale. Inquinamento con centinaia di migliaia di Kg di Hg della darsena, del canale Banduzzi, dei fiumi Ausa e Corno e della Laguna di Grado.
<b>Ud304</b>	0,26	3	Porpetto. Campionamento eseguito presso un centro residenziale scarsamente trafficato.
<b>Ud305</b>	0,2	3	Paradiso. Campionamento eseguito presso una strada poco trafficata.
<b>Ud307</b>	0,2	3	Ariis. Campionamento effettuato presso una strada scarsamente trafficata.
<b>Ud33</b>	0,18	3	Idrovora Planais, San Giorgio di Nogaro. Presenza di una conceria con adiacente una discarica di R.S.U. dismessa presso la zona industriale.
<b>G0209</b>	0,18	3	Grado. Campionamento eseguito immediatamente a Est di Grado.
<b>Ud54</b>	0,17	3	Pozzuolo del Friuli, Cargnacco. Presenza di una industria siderurgica, ex fonderia, e di un deposito di rottami da forno. Zona industriale
<b>Ud60</b>	0,16	3	Bertiolo, Bivio Pozzecco-Virco. Presenza di una discarica comunale per inerti ancora in uso.
<b>Ud309</b>	0,15	3	San Martino. Campionamento eseguito tra i campi.
<b>Pn1</b>	0,15	3	Fontanafredda, Forcate/Ceolini. Presenza di una discarica di seconda categoria tipo B presso l'area industriale.
<b>Go12</b>	0,15	3	Cormons. Discarica di seconda categoria tipo A parzialmente ritombata.

I valori riscontrati nelle stazioni riportate in tabella non sono particolarmente elevati se paragonati a quelli ottenuti in altre parti d'Italia, ma l'elevato rapporto tra valore massimo e minimo indica livelli di contaminazione di una certa entità. Nella

stazione Ud6 sono state registrate le concentrazioni di Mercurio più elevate di tutta l'area di studio, per cui è stato confermato il perdurare dell'inquinamento da Mercurio a livelli verosimilmente tossici. La carta delle deposizioni di Fig. 24 evidenzia le zone maggiormente contaminate da Mercurio: si osservano consistenti patterns di deposizione nella fascia meridionale della Provincia di Udine, che seguono sostanzialmente il corso dei fiumi Ausa e Corno, e nel Gradese. Le relativamente alte concentrazioni riscontrate presso Grado fanno ipotizzare un'estensione di questa contaminazione, proveniente dalla terraferma, all'intero sistema lagunare. Nella Provincia di Pordenone si rileva una situazione sostanzialmente buona.

## GRUPPO 2

### Alluminio

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

Il valore di background per l'Alluminio nei talli lichenici in Italia è di 247,83 ppm. Nell'area di studio il valore medio è di 762.10 ppm, il valore minimo di 148 ppm, decisamente più basso del valore di background, ed il massimo è di 6000 ppm, valore particolarmente elevato se comparato con i valori massimi ottenuti in analoghi studi svolti sul territorio italiano. Le stazioni in cui sono stati riscontrati valori di concentrazione particolarmente elevati, la cui distribuzione è mostrata in Fig. 25, sono riportate nella tabella seguente:

Stazione	Conc. Al	Val.	Descrizione
<b>Go2</b>	6000	5	Romans d'Isonzo. Presenza di una ex cava di argilla colmata da rifiuti. Vegetazione lichenica scarsa.
<b>Ud10</b>	2788	4	Gonars, località Ontagnano. Avvallamento colmato ed adibito a deposito di rottami.
<b>Ud8</b>	1989	4	Vieris, nel comune di Castions di Strada. Presenza di una ex cava di ghiaia in via di riempimento con terra ed immondizie.
<b>Ud9</b>	1951	4	Ontagnano, comune di Gonars. Presenza di due cave adibite a discariche abusive.

Il valore di concentrazione riscontrato presso la stazione Go2 è considerevolmente maggiore di quello di background ed oltre 40 volte più elevato del valore minimo registrato nell'area di studio, per cui è ragionevole ipotizzare una contaminazione da Alluminio piuttosto consistente. Anche le altre tre stazioni presentano valori che rientrano tra i massimi registrati in Italia. Il riporto cartografico di Fig. 26 evidenzia bene i patterns diffusionali dell'Alluminio dalle stazioni in cui sono stati rilevati i valori massimi di contaminazione. In generale la zona maggiormente contaminata è la fascia centro-meridionale della Provincia di Udine, con un'estensione nella porzione centro-



occidentale della Provincia di Gorizia. La Provincia di Pordenone e quella di Trieste presentano invece una situazione particolarmente omogenea, i cui valori rientrano nella distribuzione media dei valori riscontrati in altre parti d'Italia.

### Ferro

E' il quarto elemento per abbondanza nella crosta terrestre ed infatti, come l'alluminio, ha prevalentemente origine litogena. E' presente nei composti umici in forma colloidale, ed è il più abbondante e meglio conosciuto nei sistemi biologici. Fonti secondarie sono gli scarichi delle miniere che in presenza di ossigeno danno precipitati di idrossido ferrico visibili come depositi giallastri. Altre fonti di emissione sono le industrie metallurgiche e petrolifere (Floccia et al., 1985). Si tratta di un metallo non particolarmente tossico, ed è stato analizzato nei talli lichenici, insieme all' Alluminio, per evidenziare eventuali contaminazioni di natura terrigena nei campioni.

Il valore di background per il Ferro riscontrato nei talli lichenici è di 231,60 ppm. Nell'area di studio il valore medio è di 622,28 ppm, il minimo è di 161 ppm ed il massimo è di 4276 ppm: si tratta del valore decisamente più elevato mai registrato in Italia. Le stazioni in cui sono state rilevate concentrazioni elevate di Ferro, la cui distribuzione è mostrata in Fig. 27, sono le seguenti:

Stazione	Conc. Fe	Val.	Descrizione
<b>Go2</b>	4276	5	Farra d'Isonzo. Presenza di una ex cava di argilla colmata da rifiuti. Vegetazione lichenica scarsa.
<b>Ud54</b>	2226	4	Pozzuolo del Friuli, località Cargnacco. Presenza di una industria siderurgica, ex fonderia, e di un deposito di rottami.
<b>Ud10</b>	1563	4	Ontagnano, comune di Gonars. Avvallamento colmato ed adibito a deposito di rottami.
<b>Ud57</b>	1533	4	Pozzuolo del Friuli. Presenza di una discarica dismessa da molti anni.
<b>Ud8</b>	1500	4	Vieris, nel comune di Castions di Strada. Presenza di una ex cava di ghiaia in via di riempimento con terra ed immondizie.
<b>Ud9</b>	1491	4	Ontagnano, comune di Gonars. Presenza di 2 cave adibite a discariche abusive.
<b>Ud60</b>	1345	4	Bertiolo. Discarica comunale per inerti attualmente in uso

Tutti i valori riscontrati in queste stazioni sono tra i più elevati mai registrati in Italia, il che permette di ipotizzare livelli di contaminazione consistenti. Il riporto cartografico di Fig 28 pone in evidenza i patterns di deposizione del Ferro; è da sottolineare la somiglianza con la carta dell'Alluminio (Fig. 26). Anche in questo caso la zona maggiormente contaminata è quella centro-meridionale della Provincia di Udine e la parte centro-occidentale della Provincia di Gorizia, cui si aggiunge l'area circostante la città di Trieste. La provincia di Pordenone, al contrario, sembra non essere interessata da particolari fenomeni di accumulo di Ferro.

## Vanadio

Il Vanadio è presente nella crosta terrestre in concentrazioni medie di 150 ppm (Adriano 1986). E' usato nella produzione di Ferro-Vanadio, nella sintesi di leghe con titanio, come additivo dell'acciaio, come catalizzatore in svariate reazioni chimiche industriali. Il pentossido di vanadio è usato nella produzione della ceramica e vari prodotti chimici. Il Vanadio è inoltre presente nei prodotti di combustione del carbone e di altri carburanti di origine fossile. Per quanto concerne la sua tossicità (Lee 1972), è stata riscontrata una evidente correlazione con varie malattie dell'apparato respiratorio, incluso il cancro al polmone. L'esposizione ad emissioni industriali provoca irritazione polmonare, nonché irritazione degli occhi. La sua tossicità è inoltre correlata con la presenza di altri metalli pesanti, come nichel e cromo.

Il valore di background per il Vanadio riscontrato nei talli lichenici in Italia è di 0,82 ppm. Nell'area di studio il valore medio è di 1,76 ppm, il minimo di 0,08 ppm, in buon accordo con il valore di background, mentre il valore massimo è di 12,55 ppm, decisamente più elevato del massimo italiano, sinora riscontrato nella Regione del Veneto. Le stazioni in cui sono stati registrati valori particolarmente elevati di concentrazione, la cui distribuzione è mostrata in Fig. 29, sono le seguenti:

Stazione	Conc. V	Val.	Descrizione
<b>Go2</b>	12,55	5	Farra d'Isonzo. Presenza di una ex cava di argilla colmata da rifiuti. Vegetazione lichenica scarsa.
<b>Ud10</b>	6,68	4	Gonars, località Ontagnano. Avvallamento colmato ed adibito a deposito di rottami
<b>Ts6</b>	4,75	4	Aquilinia, in prossimità dell'area di deposito GPL ormai chiusa da anni.
<b>Ud8</b>	4,57	4	Vieris, nel comune di Castions di Strada. Presenza di una ex cava di ghiaia in via di riempimento con terra ed immondizie.
<b>Ud9</b>	4,51	4	Ontagnano, comune di Gonars. Presenza di due cave adibite a discariche abusive.
<b>G01</b>	4,15	3	Farra d'Isonzo, prossimità Casa Rossa. Presenza di una cava con impianto di lavorazione e di una ex cava riempita essenzialmente da terra.
<b>Ud54</b>	3,94	3	Pozzuolo del Friuli, località Cargnacco. Presenza di una industria siderurgica, ex fonderia, e di un deposito di rottami.
<b>Ud27</b>	3,75	3	Premariacco, località Azzano. Deposito di morchie di verniciatura.

I valori registrati nelle altre stazioni non sono tali da far supporre forti contaminazioni da Vanadio nell'area di studio. Il riporto cartografico di Fig. 30 mostra una situazione analoga a quella riscontrata per il Fe (Fig. 28): fenomeni diffusionali sono evidenti nella parte centrale dell'area di studio (Provincia di Udine) congiuntamente alla parte centro-occidentale della Provincia di Gorizia e presso Trieste, mentre la Provincia di Pordenone presenta un livello di contaminazione decisamente basso. Il Vanadio può venire assorbito facilmente dagli ossidi di Ferro (Norrish, 1975),

e ciò spiega la sua buona correlazione col Ferro, ben evidenziata dai riporti cartografici di Figg 28 e 30.

### Manganese

E' uno dei metalli più abbondanti negli organismi viventi. Si impiega nell'industria del ferro e dell'acciaio (nei fumi c'è il 4% di ossido di manganese) ed è presente anche come additivo nei carburanti (Floccia et al. 1985); altre fonti sono rappresentate dalla combustione di carbone, petrolio e dall'incenerimento di rifiuti. Risulta tossico solo per le piante, quando suoli con pH inferiore a 6 vengono irrigati con acque aventi concentrazioni di manganese di qualche mg/l (IRSA-CNR, 1973). D'altra parte un suo deficit porta a clorosi e ad insufficiente accrescimento fogliare.

Il manganese è l'unico elemento presente in minore misura nel lichene rispetto alle foglie di piante superiori (Tuominen & Jaakkola 1973, Luonama 1956), tanto che Puckett (1988) ritiene che briofite e licheni non siano dei buoni indicatori per questo elemento. Alcuni autori affermano che il comportamento del manganese può essere descritto in termini della sua suscettibilità ad essere rimosso da altri elementi competitori quali il magnesio. E' stato considerato, così come Ferro ed Alluminio, soprattutto per valutare la eventuale contaminazione terrigena nei campioni.

Il valore di background riscontrato in Italia nei talli lichenici è di 12.55 ppm. Nell'area di studio la media è di 33,59 ppm, il valore minimo di 12,10 ppm, in buon accordo con il valore di background, mentre il massimo è di 90,60 ppm, il valore più elevato mai registrato in Italia dopo quello di Montalto di Castro (136,2 ppm). Le stazioni in cui sono stati registrati valori di concentrazione particolarmente elevati, la cui distribuzione è mostrata in Fig. 31, sono le seguenti:

Stazione	Conc. Mn	Val.	Descrizione
<b>Ud10</b>	90,6	5	Gonars, località Ontagnano. Avvallamento colmato ed adibito a deposito di rottami.
<b>Ud54</b>	89	5	Pozzuolo del Friuli, località Cargnacco. Presenza di una industria siderurgica, ex fonderia, e di un deposito di rottami.
<b>Ud57</b>	83,4	5	Pozzuolo del Friuli. Presenza di una discarica dismessa da molti anni.
<b>Go2</b>	80,1	5	Farra d'Isonzo. Presenza di una ex cava di argilla colmata da rifiuti. Vegetazione lichenica scarsa.
<b>Ud26</b>	65,2	4	Tavagnacco, località Brisions. Presenza di una discarica dismessa da 10 anni.
<b>Ud15</b>	62,8	4	Mortegliano, Cernitura. Presenza di una discarica coperta da teli con impianto di captazione di biogas. Forte odore di gas nell'area circostante.
<b>Ud18</b>	53,8	4	Mortegliano, località Masarottis. Colture erbacee.
<b>Ud60</b>	51,3	4	Bertiolo. Presenza di una discarica comunale per inerti.
<b>Ud27</b>	48,1	4	Premariacco, Azzano. Deposito di morchie di verniciatura. Vegetazione lichenica scarsa.
<b>Ud59</b>	47,4	4	Campoformido, Une. Presenza di una discarica di seconda categoria tipo B con deposito abusivo di rifiuti industriali.

<b>F2</b>	46,8	4	Firmano. Presenza di sette discariche prossime al centro urbano.
<b>Ud8</b>	46,1	4	Castions di strada, Vieris. Presenza di una ex cava di ghiaia in via di riempimento con terra ed immondizie.
<b>Ud9</b>	45,8	4	Gonars, Ontagnano. Presenza di due ex cave di ghiaia adibite a discariche abusive.
<b>Ud312</b>	43,2	4	Sedegliano. Campionamento eseguito lontano da strade trafficate.
<b>Ud28</b>	41,7	4	Manzano, S. Lorenzo. Deposito di morchie di verniciatura completamente ricoperta da coltivazioni.
<b>Pn6</b>	41,2	4	Aviano, Cianisella. Presenza di una discarica dismessa non impermeabilizzata lateralmente.
<b>Pn8</b>	40	4	S. Giorgio della Richinvelda, Rauscedo Domanins. Presunta contaminazione da Cromo esavalente del sito.

I valori riscontrati in queste stazioni sono decisamente elevati, anche se paragonati a quelli ottenuti in altre parti d'Italia, per cui si può ipotizzare una contaminazione di notevole entità, peraltro di scarso interesse a fini sanitari data la bassa tossicità di questo metallo. Il riporto cartografico di Fig. 32 evidenzia chiari patterns diffusionali nella parte centrale della Provincia di Udine; la Provincia di Gorizia invece non presenta un livello elevato di contaminazione eccetto che in una singola stazione nella parte centro occidentale (Go2). Le situazioni riscontrate nelle Province di Pordenone e di Trieste sono generalmente buone, con valori compresi nel range delle distribuzioni normali del Manganese sinora riscontrate in Italia.

### **Arsenico**

Presente nella crosta terrestre in misura di 1.5-2 ppm, si trova comunemente in forma ossidata nell'atmosfera come triossido di Arsenico ( $As_2O_3$ ), volgarmente denominato arsenico bianco. Tale composto è ampiamente usato in attività industriali come la produzione di insetticidi, erbicidi, fungicidi, algicidi, defolianti, conservanti del legno, vernici, ceramiche e vetri, mentre la sua forma elementare è usata nella produzione di leghe con piombo e rame. Nei pesticidi l'arsenico è presente come arsenato di piombo, calcio, sodio e derivati organici. L'arsenico è usato quindi principalmente per le sue proprietà tossiche nei confronti di piante ed animali. Le principali fonti di emissione di natura antropogena sono la produzione di rame, zinco e piombo, l' utilizzo in agricoltura e la combustione di carbone. Tutti i composti dell'arsenico sono tossici, ed in concentrazioni sufficienti causano morte o malattia in piante, animali e persone (Lee 1972). Le intossicazioni croniche si distinguono da quelle acute per l'effetto patologico, dovuto sia all'inalazione che all'ingestione: esse si manifestano dapprima come debolezza e dolori addominali, sino a provocare dermatiti, perforazioni del setto nasale ed ulcerazione della pelle, mentre intossicazioni acute portano invariabilmente al decesso. E' stato inoltre riconosciuto all'arsenico potere cancerogeno, tendendo a causare cancro alla pelle, al polmone e al fegato.

Il valore di background per l'Arsenico riscontrato nei talli di *Xanthoria parietina* in Italia è pari a 0.25 ppm. Nell'area di studio il valore medio è di 0.21 ppm. Il minimo, di 0.04 ppm, è notevolmente inferiore al valore di background, ed il massimo è di 0.84

ppm. Si tratta comunque di valori decisamente inferiori rispetto a quelli rilevati in altre parti d'Italia. Tuttavia gli unici dati disponibili per l'Arsenico si riferiscono ad aree ad alto rischio per l'ambiente, ossia Montalto di Castro (5.02 ppm) e la regione Veneto, con i massimi assoluti nell'area circumlagunare (3.73 ppm), per cui un'analisi comparativa riferita ai valori massimi rischia di produrre sottostime della situazione riscontrabile nella Regione Friuli-Venezia Giulia. L'elevato rapporto tra massimo e minimo indica piuttosto fenomeni di contaminazione di una discreta consistenza. Valori relativamente elevati sono stati riscontrati nelle seguenti stazioni, la cui distribuzione è mostrata in Fig. 33:

Stazione	Conc. As	Val.	Descrizione
Ud10	0,84	3	Gonars, località Ontagnano. Avvallamento colmato ed adibito a deposito di rottami.
Go2	0,75	3	Farra d'Isonzo. Presenza di una ex cava di argilla colmata da rifiuti. Vegetazione lichenica scarsa.
Ud26	0,74	3	Tavagnacco, località Brisions. Presenza di una discarica dismessa da 10 anni.
F3	0,68	3	Firmano (Udine). Presenza di sette discariche limitrofe alla zona urbana.

La parte maggiormente contaminata dell'area di studio, come evidenziato dal riporto cartografico di Fig. 34, è quella centro-settentrionale della Provincia di Udine, in cui si distinguono patterns diffusionali piuttosto significativi. La Provincia di Gorizia presenta valori di contaminazione di una certa consistenza solo nel Monfalconese, mentre le situazioni riscontrate nelle Provincie di Pordenone e di Trieste sono decisamente buone. I valori relativamente elevati in aree più densamente sfruttate dal punto di vista agricolo possono essere dovuti ad un'abuso di insetticidi, pesticidi e diserbanti, dato che alcuni di questi prodotti contengono Arsenico come principio attivo.

### Bario

Il bario è presente nella crosta terrestre nella misura di circa 500 ppm, tendendo ad accumularsi nei suoli e in depositi ricchi di ossido di manganese. Il bario, soprattutto in forma di barite ( $BaSO_4$ ), viene utilizzato nella produzione di diversi prodotti chimici, vetro, colori e gomma. Il  $BaSO_4$  risulta essere sufficientemente solubile da venir assunto dalle piante in substrati ricchi di Ba, accumulandolo in concentrazioni tossiche per gli animali (Lee 1972).

Il valore di background per il Bario riscontrato in Italia è di 1.40 ppm. Nell'area di studio il valore medio è di 5,38 ppm, il minimo di 0,83 ppm ed il massimo è di 54,84 ppm. Le stazioni in cui sono state registrate concentrazioni particolarmente elevate di Bario, la cui distribuzione è mostrata in Fig. 35, sono le seguenti:

Stazione	Conc. Ba	Val.	Descrizione
Go26	54,84	5	Ronchi dei Legionari, salita Doberdò. Presenza di rifiuti lungo il margine stradale.

<b>Go28</b>	32,8	4	Monfalcone. Campionamento eseguito presso la centrale termoelettrica dell' ENEL.
<b>Go2</b>	30,25	4	Romans d'Isonzo. Presenza di una ex cava d'argilla colmata da rifiuti
<b>Ud24</b>	24,36	3	S. Vito al Torre, Crauglio. Campionamento eseguito in una zona agricola.
<b>Go15</b>	20,14	3	Cormons, località Colle dei Lupi. Presenza di una discarica di seconda categoria tipo A in cui buona parte dei rifiuti sono stati ritombati
<b>Ud10</b>	17,89	3	Gonars, località Ontagnano. Presenza di un avvallamento attualmente colmato ed adibito a deposito di rottami.
<b>Ud54</b>	12,66	3	Pozzuolo del Friuli, località Cargnacco. Zona industriale, presenza di una industria siderurgica ex fonderia e di un deposito di rottami da forno.

Le stazioni elencate presentano valori di concentrazione tali da suggerire contaminazioni da Bario decisamente consistenti. La carta delle deposizioni (Fig. 36) evidenzia le zone maggiormente contaminate, ossia la parte meridionale della Provincia di Gorizia e quella centro-orientale della Provincia di Udine, in cui si evidenziano patterns diffusionali significativi. La Provincia di Pordenone presenta una situazione omogenea con valori modesti di concentrazione del Bario, mentre valori mediamente elevati si riscontrano presso Trieste.

### GRUPPO 3

#### Zinco

Presente nella crosta terrestre in circa 40 ppm, lo zinco è relativamente poco tossico per piante ed animali (Floccia et al. 1985). La sua mancanza può determinare ritardo di crescita nel bambino. A testimoniare la sua scarsa tossicità per i vegetali, alcune piante ne accumulano senza danno anche quantità pari al 15% del peso secco. Le principali fonti secondarie sono le fonderie, gli inceneritori e le miniere (dove lo si trova come solfuro di zinco), le industrie della gomma, la combustione del carbone, il traffico veicolare e l'uso di fertilizzanti e pesticidi. Esistono pochi dati sui valori di background in ecosistemi naturali, e soprattutto sul tasso di dispersione nell'ambiente: sembra che lo zinco abbia un tasso di dispersione piuttosto elevato, arrivando fino a 35 km di distanza dalla fonte di emissione. Le concentrazioni rilevate nelle piante superiori in ecosistemi naturali variano da 29 a 169 ppm; valori fino a 354 ppm sono state rilevate in aree contaminate.

Il valore di background per lo Zinco riscontrato in Italia per *Xanthoria parietina* è di 13,65 ppm. Nell'area di studio il valore medio è di 38,92 ppm, quello minimo è di 12 ppm, molto vicino al valore di background, mentre il valore massimo è pari a 115,1 ppm: si tratta del valore più elevato mai registrato in Italia dopo quello dell'Alto Vicentino (779 ppm). Le stazioni in cui sono stati registrati valori particolarmente elevati, la cui distribuzione è mostrata in Fig.37, sono:

Stazione	Conc. Zn	Val.	Descrizione
<b>Go24</b>	115,1	4	Ronchi dei Legionari. Consistenti rifiuti lungo il margine stradale.
<b>Ud54</b>	110,1	4	Pozzuolo del Friuli, località Cargnacco. Presenza di una industria siderurgica (ex fonderia) e di un deposito di rottami da forno.
<b>Ud57</b>	92,7	3	Pozzuolo del Friuli. Presenza di una discarica dismessa da molti anni.
<b>Ud56</b>	85,3	3	Pozzuolo del Friuli. Campionamento eseguito presso campi coltivati.
<b>Go10</b>	83,3	3	Gradisca d'Isonzo, località Borgo Trevisan. Presenza di una discarica abusiva ricoperta da rifiuti di vario genere. Nelle vicinanze è presente un'impianto di zincatura.
<b>Pn44</b>	71,3	3	Campionamento eseguito in una zona coltivata.
<b>Ud60</b>	68,4	3	Bertiolo, presenza di una discarica comunale per inerti.
<b>Go210</b>	65	3	Grado. Campionamento eseguito presso la strada principale.
<b>Ud31</b>	64,9	3	San Giorgio di Nogaro, Porto di Nogaro. Presenza di una industria petrolifera nell'area industriale. Sospetta contaminazione da idrocarburi.

I valori riscontrati nelle stazioni elencate rientrano nella media dei valori massimi registrati in altre parti d'Italia, per cui si può ipotizzare una contaminazione locale da Zinco di una certa entità. La cartina di Fig. 38 evidenzia una certa omogeneità, dovuta al fatto che lo Zinco è abbondantemente presente in tutte le stazioni. Questa è dovuto presumibilmente al fatto che lo Zinco presenta un tasso di diffusione elevato e strettamente correlato con l'entità delle precipitazioni; lo Zinco è presente in fertilizzanti e pesticidi, e ciò può spiegare la sua presenza consistente riscontrata nelle zone agricole. In generale, si osservano consistenti patterns diffusionali nella parte centro-settentrionale della Provincia di Udine (a nord della città) e in parti della Provincia di Gorizia, mentre nella Provincia di Pordenone ed in quella di Trieste i valori sono medio-bassi.

### **Cromo**

Presente nella crosta terrestre in misura di 80-200 ppm, si trova comunemente nello stato di ossidazione III. E' molto usato negli impianti di cromatura, nella produzione di vernici, nelle concerie, cartiere, tintorie industriali, lavorazione dell'acciaio ed altri metalli. Molto tossico è lo stato di ossidazione VI che può provocare cancro all'apparato respiratorio ed ulcerazioni della pelle (Lee 1972).

Il valore di background per il Cromo riscontrato in Italia nei talli di *Xanthoria parietina* è di 0,76 ppm. Nell'area di studio il valore medio è di 6,91 ppm, il minimo di 0,79, in buon accordo con il valore di background, mentre il massimo, pari a 60,45 ppm, è di gran lunga il più elevato mai rilevato in Italia. Le stazioni in cui sono state rilevate concentrazioni notevoli di Cromo, la cui distribuzione è mostrata in Fig. 39, sono le seguenti:

<b>N.</b>	<b>Stazione</b>	<b>Conc. Cr</b>	<b>Val.</b>	<b>Descrizione</b>
31	Ud54	60,45	5	Pozzuolo del Friuli, località Cargnacco. Presenza di una industria siderurgica, ex fonderia, e di un deposito di rottami.
36	Ud60	35,2	5	Bertiolo. Discarica comunale per inerti attualmente in uso
28	Ud33	26,3	5	San Giorgio di Nogaro, località Idrovora Planais. Campionamento eseguito presso l'area industriale.
113	Go2	22,3	5	Romans d'Isonzo. Presenza di una ex cava di argilla colmata da rifiuti. Vegetazione lichenica scarsa.
34	Ud57	20,4	5	Pozzuolo del Friuli. Presenza di una discarica dismessa da molti anni.
14	Ud18	15,03	4	Mortegliano, località Masarottis. Campionamento eseguito in una zona agricola.
25	Ud30	12,54	4	San Giorgio di Nogaro, località Porto Nogaro. Campionamento eseguito presso una acciaieria nell'area industriale.
112	Go1	12,36	4	Romans d'Isonzo, località Casa Rossa. Presenza di una cava dotata di un impianto di lavorazione ed una ex cava riempita essenzialmente da terra. Vegetazione lichenica epifita molto scarsa.
84	Pn44	10,93	4	Fontanafredda, località Ranzano. Campionamento eseguito in una zona agricola.
7	Ud10	9,61	4	Gonars, località Ontagnano. Avvallamento colmato ed adibito a deposito di rottami.
5	Ud8	9,06	4	Vieris, nel comune di Castions di Strada. Presenza di una ex cava di ghiaia in via di riempimento con terra ed immondizie.
6	Ud9	9,00	4	Ontagnano, comune di Gonars. Presenza di 2 cave adibite a discariche abusive.
27	Ud32	8,96	4	San Giorgio di Nogaro, località Porto Nogaro. Campionamento eseguito presso una industria siderurgica dell'area industriale in cui si presume inquinamento da Cromo, solventi e morchie di verniciatura.
26	Ud31	8,37	3	San Giorgio di Nogaro, località Porto Nogaro. Presenza di una industria petrolifera in cui si sospetta una contaminazione da idrocarburi.
11	Ud15	8,08	3	Mortegliano. Presenza di una discarica con impianto di captazione di biogas. Forte odore di gas nell' area circostante.
125	Go17	7,27	3	Romans d'Isonzo. Nel 1984 è stato riscontrato un'inquinamento da Cromo esavalente e Cianuri della falda.
114	Go3	7,11	3	Romans d'Isonzo. Serie di ex cave collegate tra loro in prossimità della zona industriale.
16	Ud21	6,79	3	Bicinicco, Molino della Marchesa. Presenza di un deposito di terra da scavo in prossimità di uno stabilimento di produzione di legno compensato e truciolato.
17	Ud22	6,74	3	Santa Maria la Longa, Bicinicco di Sotto. Presenza di una discarica probabilmente in disuso.
21	Ud26	6,06	3	Tavagnacco, località Brisons. Presenza di una discarica dismessa da 10 anni.
12	Ud16	6,03	3	Mortegliano, Lavariano. Campionamento eseguito lungo la strada che giunge a Gonars.
13	Ud17	5,99	3	Mortegliano, Masarottis. Campionamento eseguito in un'area agricola.



<b>33</b>	<b>Ud56</b>	5,92	3	Pozzuolo del Friuli. Campionamento eseguito in una zona agricola.
<b>10</b>	<b>Ud13</b>	5,91	3	Boscat, Castion di Strada. Presenza di una ex discarica di inerti in un laghetto, ora privato e bonificato.
<b>18</b>	<b>Ud23</b>	5,57	3	Santa Maria la Longa, Santo Stefano Udinese. Campionamento eseguito presso un frutteto.
<b>65</b>	<b>Pn8</b>	5,45	3	S. Giorgio della Richinvelda, Rauscedo-Domanins. Presunta contaminazione da Cromo esavalente. Il campionamento è stato eseguito in una zona agricola in cui la vegetazione lichenica è assai scarsa.
<b>123</b>	<b>Go15</b>	5,13	3	Cormons, località Colle dei Lupi. Presenza di una discarica in cui buona parte dei rifiuti sono stati ritombati.
<b>59</b>	<b>Pn1</b>	5	3	Fontanafredda. Presenza di una discarica di seconda categoria tipo B presso l'area industriale.

Le prime nove stazioni presentano valori ben superiori ai massimi registrati in altre parti d'Italia (Tab. 6), e che si discostano fortemente sia dal valore minimo che da quello medio dell'area di studio: ciò fa supporre gravi contaminazioni locali da Cromo. Le altre stazioni presentano valori superiori a quello massimo sinora registrato in Italia, presso l'inceneritore di Macerata (4,24 ppm), il che indica che contaminazioni di una certa entità interessino anche queste stazioni. Sono state inoltre confermate le presunte contaminazioni da Cromo presso le stazioni Ud32, Go17 e Pn8, già ipotizzate sulla base di indagini precedenti (dati Regione Friuli-Venezia Giulia). La grave situazione riscontrata nell'area di studio è ben evidenziata nella carta di Fig. 40: le zone più contaminate da Cromo sono la parte centro-settentrionale e meridionale della Provincia di Udine e quella centro-occidentale della Provincia di Gorizia. Consistenti patterns diffusionali interessano le stazioni in cui sono stati registrati i valori di concentrazione più elevati. Nella Provincia di Pordenone ed in quella di Trieste, come per i metalli discussi in precedenza, il livello di contaminazione da Cromo è generalmente medio-basso.

### Nichel

E' presente ubiquitariamente negli ecosistemi naturali, con un background di 200 ppm nella crosta terrestre (Floccia et al. 1985). Le principali fonti secondarie sono la combustione del carbone (10 ppm) e del gasolio (2 ppm) ed ancora gli inceneritori, le fonderie e le acciaierie (Floccia et al. 1985): la sua presenza nell'atmosfera è aumentata negli ultimi anni proprio a causa dei combustibili fossili (vengono emesse oltre 70,000 t/anno): Generalmente il Nichel non è tossico per le piante, che possono accumularne quantità elevate, ed è dubbia la sua tossicità per gli animali (tanto che non ci sono limitazioni per la sua presenza nell'acqua), anche se si ritiene che il Nichel sia una concausa del cancro ai polmoni (fumo di sigarette). Le concentrazioni nelle piante, in zone non contaminate da fonti secondarie, vanno da 0.20 a 3.00 ppm, mentre in zone contaminate sono state rilevate concentrazioni superiori a 11 ppm (Adriano 1986). Nei licheni, Wohlbier & Lindner (1959) hanno rilevato concentrazioni da 1.40 a 1.60 ppm.

Il valore di background per il Nichel riscontrato in Italia nei talli di *Xanthoria*

*parietina* è di 0,54 ppm. Nell'area di studio il valore medio è di 2,72 ppm, il valore minimo di 0,09 ppm, decisamente più basso del valore di background, ed il massimo è di 34,37 ppm: si tratta di gran lunga il più alto valore sinora registrato in Italia. Le stazioni che presentano concentrazioni significative di Nichel in termini di inquinamento, la cui localizzazione è mostrata in Fig. 41, sono le seguenti:

<b>Stazione</b>	<b>Conc. Ni</b>	<b>Val.</b>	<b>Descrizione</b>
<b>Pn44</b>	34,37	5	Fontanafredda, località Ranzano. Campionamento eseguito in una zona agricola.
<b>Go2</b>	12,39	5	Romans d'Isonzo. Presenza di una ex cava di argilla colmata da rifiuti. Vegetazione lichenica scarsa.
<b>Ud54</b>	9,06	4	Pozzuolo del Friuli, località Cargnacco. Presenza di una industria siderurgica, ex fonderia, e di un deposito di rottami.
<b>Ud10</b>	7,81	4	Gonars, località Ontagnano. Avvallamento colmato ed adibito a deposito di rottami.
<b>Go12</b>	5,96	4	Cormons. Presenza di una discarica di seconda categoria tipo A parzialmente ritombata.
<b>Ud57</b>	5,5	4	Pozzuolo del Friuli. Presenza di una discarica dismessa da molti anni.
<b>Ud8</b>	5,21	4	Vieris, nel comune di Castions di Strada. Presenza di una ex cava di ghiaia in via di riempimento con terra ed immondizie.
<b>Ud9</b>	5,14	4	Ontagnano, comune di Gonars. Presenza di 2 cave adibite a discariche abusive.
<b>Go10</b>	4,91	4	Gradisca d'Isonzo, località Borgo Trevisan. Presenza di una discarica abusiva ricoperta da rifiuti di vario genere.
<b>Pn7</b>	4,81	4	Meduno. Campionamento eseguito in prossimità del cimitero.
<b>Pn8</b>	4,81	4	S. Giorgio della Richinvelda, Rauscedo-Domanins. Presunta contaminazione da Cromo esavalente. Zona agricola con scarsa vegetazione lichenica.
<b>Ts1</b>	4,72	4	Duino, in prossimità di una cartiera.
<b>Ud18</b>	4,62	4	Mortegliano, Masarottis. Zona agricola.
<b>Ud307</b>	4,35	4	Ariis. Strada poco trafficata.
<b>Ud60</b>	4,22	4	Bertiolo. Discarica comunale per inerti.
<b>F1</b>	4,13	4	Firmano (Udine). Presenza di sette discariche tra campi coltivati in prossimità dell'area urbana.
<b>Ud26</b>	4,04	4	Tavagnacco, Brisons. Presenza di una discarica dismessa da 10 anni.

Le prime tre stazioni presentano valori superiori ai massimi riscontrati in altre parti d'Italia, per cui i livelli di contaminazione da Nichel sono estremamente elevati. Le altre stazioni sopra elencate presentano valori compresi tra i massimi mai registrati in Italia, i quali sono, per di più, almeno 50 volte maggiori del valore minimo: anche in questi casi le deposizioni sono indubbiamente consistenti. Il riporto cartografico di Fig. 42 pone in evidenza fenomeni diffusionali che interessano tutte le Province del Friuli-Venezia Giulia, indicando quindi una contaminazione da Nichel molto diffusa. Le zone colpite da forti deposizioni di Nichel sono la parte centrale della Provincia di Udine, la parte occidentale della Provincia di Pordenone (fenomeni comunque molto localizzati) e quella centro-occidentale della Provincia di Gorizia.

## Cadmio

Elemento relativamente raro (0.5 ppm nella crosta terrestre), è tossico sia per gli animali che per le piante ed ha potere cancerogeno. Viene immagazzinato nel rene e nel fegato e il suo effetto più dannoso è la perdita dei minerali delle ossa, che divengono flessibili e tenere (Lee 1972). E' un sottoprodotto delle industrie dello zinco e del piombo, e viene usato nell'industria automobilistica, nella produzione di pigmenti, batterie, leghe e del piombo tetraetile, come dietilcadmio; deriva inoltre dall'utilizzo di fertilizzanti fosfatici e pesticidi, dalla combustione del petrolio, carbone, carta e rifiuti urbani. Adriano (1986) riporta concentrazioni da 4 a 17 ppm in piante di ambienti contaminati e da 0.1 a 2.4 ppm in aree lontane da fonti inquinanti.

Il valore di background per il Cadmio in *Xanthoria parietina* in Italia è di 0,08 ppm. Nell'area di studio il valore medio è di 0,51 ppm, il minimo di 0,02 ppm, decisamente più basso del valore di background, ed il massimo è di 2,26 ppm, il più elevato mai registrato in Italia. In Italia non si hanno riscontri di un rapporto tra massimo e minimo così elevato (113 volte), suggerendo quindi deposizioni locali di notevole consistenza. Le stazioni in cui sono stati registrati valori elevati di concentrazione di Cadmio nei talli lichenici, la cui localizzazione è mostrata in Fig. 43, sono le seguenti:

N.	Stazione	Conc. Cd	Val.	Descrizione
34	Ud57	2,26	5	Presenza di una discarica dismessa da molti anni.
4	Ud6	1,95	5	Torviscosa. Zona industriale a N-E della quale la vegetazione lichenica è scarsissima.
64	Pn7	1,79	5	Meduno. Campionamento eseguito in un campo vicino al cimitero
26	Ud31	1,71	5	San Giorgio di Nogaro, località Porto Nogaro. Presenza di una industria petrolifera in cui si sospetta una contaminazione da idrocarburi.
66	Pn20	1,58	5	Cavasso Nuovo. Presenza di materiale inerte sparso.
33	Ud56	1,25	5	Campionamento eseguito 250 mt ad ovest di Pozzuolo del Friuli.
10	Ud13	1,2	5	Boscat, Castions di Strada. Laghetto di risorgiva utilizzata fino a 8 anni fa come discarica di inerti, ora risanata ma che tuttora presenta immondizia di vario genere soprattutto sommersa.
20	Ud25	1,2	5	S. Vito al Torre, località Prass. Presenza di una piccola discarica.
30	Ud35	1,14	5	Torviscosa. Presunta contaminazione da Mercurio.
114	Go3	1,03	5	Romans d'Isonzo. Serie di ex cave collegate tra loro in prossimità della zona industriale.
70	Pn27	1	5	Spilimbergo, località Guado di Tauriano. Presenza di rifiuti sulla sponda del torrente Meduna.
152	Go210	0,99	4	Grado. Campionamento eseguito lungo la strada principale ad Est di Grado

72	Pn30	0,91	4	Montereale Valcellina, località Bivio Maniana.
134	Go28	0,9	4	Monfalcone, in prossimità della centrale termoelettrica dell'Enel.
135	Go29	0,88	4	Villesse, Zona industriale. Presenza di una discarica parzialmente ritombata abusivamente.
121	Go13	0,87	4	Cormons, località Angoris. Presenza di una discarica abusiva colmata da rifiuti.
122	Go14	0,85	4	Cormons, località Angoris. Discarica di I categoria, mal gestita e non realizzata secondo buoni canoni di sicurezza.
25	Ud30	0,84	4	San Giorgio di Nogaro, Porto Nogaro. Presenza di una acciaieria.
71	Pn28	0,84	4	Spilimbergo. Smaltimento di rifiuti esteso per 400 m lungo il greto del Tagliamento.
110	Pn119	0,82	4	Cordenons. Presenza di una discarica di inerti.
60	Pn2	0,81	4	Prata di Pordenone. Presenza di un mobilificio con interrimento di bidoni entro il perimetro.
130	Go24	0,81	4	Ronchi dei Legionari. Presenza di rifiuti sparsi lungo il margine della strada comunale.
93	Pn102	0,78	4	Arzene, lungo la strada Arzene-Casarsa.
111	Pn120	0,78	4	Campionamento eseguito lungo la strada Cordenons - Fiume Veneto.
96	Pn105	0,77	4	San Vito, presso l'area industriale.
133	Go27	0,76	4	Ronchi dei Legionari, località Saleschiano. Presenza di una discarica comunale.
69	Pn25	0,74	4	Vivaro, località Tesis. Presenza di rifiuti sparsi lungo il greto del torrente Meduna.
155	Ts6	0,74	4	Aquilinia, in prossimità dell'area di deposito GPL ormai chiusa da anni.
74	Pn34	0,72	4	Fontanafredda, in un'area coltivata.
120	Go12	0,72	4	Cormons. Presenza di una discarica di seconda categoria tipo A parzialmente ritombata.
57	F5	0,68	4	Firmano (Ud). Presenza di sette discariche in prossimità dell'area urbana.
151	Go209	0,67	4	Campionamento eseguito ad Est di Grado.
65	Pn8	0,64	4	S. Giorgio della Richinvelda, località Rauscedo-Domanins. Presunto inquinamento da Cromo esavalente.
116	Go5	0,64	4	Mariano del Friuli, località Longorucis. Presenza di una discarica di prima categoria.
19	Ud24	0,63	4	S. Vito al Torre, località Crauglio, presso un'area agricola.
46	Ud310	0,63	4	Campionamento eseguito presso Codroipo.
1	Ud2	0,62	4	Pradamano, località Laipacco. Discarica di prima categoria in cui sono avvenuti probabilmente smaltimenti abusivi.
2	Ud3	0,62	4	Buttrio, località Madonna di Lussaria. Presenza di un'area posta sotto sequestro giudiziario in cui si presume inquinamento da vernici e solventi.
28	Ud33	0,60	4	San Giorgio di Nogaro, località Idrovora Planais. Campionamento eseguito presso l'area industriale.

<b>18</b>	<b>Ud23</b>	0,58	4	Santa Maria la Longa, Santo Stefano Udinese, in un'area viticola.
<b>27</b>	<b>Ud32</b>	0,55	4	San Giorgio di Nogaro, località Porto Nogaro, presso un'industria siderurgica dell'area industriale in cui si presume inquinamento da Cromo, solventi e morchie di verniciatura.
<b>115</b>	<b>Go4</b>	0,55	4	Romans d'Isonzo. Presenza di una discarica dismessa da 5 anni, priva di impermeabilizzazione ed utilizzata abusivamente. Presunta contaminazione da fanghi galvanici contenenti Cromo esavalente e cianuri.
<b>32</b>	<b>Ud55</b>	0,54	4	Pozzuolo del Friuli, Zugliano. Presenza di ex conterie in prossimità dell'area urbana.
<b>145</b>	<b>Go86</b>	0,54	4	Solcano. Zona agricola con presenza di fabbriche. In prossimità si trova una discarica.
<b>15</b>	<b>Ud20</b>	0,53	4	Bicinicco, Vieris. Presenza di una piccola discarica di inerti in prossimità di campi coltivati.
<b>94</b>	<b>Pn103</b>	0,53	4	Marzinis, Villanova, in un'area coltivata.
<b>97</b>	<b>Pn106</b>	0,52	4	San Giovanni, in una zona verde dell'area urbana.
<b>98</b>	<b>Pn107</b>	0,5	4	Casarsa, presso una strada trafficata.

Nelle prime otto stazioni sono stati registrati i più alti valori di concentrazione mai riscontrati in Italia, ed anche le altre stazioni riportate in tabella presentano valori così elevati (superiori al massimo, riscontrato presso l'inceneritore di Macerata) da far presumere fenomeni di contaminazione da Cadmio di notevole entità. Il riporto cartografico di Fig. 44 pone in evidenza la grave situazione riscontrata nell'area di studio, dove si distinguono bene i patterns diffusionali del Cadmio presso le stazioni in cui sono state registrate le concentrazioni più elevate. In generale le zone più contaminate sono la parte centro-settentrionale della Provincia di Pordenone, quella centrale e meridionale della Provincia di Udine (con un pattern molto simile a quello riscontrato per il Mercurio), ed infine la fascia centrale della Provincia di Gorizia. Il Cadmio, oltre ad essere un metallo molto tossico, presenta un'elevato tasso di diffusione che dipende anche dall'entità delle precipitazioni, che ne favoriscono il trasporto a lunga distanza. Nell'area di studio è stata riscontrata una contaminazione elevata e diffusa anche in zone agricole: una delle fonti principali di Cadmio in queste aree potrebbe essere dovuta all'abuso di fertilizzanti fosfatici e pesticidi.

### **Rame**

Presente in abbondanza sulla crosta terrestre, può essere tossico per le piante anche a concentrazioni non elevate, mentre risulta scarsamente tossico per gli animali e quindi anche per l'uomo (è un micronutriente essenziale: sono necessari circa 200 mg/giorno: Floccia et al. 1985). Si impiega per produrre vari tipi di leghe, pitture, lastre fotografiche e certi additivi alimentari usati nell'allevamento dei maiali, nell'industria del ferro e dell'acciaio e nella produzione di pesticidi. Fonti secondarie risultano essere la combustione del carbone, del petrolio e l'incenerimento di rifiuti urbani.

Nei vegetali le normali concentrazioni variano da 4 a 20 ppm (Floccia et al. 1985),

e questa quantità risulta indispensabile per la sintesi della clorofilla (un suo deficit provoca clorosi); al di sopra di questi valori il rame diventa tossico per la pianta.

Il valore di background per il Rame riscontrato nei talli di *Xanthoria parietina* in Italia è di 4,03 ppm. Nell'area di studio il valore medio è di 12,02 ppm, il minimo di 2,20 ppm, la metà di quello di background, ed il massimo è di 95,3 ppm, un valore che si avvicina alla media di quelli riscontrati in altre parti d'Italia. Le stazioni in cui sono stati registrati valori elevati di Rame, la cui distribuzione è mostrata in Fig. 45, sono le seguenti:

Stazione	Conc. Cu	Val.	Descrizione
<b>Ud15</b>	95,3	5	Pozzuolo del Friuli, località Carnacco. Area industriale in cui il campionamento è stato eseguito presso una industria siderurgica ex fonderia e di un deposito di rottami da forno.
<b>Pn8</b>	36,4	3	S. Giorgio della Richinvelda, Rauscedo-Domanins. Campionamento eseguito tra campi coltivati.
<b>Pn1</b>	30,1	3	Fontanafredda, Forcate-Ceolini. Presenza di una discarica di seconda categoria tipo B in prossimità della zona industriale.
<b>Ud11</b>	29,4	3	Gonars. Presenza di due discariche accorpate circondate da campi.
<b>Ud10</b>	26,6	3	Gonars, località Ontagnano. Presenza di un avvallamento utilizzato come deposito di rottami.
<b>Go24</b>	25,5	3	Ronchi dei Legionari. Presenza di rifiuti lungo il margine stradale.

Tranne per la stazione Ud15, si tratta di valori che rientrano, come nel caso dello Zinco, nel range delle distribuzioni normali del Rame già riscontrate in altre parti d'Italia, per cui si può affermare che la situazione riscontrata nell'area di studio è generalmente buona. Le stazioni riportate in tabella, seppur non presentino valori particolarmente elevati se paragonati a quelli ottenuti in altre parti d'Italia, si discountano però notevolmente dal valore minimo, facendo supporre contaminazioni di una certa entità.

Il riporto cartografico di Fig. 46 evidenzia una situazione omogenea, con valori elevati distribuiti in modo puntiforme. Il Rame viene utilizzato nella produzione dei pesticidi, ed infatti nell'area di studio le zone maggiormente interessate dalle deposizioni del Rame sono aree intensamente coltivate. Il suo elevato tasso di diffusione spiega i fenomeni diffusionali riscontrati nella Provincia di Udine e Gorizia.

## SINTESI GENERALE

Per fornire una sintetica valutazione della situazione generale riscontrata nell'area di studio, sono state costruite due diverse tabelle di valutazione riferite rispettivamente a:

- 1) contaminazione complessiva da metalli (Tab. 7: Pordenone, Tab. 8: Udine, Tab. 9: Gorizia e Trieste)
- 2) tossicità potenziale dei metalli (Tab. 10: Pordenone, Tab.11: Udine, Tab. 12: Gorizia e Trieste).

La prima colonna di ogni tabella elenca le stazioni, le successive riportano una

valutazione del grado di contaminazione o di tossicità per ogni metallo. La penultima colonna riporta la somma delle valutazioni per ogni stazione e l'ultima riporta l'indice di contaminazione complessiva, ottenuto normalizzando i dati su una scala da 1 a 10.

Per la valutazione della contaminazione complessiva (Tabb. 7-9) è stato utilizzato un indice comprendente sei classi per ogni metallo. La scala ordinale è stata costruita secondo i seguenti criteri:

1) il valore "0" corrisponde ad una contaminazione molto bassa (dal valore minimo nell'area di studio al valore di background),

2) Il valore 5" - eccezionalmente elevato - corrisponde a valori uguali o superiori alla media dei valori massimi sinora riscontrati in Italia.

3) I valori intermedi sono stati ottenuti dividendo in quattro classi uguali, per ciascun metallo, i valori compresi tra 1 e 4:

- 1 contaminazione bassa,
- 2 contaminazione media,
- 3 contaminazione forte,
- 4 contaminazione molto forte.

La tossicità potenziale di ogni stazione (Tabb. 10-12), è stata stimata attraverso il prodotto dell'indice di contaminazione di ogni metallo per un indice di tossicità.

L'indice di tossicità comprende valori tra "0" e "2" a seconda della tossicità del metallo:

- Tossicità 0: attribuita a Fe, Al e Mn, metalli scarsamente tossici, anche ad elevate concentrazioni. In pratica, questi metalli non vengono considerati nel calcolo della tossicità potenziale delle stazioni.

- Tossicità 1: attribuita a Ba, Cu, Ni, Se, Te e Zn, metalli tossici solo a concentrazioni elevate. Il loro peso nel calcolo della tossicità potenziale delle singole stazioni varia da "0" a "5", a seconda dell'indice di contaminazione.

- Tossicità 2: attribuita ad As, Be, Cd, Cr, Hg, Pb e V, metalli tossici anche a concentrazioni relativamente basse. Il loro contributo al calcolo della tossicità potenziale di una data stazione varia quindi da "0" a "10", a seconda dell'indice di contaminazione.

La valutazione della tossicità potenziale effettuata in questo modo va intesa soltanto come un aiuto pratico per permettere agli addetti di valutare il rischio-salute potenziale di ciascuna stazione: è ovvio che la tossicità per l'uomo non dipende dalle concentrazioni nei licheni, ma dall'apporto effettivamente inalato o ingerito, e dalla forma chimica dei metalli, fenomeni questi che vanno al di là dei limiti del presente studio.

Le tabelle della contaminazione complessiva (Tabb. 7-9) e della tossicità potenziale (Tabb. 10-12), corredate da sintetici commenti, forniscono una informazioni di facile interpretazione a livello globale. Esse sono state suddivise a livello provinciale, facilitando eventuali interventi di controllo richiesti dalle singole Provincie. Gli indici di contaminazione complessiva e di tossicità potenziale sono stati soggetti a riporto cartografico: La Fig. 47 mostra la contaminazione complessiva da metalli in ambito

regionale, la Fig. 49 la distribuzione dei valori di tossicità potenziale, e la Fig. 48 la localizzazione delle stazioni con maggiori indici di tossicità potenziale.

### Tossicità potenziale a livello della Regione Friuli-Venezia Giulia

La tabella seguente elenca le stazioni in cui il livello di tossicità potenziale dei metalli è superiore a "6" (valore massimo), riportandone una breve descrizione, la loro distribuzione geografica è mostrata in Fig. 48:

Stazione	Val.	Descrizione
UD54	10,0	Pozzuolo del Friuli, località Cargnacco. Presenza di una industria siderurgica, ex fonderia, e di un deposito di rottami.
UD10	9,3	Gonars, località Ontagnano. Avvallamento colmato ed adibito a deposito di rottami.
GO2	9,3	Romans d'Isonzo. Presenza di una ex cava di argilla colmata da rifiuti. Vegetazione lichenica scarsa.
UD60	8,3	Bertiolo. Discarica comunale per inerti attualmente in uso
UD8	7,8	Vieris, comune di Castions di Strada. Presenza di una ex cava di ghiaia in via di riempimento con terra ed immondizie.
UD9	7,8	Ontagnano, comune di Gonars. Presenza di due cave adibite a discariche abusive.
UD57	7,8	Pozzuolo del Friuli. Presenza di una discarica dismessa da molti anni.
UD18	7,1	Mortegliano, località Masarottis, zona agricola.
GO28	7,1	Monfalcone, in prossimità della centrale termoelettrica dell'Enel.
UD31	6,9	San Giorgio di Nogaro, località Porto Nogaro. Presenza di una industria petrolifera in cui si sospetta una contaminazione da idrocarburi.
GO210	6,8	Grado, presso una strada principale ad est di Grado
UD309	6,4	San Martino, zona agricola.
UD23	6,3	Santa Maria la Longa, Santo Stefano Udinese, area viticola.
UD26	6,3	Tavagnacco, località Brisons. Presenza di una discarica dismessa da 10 anni
UD30	6,3	San Giorgio di Nogaro, località Porto Nogaro, presso un' acciaieria nell'area industriale.
UD307	6,3	Ariis, presso una strada scarsamente trafficata.
UD310	6,3	Dintorni di Codroipo.
PN1	6,3	Fontanafredda. Presenza di una discarica di seconda categoria tipo B presso l'area industriale.
UD15	6,1	Mortegliano. Presenza di una discarica con impianto di captazione di biogas; forte odore di gas nell'area circostante.
UD24	6,1	S. Vito al Torre, località Crauglio, area agricola.
UD33	6,1	San Giorgio di Nogaro, località Idrovora Planais, presso l'area industriale.
UD302	6,1	Aquileia, strada secondaria scarsamente trafficata.
PN102	6,1	Arzene, strada Arzene-Casarsa.
GO1	6,1	Romans d'Isonzo, località Casa Rossa. Presenza di una cava dotata di un impianto di lavorazione ed una ex cava riempita essenzialmente da terra. Vegetazione lichenica epifita molto scarsa.
TS6	6,1	Aquilinia, presso l'area di deposito GPL chiusa da anni.



### **Provincia di Pordenone**

La Provincia di Pordenone non presenta situazioni particolarmente gravi, come evidenziato dalla Tab. 10, in cui solo due stazioni (PN 1 e PN 102) mostrano un livello di tossicità piuttosto elevato. Si evidenziano contaminazioni piuttosto consistenti da **Cd, Cr, Cu, Hg, Mn Ni e Se**, ma limitate alla parte centro-orientale della Provincia (non sono da escludere fenomeni diffusionali dalla Provincia di Udine). Fenomeni di inquinamento puntiforme interessano singole stazioni spazialmente non contigue. In generale, questa Provincia presenta i minori livelli di contaminazione a livello regionale, come evidenziato dalla carta della contaminazione complessiva (Fig. 47). Nella stazione Pn8 è stato confermato il perdurare dell'inquinamento da **Cr**, già ipotizzato da precedenti indagini (dati Regione Friuli-Venezia Giulia).

### **Provincia di Udine**

Come evidenziato dalla Tab. 8 (contaminazione complessiva), dalla Tab. 11 (tossicità potenziale), e dai relativi riporti cartografici (Figg. 47 e 49), la Provincia di Udine presenta la situazione più grave di tutta l'area di studio, con ben 18 stazioni con tossicità potenziale superiore a "6", e con concentrazioni particolarmente elevate di **Cd e Cr**, il che suggerisce la necessità di un monitoraggio più intenso e continuo. La zona più contaminata è la parte centrale della Provincia, che evidenzia chiari patterns di deposizione per tutti i metalli, e soprattutto per **Cd, Cr, Hg, Mn, Ni, e V**. La carta della tossicità potenziale (Fig. 49) differisce poco dalla carta della contaminazione complessiva (Fig. 49), evidenziando comunque un maggiore rischio-salute nella fascia sud-orientale della Provincia (S. Giorgio di Nogaro e Torviscosa), dovuto a metalli come **Cr, Cd, Hg e Ni**. E' stato inoltre confermato il perdurare di inquinamento da **Cr** presso le stazione Ud32 e di **Hg** nella stazione Ud6, ipotizzato precedentemente da altri studi (dati Regione Friuli-Venezia Giulia).

### **Province di Gorizia e Trieste.**

Come riportato nella Tab. 12, cinque stazioni presentano indici di tossicità potenziale superiori alla classe 6. La carta della contaminazione complessiva (Fig. 47) mostra evidenti patterns nella porzione centro-occidentale della Provincia di Gorizia per metalli tossici come **As, Ba, Be, Cr, Mn, Ni e V**. Nel Monfalconese sono stati registrati valori elevati soprattutto per **Ba, Cd, e Se**. La carta della tossicità potenziale (Fig. 49) evidenzia fenomeni diffusionali significativi anche nel Gradese, dovuti principalmente a **Cd e Hg**, le cui fonti principali potrebbero essere le vicine aree industriali nella parte sud-orientale della Provincia di Udine. Nella stazione Go17 è stato confermato il perdurare dell'inquinamento da **Cr**.

## BIBLIOGRAFIA

- ADRIANO D.C., 1986. *Trace elements in the Terrestrial Environment*. New York, 533 pp.
- ANDERSEN A., HOVMAND M.F. & I. JOHNSEN, 1978. *Atmospheric heavy metal deposition in the Copenhagen area*. Environ. Pollut., 17: 133-151.
- BACCI E., CALAMARI D., GAGGI C., FANELLI R., FOCARDI S. & M. MOROSINI, 1986. *Chlorinated hydrocarbons in lichen and moss samples from the Antarctic peninsula*. Chemosphere, 15: 747-754.
- BADIN G. & P.L. NIMIS 1996 - *Biodiversity of epiphytic lichens and air quality in the province of Gorizia (NE Italy)*. - Studia Geobotanica, 15: 73-89.
- BARGAGLI R., 1989. *Assesment of metal air pollution by epiphytic lichens: the incidence of crustal materials and of the possible uptake from substrate barks*. Studia Geobot. 8.
- BARGAGLI R., IOSCO F.P., LEONZIO C., 1985. *Monitoraggio di elementi in tracce mediante licheni epifitti*. Inquinamento, 2: 33-37.
- BARGAGLI R., NIMIS P. L. & F. MONACI 1997. *Lichen biomonitoring of trace element deposition in urban, industrial and reference areas of Italy*. J. Trace Elements Med. Biol., 11: 173-175.
- BOWEN H.J.M., 1970. *Determination of sulphate ion by replacement of iodate in iodine-131 labelled barium iodate*. Analyst, London, 95: 665-667.
- BROWN D.H. & BATES J.W., 1990. *Bryophytes and nutrient cycling*, Bot. Journ. Linn. Soc. 104: 129-147.
- BROWN D.H. & R. P. BECKETT, 1985. *The role of the cell wall in the intracellular uptake of cations by lichens*. In: Brown D.H. (ed.). *Lichen physiology and cell biology*. Plenum Press. pp. 247-258.
- BROWN D.H., 1976. *Mineral uptake by lichens*, in: Brown D. H: et al. (eds.): *Lichenology: Progress and Problems*, pp 419-39, Academic Press, London.
- CAGLIOTI L., 1979. *I due volti della chimica. Benefici e rischi*. EST Mondadori. Milano.
- CAMPAGNOLO C., 1993. *Monitoraggio dell'inquinamento atmosferico nella Provincia di Trieste tramite bioindicatori*. Tesi di laurea, Università degli Studi di Trieste, pp. 116.
- CANIGLIA G., GIULINI P., SPAMPANI M., 1978. *Inquinamento atmosferico e licheni. Saggio di distribuzione nella Valle del Boite e a Cortina D'Ampezzo*. Atti IV Conv. Ecol. Prealpi Or.: 279-293.
- CASTELLO M., 1989. *Biomonitoraggio dell'inquinamento atmosferico tramite licheni nella città di La Spezia e Macerata*. Tesi di laurea, Università degli Studi di Trieste pp. 104.
- CASTELLO M., NIMIS P.L, CEBULEC E., MOSCA R., 1995. *Air quality assessment by lichens as bioindicators of SO<sub>2</sub> and bioaccumulators of heavy metals in the province of Trieste (NE Italy)*. Agr. Med. Special Volume, 233-243 (1995).
- CASTELLO M., NIMIS P.L., ALLETEO D. & M.G. BELLIO 1993 - *Biomonitoring of SO<sub>2</sub> and metal pollution with lichens and barks in Savona (N Italy)*. - **Boll. Soc. Adr. Sc.**, 75:, 1: 61-83.

- CISLAGHI C. & P.L. NIMIS 1997 - *Lichens, air pollution and lung cancer*. - Nature, 387, 6632: 463-464.
- CISLAGHI C., BRAGA M. & NIMIS P.L. 1996 - *Methodological aspects of an ecological study on the association between two biological indicators*. - **Statist. Appl.**, 8, 1: 213-226.
- DALL'AGLIO M., 1988. *Mercurio e piombo: circolazione, destino ed effetti sulla salute*. Le Scienze Quaderni, 40: 75-80.
- DE WIT T, 1976. *Epiphytic lichens and air pollution in the Netherlands*. Bibl. Lichenol., 5, 227 pp.
- DERUELLE S. & P.J.X. PETIT, 1983. *Preliminary studies on the net photosynthesis and respiration responses of some lichens to automobile pollution*. Cryptogamie, Bryol., Lichénol.: 269-277.
- DERUELLE S. & R. LALLEMANT, 1983. *Les lichens témoins de la pollution*. Thèmes Vuibert Université Biologie, Paris. 108 pp.
- DERUELLE S., 1983. *Ecologie des lichens du bassin Parisien. Impact de la pollution atmosphérique et relation avec les facteurs climatiques*. Univ. P. M. Curie. These de Doct. 2 voll.
- FARKAS E., LOKOS L. & K. VERSEGHY., 1985. *Lichens as indicators of air pollution in the Budapest agglomeration*. 1. *Air pollution map based on floristic data and heavy metal concentration measures*. Acta. Bot. Hung., 31: 45-68.
- FARRAR J. F., 1973. *Lichen physiology: progress and pitfalls*. In Ferry B. W., Baddley M.S. & D.L. Hawksworth (eds.): *The Lichens*. Academic Press. pp 238-282.
- FLOCCIA M., GISOTTI G. & M. SANNA, 1985. *Dizionario dell'inquinamento: cause, effetti, rimedi e normativa*. Ediz. NIS: 206-210.
- GAILEY F.A.Y. & O.L. LLOYD, 1986. *Methodological investigation into low technology monitoring atmospheric metal pollution*, Environ. Pollut. 12: Part 1/2/3 41-92.
- GAILEY F.A.Y., SMITH G.H., RINTOUL L.J. & O.L. LLOYD, 1985. *Metal deposition patterns in Central Scotland, as determined by lichen transplants*. Environ. Monit. Assess., 5: 291-301.
- GARTY J., FUCHS C., ZISAPEL N. & M. GALUN, 1977. *Heavy metals in the lichen Caloplaca aurantia from urban, suburban, and rural regions in Israel (a comparative study)*. Water, Air, Soil Pollut., 8: 171-184.
- GARTY J., GALUN M., KEDDEL M., 1979. *Location of heavy metals and other elements accumulated in the lichen thallus*. New Phytol., 82: 159-168.
- GARTY J., HAGEMEYER J., 1988. *Heavy metals in the lichen Ramalina duriaei transplanted at biomonitoring stations in the region of a coal-fired power plant in Israel after 3 years of operation*. Water, Air, Soil Pollut., 38: 311-323.
- GARTY J., M. GALUN & N. ZISAPEL, 1985. *Heavy metals in the lichen Caloplaca aurantia from urban, suburban and rural region in Israel (A comparative study)*. Symbiosis, 5, vol. 1.
- GASPARO D., 1989. *I Licheni come bioaccumulatori di metalli nei dintorni di Trieste e nell'Alto Vicentino*. Tesi di laurea, Università di Trieste, 131 pp.
- GASPARO D., CASTELLO M., BARGAGLI R., 1989. *Biomonitoraggio dell'inquinamento tramite licheni. Studio presso un inceneritore (Macerata)*. Studia

- Geobotanica, 9: 153-233.
- GILBERT O.L., 1965. *Lichens as indicators of air pollution in the Thyne Valley*, In: Goodmann et al. (eds.): *Ecology and the Industrial Society*. pp. 35-47. Oxford Blackwell.
- GILBERT O.L., 1971. *The effect of airborne fluorides on lichens*. Lichenologist, 5: 26-32.
- GILBERT O.L., 1986. *Field evidence for an acid rain effect on lichens*. Environ. Pollut., 40: 227-231.
- GIOVANI C., NIMIS P.L., BOLOGNINI G., PADOVANI R. & A. USCO 1994 - *Bryophytes as indicators of radiocaesium deposition in northeastern Italy*. - **Sci. Tot. Envir.**, 157: 35-43.
- GOODMAN G.T. & T.M. ROBERTS. *Plants and soils as indicators of metal in the air*. Nature, 231: 287-292.
- GOYAL R., SEAWARD M.R.D., 1981. *Lichen ecology of the Scunthorpe heathlands. II. Industrial metal fallout pattern from lichen and soil assays*. Lichenologist, 13: 289-300.
- HALLINGBACH T., 1986. *The decline of three species of Lobaria in Sweden*. Svensk Bot. Tidskr., 80: 373-381.
- HAWKSWORTH D.L. & L. ROSE, 1970. *Qualitative scaling for estimating sulphur dioxide air pollution in England and Wales using epiphytic lichens*. Nature, 227. 145-148.
- JAMES P.W., 1973. *The effect of air pollutants other than hydrogen fluoride and sulphur dioxide on lichens*. In Ferry B.W. et. al. (eds): *The Lichens*. Academic Press.
- LALLEMANT R. & C. VAN HALUWYN, 1981. *Effets des hydrocarbures sur les peuplements lichéniques marins et phénomènes de recolonization*. In: Amoco Cadiz: *Conséquences d'une pollution accidentelle per les hydrocarbures*. C.N.E.X.O., Paris: pp. 405-413.
- LAWREY J.D. & M.E. HALE, 1979. *Lichen growth responses to stress induced by automobile exhaust pollution*. Science, 204: 423-424.
- LE BLANC F. & D.N. RAO, 1975. *Effects of air pollutants on lichens and bryophytes*. In Mudd J.B. & T.T. Kozlowski (eds): *Responses of plants to air pollution*. Academic Press. New York: 231-272.
- LE BLANC F., DE SLOOVER J., 1972. *Effet de l'industrialisation et de l'urbanisation sur la vegetation epiphyte de Montreal*. Sarracenia, 15: 1-41.
- LEE D.H., 1972. *Metallic contaminants and human health*. Academic Press. New York.
- LEE J.A., 1972. *Lead pollution from a factory manufacturing anti-Knock compounds*. Nature, 238: 156-165.
- LITTLE P., 1979. *Particle capture by natural surfaces*. Agric. Aviat. 20: 129-144.
- LUONAMA K.J., 1956. *Trace elements in plants growing wild in different rocks in Finland*. Ann. Bot. Fenn., 2.
- MACKENZIE D, 1986. *The rad-dosed reindeer*. New Scientist, 1539: 37-40.
- MANNING W.J. & W.A. FEDER, 1980. *Biomonitoring air pollutants with plants*. Applied Science Publishers LTD, London.
- MITCHELL R.L., 1960. *Contamination problems in soil and plant analysis*. J:Sci.Food.Agric. 10: 553-560.
- NASH T.H. & L. SIGAL, 1979. *Gross photosyntetic response of lichens to short term*

- ozone fumigation*. Bryologist, 82: 280-285.
- NASH T.H. & L. SIGAL, 1980. *Sensitivity of lichens to air pollution an emphasis on oxidant pollutants*. In: Miller P.R. (tech. coord.): *Proceeding of the symposium on effects of air pollutants on mediterranean and temperate forest ecosystems*. June 22-27, 1980. Riverside, California, pp 117-124.
- NASH T.H., 1971. *Lichen sensitivity to hydrogen fluoride*. Bull. Torrey Bot. Club, 99: 103-106.
- NASH T.H., 1972. *Simplification of the Blue Mountain lichen communities near a zinc factory*. Bryologist, 75: 315-324.
- NASH T.H., 1975. *Influence of effluents from a zinc factory on lichens*. Ecol. Monogr., 45: 183-198.
- NIEBORER E., AHMED H.M., PUCKETT K.J. & D.H.S. RICHARDSON, 1972. *Heavy metal content of lichen in relation to distance from a nickel smelter in Sudbury. Ontario*. Lichenologist, 5: 292-304.
- NIEBORER E., RICHARDSON D.H.S. & F.D. TOMASSINI, 1978. *Mineral uptake and release by lichens: an overview*. Bryologist, 81: 226-246.
- NIEBORER E., RICHARDSON D.H.S., 1981. *Lichens as monitors of atmospheric deposition*. In Eisenreich S.J. (ed). *Atmospheric pollutants in natural waters*. Michigan Ann. Arbor, pp. 339-388.
- NIMIS P.L. 1985 - *Urban lichen studies in Italy. I. The town of Trieste*. **Studia Geobot.**, 5: 49-74.
- NIMIS P.L. 1986 - *Urban lichen studies in Italy. II. The town of Udine*. **Gortania**, 7: 147-172.
- NIMIS P.L. 1990 - *Air Quality Indicators and Indices. The use of plants as bioindicators and biomonitors of air pollution*. In: A.G. Colombo & G. Premazzi (eds): Proc. Workshop on Indicators and Indices, JRC Ispra. EUR 13060 EN: 93-126..
- NIMIS P.L. 1991 - *Data Quality in Environmental Sciences and the Biomonitoring of Air Pollution*. - **Giorn. Bot. Ital.**, 125, 3: 126-135.
- NIMIS P.L. 1991 - *I licheni come bioindicatori dell' inquinamento atmosferico*. - **Quad. Lab. Immaginario Scient.**, 11: 5- 18.
- NIMIS P.L. 1993 (1989) - *Urban lichen Studies in Italy. III. The city of Rome*. - **Braun-Blanquetia**, 3, 2: 279-286.
- NIMIS P.L. 1993 - *The Lichens of Italy. An annotated catalogue*. - Mus. Reg. Sci. Nat. Torino. Monogr. 12. 897 pp.
- NIMIS P.L. 1994 - *Tecniche di biomonitoraggio dell'inquinamento atmosferico basate sull'utilizzo di licheni come bioindicatori e bioaccumulatori*. - **Biol. Ital.**, 24, 8: 27-31.
- NIMIS P.L. 1996 - *Radiocesium in plants of forest ecosystems*. - Studia Geobotanica, 15: 3-49.
- NIMIS P.L. 1996 - *Radiocesium uptake and cycling by cryptogams in natural ecosystems*. - In: GIOVANI C. & R. PADOVANI (eds.): Atti 3-9 ANPA, Conv. 10 Anni da Chernobyl, Roma, pp. 101-114.
- NIMIS P.L., 1997. *Monitoraggio della qualità dell'aria nel Comprensorio di Montalto di Castro attraverso l'uso di licheni come bioaccumulatori e bioindicatori*. Relazione finale. E.N.E.L. Università degli studi di Trieste, Dipartimento di Biologia, 1997.

- NIMIS P.L. & E. CEBULEZ 1989 - *I macromiceti quali indicatori di contaminazione da cesio radioattivo nel Friuli Venezia Giulia*. - **Inform. Bot. Ital.**, 21, 1-3: 181-188.
- NIMIS P.L. & L. LOSI 1984 - *Lichens as phytoclimatical indicators in the Trieste Karst*. **Gortania**, 5: 63-80.
- NIMIS P.L. & M. TRETACH 1987 - *I licheni nell' area urbana di Roma*. In: M. Bonnes (ed.): *Urban Ecology applied to the city of Rome*. UNESCO/MAB Pr. 11, Pr. Rep. 3. Rome, pp. 161-167.
- NIMIS P.L., A. & G. LAZZARIN, D. GASPARO 1991 - *Lichens as bioindicators of SO<sub>2</sub> pollution in the Veneto Region (NE Italy)*. - **Studia Geobotanica**, 11: 3-76.
- NIMIS P.L., BARGAGLI R., BENEDET A., CASTELLO M., CICCARELLI A., GASPARO D., LAUSI D., LAZZARIN G., OLIVIERI S. & M. TRETACH 1992 - *I licheni come bioindicatori di inquinamento atmosferico nell' area di Schio-Thiene-Breganze (Vicenza)*. - **Atti Mus. Civ. St. Nat. Verona**, 16: 1-154.
- NIMIS P.L., CASTELLO M. & M. PEROTTI 1993. *Lichens as bioindicators of heavy metal pollution: a case study at La Spezia (N Italy)*. In: B. Markert (ed.): *Plants as Biomonitors* - VCH Publishers - pp. 265-284.
- NIMIS P.L., CASTELLO M. & M. PEROTTI 1990 - *Lichens as biomonitors of sulphur dioxide pollution in La Spezia (Northern Italy)*. - **Lichenologist**, 22, 3: 333-344.
- NIMIS P.L., GASPARO D., GIOVANI C. & R. PADOVANI 1990 - *Radiocontamination maps of macrofungi in north eastern Italy (Friuli Venezia Giulia) following the Chernobyl accident*. - **Gortania**, 11: 119-126.
- NIMIS P.L., GIOVANI C. & R. PADOVANI 1986 - *La Contaminazione da Cesio 134 e Cesio 137 nei macromiceti del Friuli-Venezia Giulia nel 1986*. **Studia Geobotanica**, 6: 3-121.
- NIMIS P.L., GIOVANI C. & R. PADOVANI 1988 - *On the ways of expressing radiocesium contamination in plants for radioecological research*. **Studia Geobot.**, 8: 3-12.
- NIMIS P.L., LAZZARIN A. & G & D. GASPARO 1996 - *Biomonitoring of SO<sub>2</sub> and metal pollution with lichens in the Province of Treviso (NE Italy)*. - In: R. Azzoni et al. (ed.): *Dalla tossicologia alla ecotossicologia*, Pordenone, pp. 9-27.
- NIMIS P.L., TRETACH M., BELLI M. & U. SANSONE 1990 - *Individuazione di bioindicatori di radiocontaminazione*. - **Sicur. Prot.** Roma, 21: 71-76.
- NIMIS P.L., TRETACH M., BELLI M. & U. SANSONE 1990 - *The effect of microniches in a natural ecosystem on the radiocontamination of vascular plants*. - In: G. Desmet, P. Nassimbeni and M. Belli (eds.): *"Transfer of radionuclides in natural and semi-natural environments"*. pp.: 84-93. Elsevier. London and New York.
- NORDFORSK, 1971. *Use of lichens as air pollution indicators*. Scand. Res. Inf. Notes, 6, 12.
- NYLANDER W., 1886. *Les lichens du Jardin de Luxembourg*. Bull. Soc. Bot. Fr., 13: 364-372.
- OLMEZ I., CETIN GULOVALI M., GORDON G.E., 1985. *Trace elements contamination in lichens near a coal-fired power plant*. *Atm. Envir.*, 19: 1663-1669.
- PAGE A.L., GANJE T.J. & M.S. JOSHI, 1971. *Lead quantities in plants, soil and air near some major highways in Southern California*. *Hilgardia*, 41: 1-31.

- PEARSON L.C. & E. SKYE, 1965. *Air pollution effects pattern of photosynthesis in Parmelia sulcata, a corticolous lichen*. Science, 148: 1600-1602.
- PERKINS D.F. & R.O. MILLAR, 1987. *Effects of airborne fluoride emission near an aluminium work in Wales. Part I- corticolous lichens growing on broadleaved trees*. Environ. Pollut., 47: 63-78.
- PERKINS D.F., MILLAR R.O. & P.E. NEEP, 1980. *Accumulation of airborne fluoride by lichens in the vicinity of an aluminium reduction plant*. Environ. Pollut., 21: 155-168.
- PILEGAARD K., 1979. *Heavy metals in bulk precipitation and transplanted Hypogymnia physodes and Dicranoweisia cirrhata in the vicinity of a Danish steelwork*. Water, Air, Soil Pollution, 11: 77-91.
- PUCKETT K.J., NIEBOER E., GORZYNSKI M.J., RICHARDSON D.H.S., 1973. *The uptake of metal ions by lichens: a modified ion-exchange process*. New Phytol., 72: 329-342.
- PUCKETT K.J., 1988. *Bryophytes and lichens as monitors of metal deposition*. Bibl. Lichenol., 30: 231-267.
- RAO D.N. & F. LE BLANC, 1966. *Effects of sulphur dioxide on the lichen algae with special reference to chlorophyll*. Bryologist, 69: 69-75.
- RECCHIA F & F. POLIDORO, 1988. *Osservazioni sui licheni nelle vicinanze di un cementificio*. Arch. Bot. Biogeogr. Ital., 54 (I-II): 8-18.
- RICHARDSON D.H.S., 1988. *Understanding the pollution sensitivity of lichens*. Bot. J. Linn. Soc., 96: 31-34.
- SHOWMAN R.E., 1972. *Residual effects of sulphur dioxide on the net photosynthetic and respiratory rates of lichen thalli and cultured lichen symbionts*. Bryologist, 75: 335-341.
- SIGAL L.L. & O.C. TAYLOR, 1979. *Preliminary studies of the gross photosynthetic response of lichens to peroxyacetylnitrate fumigations*. Bryologist, 82: 564-575.
- SMITH F.B., CLARK M.J., 1986. *Radionuclide deposition from the Chernobyl cloud*. Nature, 322: 690-691.
- STOEPPLER M. & F.BACKHAUS, 1978. *Pretreatment studies with biological and environmental materials. I-Systems for pressured multi-sample decomposition*. Fresenius Z. Anal. Chem., 291: 116-120.
- TAKALA K., KAURANENP. & H. OLKKONEN, 1978. *Fluorine content of two lichen species in the vicinity of fertilizer factory*. Ann. Bot. Fenn., 15: 158-156.
- THOMAS W., RUHLING A. & H. SIMON, 1984. *Accumulation of airborne pollutants (PAH, chlorinated hydrocarbons, heavy metals) in various plant species and humus*. Environ. Pollut., 36:295-310.
- TUOMINEN Y & T. JAAKKOLA, 1973. *Adsorption and accumulation of elements*. In: Ahmadjan V. & M.H. Hale (eds) *The Lichens*. Academic Press: 185-223.
- TYLER G., 1990. *Bryophytes and heavy metals: a literature review*. Bot. Journ. Linn. Soc., 104: 231-253.
- WOHLBIER W.G.L. & A. LINDNER, 1959. *Der Gehalt der Rinden an Spurenelementen*. Z. Jagdwiss, 5-55.