



2 Dipartimento di SCIENZE DELLA VITA

3

4

5

Convenzione tra  
ARPA FVG

6

e

7

Dipartimento di Scienze della Vita, Università degli Studi di Trieste

9

10

11 **Confronto della capacità di accumulo di due**  
12 **specie di licheni epifiti per la verifica di**  
13 **eventuali scostamenti dai valori di naturalità**  
14 **riconducibili all'attività della centrale**  
15 **termoelettrica a2a di Monfalcone**

16

17

**Relazione tecnica**

18

<b>Campionamenti</b>	Dott. L. Fortuna; Sig. D. Da Re; Sig. M. Bologna (DSV) Dott. N. Skert; Dott. L. Del Zotto, Dott. R. Michellini (ARPA – FVG)
<b>Analisi elementari</b>	Dott.ssa Anna Lutman
<b>Elaborazioni</b>	Dott. Fulvio Stel; Dott. Alessandro Felluga; Dott. Lorenzo Fortuna, Dott. Fiore Capozzi; Dott. Guido Incerti; Prof. Mauro Tretiach
<b>Allestimento figure e tabelle</b>	Dott. Lorenzo Fortuna, Prof. Mauro Tretiach
<b>Testi</b>	Prof. Mauro Tretiach
<b>Responsabili scientifici</b>	Prof. Mauro Tretiach – DSV; email: tretiach@units.it Dott. Fulvio Daris – ARPA FVG; email: fulvio.daris@arpa.fvg.it
<b>Data ultima versione</b>	07/08/2014
<b>Contenuto</b>	Testo (30 pp.), 18 tabelle, 55 figure.
<b>Appendici (5)</b>	Appendice 1: 161 schede-stazione; Appendice 2: 6 figure aggiuntive, non commentate nel testo; Appendice 3: 6 tabelle aggiuntive, non commentate nel testo; Appendice 4: 16 figure relative a <i>Xanthoria</i> <i>parietina</i> ; Appendice 5: rapporto tecnico ARPA sulle analisi chimiche.

# Confronto della capacità di accumulo di due specie di licheni epifiti per la verifica di eventuali scostamenti dai valori di naturalità riconducibili all'attività della centrale termoelettrica a2a di Monfalcone

## RIASSUNTO

E' stato effettuato uno studio di bioaccumulo di elementi in traccia in due specie di licheni autoctoni, *Flavoparmelia caperata* e *Xanthoria parietina*, raccolti in 88 siti su 186 alberi distribuiti in 40 Unità di Campionamento Principale (UCP) di 2 km di lato in cui è stato suddiviso un territorio di 176 km<sup>2</sup> intorno alla città di Monfalcone (NE Italia). L'obiettivo era di valutare se alcuni scostamenti statisticamente significativi nel contenuto di alcuni elementi osservati in una indagine preliminare condotta nel luglio 2013 potessero essere ricondotti all'attività di una centrale termoelettrica di media potenza, attiva da molti anni in zona e attualmente gestita dalla società a2a.

Il materiale lichenico, raccolto dal 12 al 14 febbraio 2014, è stato analizzato dopo attenta pulizia e digestione totale dal Laboratorio Settore Unico di ARPA FVG, quantificando il contenuto di 17 elementi. Sono stati anche analizzati sette campioni di suolo, rappresentativi dei tre principali gruppi di suolo presenti nell'area di studio. I dati sono stati sottoposti a tecniche di analisi uni- e multivariata, applicando test non parametrici, al fine di verificare eventuali correlazioni, trend e differenze tra i valori di contaminazione delle due specie e tra gruppi di UCP variamente definite (per es. in base a modelli diffusionali che descrivono la ricaduta al suolo delle polveri emesse dalla centrale a2a e dagli impianti con potenza superiore a 116 kw/h; in base all'uso del suolo; in base alla tipologia di suolo).

E' stato verificato che tra le due specie i contenuti di soli quattro elementi su undici risultano correlati in maniera statisticamente significativa. Per questo motivo si è preferito non elaborare direttamente mappe di isoconcentrazione per l'intera area di studio, ma standardizzare i dati di ciascuna specie per il rispettivo valore massimo, eventualmente dopo standardizzazione tramite fattore di arricchimento per l'alluminio, calcolando quindi un valore medio per ogni singola UCP; è stata quindi usata la scala di naturalità-alterazione multi-specie per una mera contestualizzazione in ambito nazionale dei massimi assoluti di ciascun elemento e dei descrittori statistici di base. Inoltre si è ritenuto opportuno eliminare dal set di dati il Nichel, per evidenti difficoltà analitiche che non hanno permesso di avere percentuali di recupero soddisfacenti.

I risultati sono compatibili con le seguenti conclusioni: (i) rispetto all'indagine preliminare, si conferma la pronunciata ricaduta di polveri nell'UCP E6, e trova spiegazione l'inversione osservata tra una UCP di "controllo" (G4) e una UCP "potenzialmente inquinata" (G1) individuate in base al vecchio modello di ricaduta delle polveri al suolo, in quanto un nuovo modello diffusionale elaborato da ARPA FVG identifica G4 quale una delle UCP interessate dalla ricaduta al suolo delle polveri emesse dalla centrale a2a. (ii) sono stati osservati gradienti significativi lungo direttrici che passano attraverso la zona dove sono concentrate le principali realtà produttive dell'area di studio, in particolare lungo le UCP A6-G6; (iii) alcune UCP, situate immediatamente a NW (D6, E5, E6) e a NE

1 (F6, G5, G6) della centrale termoelettrica a2a, corrispondenti alle zone associate alla massima  
2 probabilità di ricaduta prevista dal modello su base annua, mostrano valori statisticamente più  
3 elevati per 12 elementi rispetto alle restanti UCP dell'area di studio. La difforme distribuzione di  
4 questi elementi nelle UCP situate a NW rispetto a quelle a NE lascia però ipotizzare che altre fonti  
5 emittenti interferiscano fortemente nel determinare i fenomeni osservati; si ipotizza in particolare  
6 che (iv) le UCP a SW possano essere interessate dalla ricaduta di polveri derivanti dalla lavorazione  
7 di acciai, leghe speciali, processi di saldatura e tagli termici, per la presenza di Bario, Berillio,  
8 Cobalto, Cromo, Ferro e Vanadio, mentre (v) le UCP di NE sembrerebbero più interessate dalla  
9 ricaduta di particolato ricco in Cadmio; (vi) per Arsenico, Rame, Manganese, Mercurio e Zinco,  
10 compresenti sia nelle UCP di NW che di NE, si può ipotizzare che la principale fonte emittente sia la  
11 centrale termoelettrica, in quanto non si conoscono sul territorio altre attività, definite in base alla  
12 tipologia produttiva, che possano rilasciare in quantità significative questi elementi, in particolare  
13 l'Arsenico. (vii) Uno scenario alternativo, che tiene conto del fatto che i massimi di concentrazione  
14 di più di una decina di metalli sono stati osservati nelle UCP D7 e G6 in ambienti agricoli o prossimo-  
15 naturali, deve ipotizzare che nel periodo precedente i campionamenti le condizioni meteo siano  
16 state molto diverse da quelle del 2005 usate per creare il modello stesso, rendendo di fatto poco  
17 sensato usarlo per identificare le UCP con ricadute al suolo più importanti. In questo caso, la  
18 centrale a2a risulterebbe una sorgente più importante di elementi per il territorio, con massimi di  
19 ricaduta a c. 4 km dal camino; si giustificherebbe in questo modo anche la stretta correlazione  
20 osservata tra Arsenico e Vanadio, che sono traccianti importanti della combustione di carbone;  
21 senza dubbio però in altre UCP (per es. E5 ed E6) la perturbazione deriva anche da altre attività  
22 industriali presenti in loco, ma con raggi di ricaduta più contenuti. Infine, è importante sottolineare  
23 che (viii) la contaminazione riscontrata nell'area di studio non è comunque molto elevata, in quanto  
24 i valori medi riscontrati sono generalmente prossimi ai valori di background nazionale, mentre i  
25 massimi attribuibili a classi di alterazione ambientale da media ad alta sono quelli di Alluminio,  
26 Arsenico, Rame e Ferro, interessando quattro UCP (B5, D7, E6, G6).

27 Pure con i limiti legati all'impossibilità di condurre l'indagine con un'unica specie, la disponibilità  
28 non ottimale di materiale in molte UCP e le atipiche condizioni meteorologiche nel periodo  
29 immediatamente precedente i prelievi in campo, il presente studio ha permesso nel complesso di  
30 evidenziare alcuni trend distributivi delle polveri aerodiffuse, che costituiscono una base conoscitiva  
31 propedeutica per il prosieguo delle indagini, che potrebbero verificare le ipotesi qui avanzate sulla  
32 base dei dati disponibili.

## 1 INTRODUZIONE

2

3 Questo documento illustra i risultati di un monitoraggio biologico realizzato su un'area di 176 km<sup>2</sup>  
4 nell'ambito di una convenzione tra ARPA Friuli Venezia Giulia e il Dipartimento di Scienze della Vita  
5 dell'Università degli Studi di Trieste. Esso ha come obiettivo la verifica di eventuali scostamenti dai  
6 valori di naturalità nel contenuto di elementi in traccia che siano riconducibili all'uso del territorio, e  
7 in particolare all'attività della centrale termoelettrica "a2a" di Monfalcone.

8 Il presente monitoraggio è la naturale prosecuzione di una indagine di carattere preliminare,  
9 commissionata nel luglio 2013 dalla SBE-Varvit, nella figura del Dott. Vescovini, al Dipartimento di  
10 Scienze della Vita (DSV) di Trieste, e tesa a verificare se la composizione elementare di campioni di  
11 licheni epifiti raccolti in 10 siti del Monfalconese fosse significativamente diversa dai valori di  
12 background nazionale. Si ipotizzava infatti che l'area di indagine fosse interessata da una importante  
13 perturbazione derivante dall'attività della centrale termoelettrica a2a. I siti di raccolta dell'indagine  
14 preliminare erano suddivisi in coppie di due tipi distinti, definiti come "prossimo-naturali" e  
15 "potenzialmente inquinati", in quanto ricadenti all'esterno o all'interno dei massimi di ricaduta al  
16 suolo del particolato identificati da due modelli diffusionali delle emissioni della centrale elaborati  
17 ancora nel 1994 dal Dipartimento di Energetica, Università di Trieste. Per poter svolgere al meglio  
18 l'indagine preliminare, e ricollegandosi a studi precedenti effettuati a cavallo del 2000,  
19 commissionati dalla società Elettrogen S.p.A. (gruppo ENEL) al Dipartimento di Biologia di Trieste  
20 per la parte progettuale, e alla Strategie Ambientali S.r.l di Roma per la parte esecutiva, l'area di  
21 studio era stata suddivisa in 44 unità di campionamento principale (UCP), di 2 km di lato, che erano  
22 state attentamente esplorate per verificare la disponibilità di materiale lichenico. L'indagine  
23 preliminare per SBE-Varvit, conclusasi nel gennaio 2014, aveva permesso di evidenziare i seguenti  
24 fatti:

- 25 1) nessuna specie di macrolicheni epifiti è disponibile in tutte le UCP in cui è suddivisa l'area di  
26 studio; due specie (*Flavoparmelia caperata* e *Xanthoria parietina*) sono relativamente  
27 abbondanti, e in alcuni casi possono essere co-presenti sugli stessi alberi, eventualmente  
28 permettendo uno studio *ad hoc* per studiare le differenze interspecifiche. La prima specie è più  
29 frequente nel settore nord-orientale (corrispondente ai rilievi del Carso monfalconese), la  
30 seconda nel settore sud-occidentale (corrispondente alla piana alluvionale del basso Isonzo).
- 31 2) In una delle UCP "potenzialmente inquinate", corrispondente al massimo di ricaduta al suolo  
32 delle polveri del modello diffusionale che considerava le fonti emittenti superanti la soglia di  
33 116 kw/h (E6) sono stati riscontrati valori elevati di quattro elementi (Cadmio, Rame, Piombo e  
34 Zinco), significativamente diversi da quelli misurati in materiale raccolto nella rispettiva UCP di  
35 controllo (G6).
- 36 3) Non si sono osservati valori significativamente più elevati tra le altre UCP "potenzialmente  
37 inquinate" e quelle "prossimo-naturali", con una singola curiosa inversione a carico della G1/G4,  
38 permettendo di ipotizzare che (a) le ricadute al suolo delle polveri eventualmente emesse dalla  
39 centrale a2a siano trascurabili, oppure che (b) il modello applicato non descrive adeguatamente  
40 la loro diffusione.

41 Il presente studio rappresenta fundamentalmente l'estensione dello studio di biomonitoraggio  
42 all'intera area di studio, così come era stata originariamente definita nell'indagine preliminare.  
43 Anche in presenza del conclamato problema rappresentato dalla presenza eterogenea delle due  
44 specie sull'intero comprensorio, si è deciso di non cambiare approccio (ad esempio adottando la  
45 tecnica dei trapianti, v. *infra*), per non generare l'erronea impressione di modificare in corso d'opera

1 la qualità delle informazioni che si possono comunque ottenere, demandando a una eventuale fase  
2 successiva ulteriori approfondimenti in quel senso. Si deve infatti sottolineare che l'indagine  
3 preliminare, non ancora oggetto di pubblicazione scientifica, ha trovato vasta eco sui social network  
4 in ambito locale, anche per le recenti polemiche che hanno accompagnato la pubblicazione di uno  
5 studio di bioindicazione ambientale di ARPA FVG basato sui licheni ed esteso all'intera regione.  
6 Quello studio, che si basa su principi molto diversi da quelli di "bioaccumulo" qui applicati, ha  
7 identificato nel Monfalconese una zona caratterizzata da alterazione ambientale, che sarebbe  
8 l'effetto della presenza di sostanze gassose aerodiffuse di plurima origine, ma originariamente  
9 addebitate alla sola centrale a2a.

10 Anche per questi motivi, nel corso della pianificazione del presente studio, frutto della  
11 collaborazione tra il personale del Dipartimento di Scienze della Vita dell'Università di Trieste e il  
12 personale di ARPA FVG, si è deciso di migliorare il più possibile l'impianto originale della ricerca, ad  
13 esempio incrementando il numero di elementi analizzati (che sono così passati dai 13 dell'indagine  
14 preliminare, ai 17 del presente studio), approfondendo gli aspetti legati al confronto delle capacità  
15 di accumulo delle due specie e introducendo infine anche delle analisi sulla composizione  
16 elementare dei suoli per verificare l'eventuale effetto di arricchimento dovuto all'apporto terrigeno.

### 19 **Perché usare licheni autoctoni?**

21 Il presente studio si basa sull'analisi elementare di licheni epifiti autoctoni, che crescono cioè  
22 spontaneamente nel territorio di indagine. Il campionamento (vedi *infra*) ha riguardato le due  
23 specie di licheni più comuni in zona, una delle quali è più frequente nel Carso, e l'altra nel territorio  
24 di pianura, ma saltuariamente colonizzano lo stesso albero.

25 Il corpo ("tallo") di ciascun lichene è particolarmente adatto a studiare i fenomeni di ricaduta  
26 del particolato atmosferico, perché il corpo del lichene è costruito per assicurare la propria  
27 nutrizione minerale dall'aria molto più che dalla scorza degli alberi su cui cresce. Per questo motivo  
28 la composizione elementare di un lichene riflette la composizione media in atmosfera, fornendo  
29 importanti informazioni sull'entità della ricaduta del particolato, sia secco che umido. In questo  
30 modo, integrando i dati di molti punti di raccolta sul territorio, è possibile ricostruire con buona  
31 attendibilità pattern di distribuzione degli elementi. Il lichene è inoltre un naturale integratore  
32 temporale: i licheni hanno generalmente una crescita lenta, di qualche millimetro all'anno. La parte  
33 comunemente usata per le analisi è quella più esterna, marginale, che corrisponde grosso modo a  
34 quanto il lichene è cresciuto nell'ultimo anno, e quindi si può ritenere che i dati ottenuti si  
35 riferiscano alle condizioni medie del sito di crescita che si sono registrate in quel periodo di tempo.

36 Le procedure di campionamento e di determinazione analitica delle concentrazioni sono state  
37 proposte a suo tempo tramite linee guida da un gruppo di esperti di livello internazionale,  
38 coordinati da docenti delle Università di Trieste e Siena, e successivamente recepite da ISPRA (già  
39 APAT, già ANPA) alla fine degli anni '90 (v. Nimis e Bargagli 1999). I risultati, riferiti ai siti di prelievo  
40 dei campioni, consentono la ricostruzione dei pattern di deposizione degli elementi monitorati (vedi  
41 ad es. Nimis et al. 1999), ma soprattutto permettono di stimare una deviazione da condizioni di  
42 naturalità (secondo norma ISPRA), mediante l'applicazione di scale interpretative ormai entrate  
43 nell'uso corrente (Loppi 2006). Sebbene non recepita a livello normativo, la tecnica è ampiamente  
44 utilizzata anche in casi di contenzioso ambientale. Attualmente è in corso di avviamento presso  
45 l'Ente Europeo di Normazione (CEN), tramite UNI, il processo di normazione di un protocollo oramai

1 molto dettagliato e largamente condiviso dalla comunità scientifica.

2 La tecnica di biomonitoraggio di elementi in traccia tramite licheni autoctoni non è esente da  
3 alcuni limiti, alcuni anche molto pesanti. I principali sono il notevole tempo necessario per  
4 l'allestimento dei campioni analitici, la relativamente elevata quantità di materiale lichenico da  
5 prelevare, che dovrebbe appartenere alla medesima specie macro-fogliosa per intuitive ragioni di  
6 uniformità dei risultati, e quindi la scelta spesso obbligata dei siti di campionamento, che dipende  
7 dalla disponibilità di materiale della specie-target da campionare. Di conseguenza, l'applicabilità di  
8 tale tecnica può essere compromessa dalla scarsità se non addirittura dall'assenza di materiale  
9 autoctono, la cui disponibilità deve essere verificata in via preliminare mediante un attento  
10 sopralluogo sul territorio.

11 Per ovviare alla scarsità del materiale disponibile, in analogia a quanto fatto in tempi molto  
12 recenti anche in Friuli Venezia Giulia (vedi per es. Tretiach et al. 2011; Kodnik et al. 2013), si può  
13 adottare la tecnica dei trapianti, che dà ottimi risultati per la ricostruzione di pattern di distribuzione  
14 degli inquinanti aerodiffusi, permettendo all'operatore di scegliere tempi e modi dell'esposizione,  
15 con un controllo molto rigoroso delle stesse modalità di esposizione (Adamo et al. 2007; Tretiach et  
16 al. 2007). La tecnica dei trapianti al momento però non permette di stimare – con tutte le cautele  
17 del caso – deviazioni da valori di naturalità. Questo è il “*plus*” più importante derivante dall'uso di  
18 licheni autoctoni, tanto che a suo tempo il committente privato dello studio pilota si era convinto a  
19 preferirla alla tecnica dei trapianti, che gli era stata proposta. Il primo autore di questa relazione  
20 tecnica auspica in particolare che i risultati del presente studio possano essere ulteriormente  
21 approfonditi e verificati eseguendo trapianti in base a schemi espositivi calibrati in base ai risultati  
22 qui discussi, che permettono di avanzare delle ipotesi piuttosto robuste e stimolanti.  
23

## 1 DATI E METODI

### 4 Delimitazione dell'area di studio

6 L'area di studio (**Fig. 1**) copre una superficie di 176 km<sup>2</sup>, coprendo fondamentalmente la riva  
7 orografica sinistra del basso Isonzo tra la confluenza Isonzo-Vipacco e la foce, con una porzione in  
8 riva orografica destra del basso Isonzo, e tutto il Carso Monfalconese, con una porzione estesa al  
9 lato orientale del "vallone" di Gorizia. Più in particolare, l'area di studio del presente piano di  
10 biomonitoraggio è delimitata a Nord dal comune di Gradisca d'Isonzo e a NE dal paese di Gabria  
11 Superiore. Il limite orientale comprende i territori posti ad est della strada statale 55 passante da  
12 Nord verso Sud per i paesi di Devetachi, Palchisce, Jamiano e Sablici comprendendo anche alcune  
13 porzioni di territorio appartenenti alla Repubblica di Slovenia. A sud l'area di studio è delimitata sia  
14 dal tratto di costa compreso tra le risorgive del Timavo e i territori circostanti la località Marina Julia  
15 e sia dalla porzione di territorio compreso tra il Canale Quarantia situato 4 km più a Nord della foce  
16 dell'Isonzo e il Canale Tiel situato 2 km più ad ovest della località Fossavecchia. Il limite occidentale  
17 coincide con i territori a cavallo del confine tra le province di Udine e Gorizia e nella porzione più  
18 settentrionale del limite occidentale l'area di studio è delimitata dal percorso del fiume Isonzo.

19 Il territorio è caratterizzato da una forte eterogeneità in quanto la sua porzione occidentale  
20 ospita numerose attività di tipo agricolo, la sua zona centrale risulta essere densamente popolata e  
21 industrializzata e la sua porzione orientale e settentrionale è dominata da una porzione  
22 dell'altopiano Carsico, con buone condizioni di naturalità (**Fig. 6**). L'area ha una popolazione di  
23 64313 abitanti di cui il 96% risiede nella Provincia di Gorizia, il 3% nella Provincia di Udine e meno  
24 dell'1% risiede nella Provincia di Trieste. I comuni che ricadono all'interno dell'area di studio sono  
25 Fiumicello e Ruda per la Provincia di Udine, Duino-Aurisina per la Provincia di Trieste, Gradisca  
26 d'Isonzo Grado, Monfalcone, Ronchi dei Legionari, Sagrado, San Canzian d'Isonzo, San Pier d'Isonzo,  
27 Savogna d'Isonzo, Staranzano, Turriaco, Villesse per la Provincia di Gorizia. Nel complesso i centri  
28 urbani maggiori sono concentrati nella porzione centrale, quasi a formare un continuum urbano,  
29 mentre i centri urbani nella porzione nord occidentale dell'area di studio sono di minore estensione  
30 e molto dispersi.

### 33 Pedologia

35 L'area di studio è pedologicamente eterogenea (**Fig. 7**). L'area di studio comprende 3 dei 6  
36 contenitori pedografici (denominati con le lettere C, D, E e differenziati con i rispettivi colori  
37 arancione, viola e verde in **Fig. 7a,b**) riconosciuti all'interno delle Provincia di Gorizia da Michelutti  
38 et al. (2006), se si esclude il materiale di sedimentazione molto recente della porzione sud-orientale  
39 dell'area di studio, in parte coperto da materiali di riporto (in grigio in **Fig. 7a**).

40 Il contenitore pedografico C corrisponde alla pianura Olocenica di Isonzo e Torre, è localizzato  
41 nella porzione occidentale dell'area di studio e ricopre il reticolo di campionamento dal suo limite  
42 settentrionale fino alla località di Bistrigna e più ad est fino alla località Isola Morosini. Esso è  
43 principalmente caratterizzato dai sedimenti di origine alluvionale che possono essere suddivisi sulla  
44 base della loro età relativa, natura litologica e granulometria. In prossimità dell'alveo del fiume  
45 Isonzo le componenti pedologiche sono caratterizzate da alluvioni prevalentemente grossolane

1 composte da ghiaie e ghiaie sabbiose con ciottoli frammiste a sedimenti più fini. La litologia di questi  
2 sedimenti è principalmente di tipo carbonatico. Più distante dall'alveo del fiume, il territorio è  
3 caratterizzato dai percorsi del fiume Isonzo che furono attivi in altre epoche storiche e che oggi  
4 risultano essere abbandonati. Il centro della pianura isontina infine rappresenta la porzione più  
5 antica di questo contenitore in quanto i suoli qui presenti hanno una componente argillosa  
6 maggiore rispetto alle altre zone del contenitore stesso. Nel contenitore pedogeografico C i suoli  
7 dominanti, in ordine decrescente di rappresentatività, sono: Calcaric – Fulvic Cambisols  
8 (moderatamente frequenti); Calcaric Fluvisols (poco frequenti); Episkeleti- Calcaric Regosols (poco  
9 frequenti); (Endoskeleti-) Calcaric Cambisols (poco frequenti) (Michelutti et al. 2006)

10 Il contenitore pedogenetico D corrisponde alla porzione della pianura Isontina prossima alla  
11 foce del fiume. I suoli più diffusi nel contenitore si riscontrano in quasi tutto il territorio del Fossalon  
12 e nella parte settentrionale del Brancolo, e sono caratterizzati da una modesta decarbonatazione e  
13 da un moderato grado di aggregazione delle particelle, con tessitura superficiale da franco-limosa a  
14 franco-limoso-argillosa; talvolta è presente anche un orizzonte torboso sepolto. Nelle aree  
15 morfologicamente più depresse i suoli presentano problemi di drenaggio, con evidenze di ristagno  
16 dell'acqua. Nel contenitore pedogeografico D i suoli dominanti, in ordine decrescente di  
17 rappresentatività, sono: Gleyi - Fluvisols Cambisols; Calcari - Humic Gleysols; Calcari - Gleyic Fluvisols;  
18 Calcari - Fluvisols Cambisols; Hypercalci - Gleyic Calcisols (Michelutti et al. 2006).

19 Il contenitore pedogenetico E corrisponde al Carso Monfalconese, ed è caratterizzato dalla  
20 presenza di terre rosse (Luvisols), che sono dei suoli argillosi o limoso-argillosi che ricoprono con  
21 spessori variabili i substrati calcarei o dolomitici, riempiendo in particolare le fratture e le aree a  
22 morfologia depressa. L'ambiente del Carso è in gran parte dominato da suoli sottili o molto sottili,  
23 sviluppatisi sul substrato calcareo che ne caratterizza l'intero territorio ed in particolar modo  
24 l'altopiano. Le tipologie di suolo si trovano spesso in associazione tra loro ed il passaggio da una  
25 all'altra avviene con frequenza da metrica a decametrica, in dipendenza della morfologia a scala  
26 locale e della giacitura degli strati. Il contatto con la roccia si trova a debole profondità, in genere  
27 entro i primi 25 cm; in superficie è presente un sottile e sporadico orizzonte organico, che poggia su  
28 un orizzonte minerale a struttura grumosa di origine biologica (mull). Quest'ultimo, a tessitura  
29 franco-argillosa, è ricco di sostanza organica, che conferisce all'orizzonte stesso una colorazione  
30 scura; la presenza di scheletro è abbondante fin dalla superficie (Rendzic Leptosols: FAO 1998). In  
31 alcuni casi il contatto con il substrato calcareo è ancora più superficiale, inferiore a 10 cm (Lithic  
32 Leptosols), ma sono anche presenti suoli più profondi (contatto litico tra 25 e 50 cm), con tessitura  
33 franco-limoso-argillosa (Epileptic haeozems (FAO 1998). In corrispondenza delle doline, lungo il  
34 Vallone e nelle porzioni colluviali sono presenti suoli più profondi con completa decarbonatazione  
35 superficiale, con spinta rubefazione (Rohic). In questo contenitore pedogeografico i suoli  
36 dominanti, in ordine decrescente di rappresentatività, sono: Rendzic Leptosol; Epileptic Phaeozems;  
37 Lithic Leptosols; Luvi- Endoleptic Phaeozems; Rhodi-Profondic Luvisols; Ari- Leptic Regosols  
38 (Michelutti et al. 2006). Non è fuori luogo ricordare in questo contesto che i suoli di tutto il Carso  
39 Monfalconese sono stati profondamente interessati dagli sconvolgimenti legati alla presenza del  
40 fronte della Prima Guerra Mondiale. Nei 28 mesi di conflitto tra il 2015 e il 2017, furono sganciate  
41 quantità impressionanti di munizioni da parte di entrambi gli eserciti, italiano e austro-ungarico. Per  
42 quanto ci è noto questo elemento perturbativo non è mai stato valutato in tutti i suoi effetti  
43 biogeochimici.

## 1 **Clima**

2  
3 Il clima della città di Monfalcone rappresenta la cerniera tra il clima della pianura friulana e quello  
4 della costiera triestina. Rispetto al primo, infatti, le precipitazioni sono meno consistenti e la  
5 ventosità più accentuata, con temperature leggermente più alte nei valori minimi. La temperatura  
6 media è 13.4 °C, con luglio quale mese più caldo dell'anno (22.7 °C), e gennaio quale mese più  
7 freddo (4.5 °C). La prossimità del mare, sebbene questo sia poco profondo, determina comunque un  
8 effetto calmierante sulle temperature minime, tanto che in nessun mese si osservano temperature  
9 medie mensili inferiori a 0 °C, mentre queste diventano progressivamente più frequenti  
10 allontanandosi dalla costa verso l'interno della pianura friulana. La piovosità della zona è piuttosto  
11 sostenuta, con 1135 mm/anno, quasi uniformemente distribuiti nel corso dell'anno; il mese più  
12 piovoso è settembre, con una media di 119 mm di pioggia, e il mese meno piovoso è marzo, con 70  
13 mm di pioggia [dati da: <http://it.climate-data.org/location/13762/>].

14 I venti predominanti nell'area di studio spirano dai quadranti di NE e, in subordine, di SE.  
15 Rispetto al clima della costiera triestina, Monfalcone è comunque meno esposta ai venti dal primo  
16 quadrante, grazie alla protezione offerta da alcuni gruppi collinari (es. M.te Hermada). Nell'area di  
17 studio fa eccezione il sito di Doberdò del Lago, molto più protetto dalla bora per la sua posizione  
18 incassata tra le colline carsiche. La forte ventosità determina certamente una buona capacità  
19 disperdente delle polveri e delle emissioni in atmosfera. A tale fine è opportuno rimarcare che le  
20 rose dei venti di tutti gli anni considerati nell'analisi (2007-2012, vedi **Fig. 8**) evidenziano però una  
21 netta predominanza per la stazione di Monfalcone della direzione da NW per lo spostamento delle  
22 masse d'aria a più debole velocità (0,3-1,5 m sec<sup>-1</sup>), che sono particolarmente importanti nel  
23 determinare eventuali dislocazioni degli inquinanti persistenti aerodiffusi.

## 24 25 26 **Condizioni climatiche nel periodo pre-raccolta**

27  
28 Le precipitazioni registrate nel periodo agosto 2013-marzo 2013 in due siti dell'area di studio sono  
29 riassunte in **Tab. 1**. Pure nella generale variabilità meteorologica che si osserva a livello centro-  
30 europeo negli ultimi anni, si deve osservare che si è trattato di un periodo particolarmente piovoso,  
31 non essendosi registrato l'instaurarsi del classico regime di alta pressione che tipicamente si forma  
32 nell'area nord-adriatica tra gennaio e marzo, determinando il periodo dell'anno con le minori  
33 precipitazioni medie. Al contrario questi mesi nel 2014 sono stati atipicamente piovosi (gennaio: 313  
34 mm a Monfalcone; 273 mm a Fossalon; febbraio: 224 mm a Monfalcone; 2534 mm a Fossalon), con  
35 eventi anche molto intensi e protratti. Inutile sottolineare che tale trend si sta ora estendendo  
36 all'intera estate 2014, che non ha visto in pratica alcun periodo di siccità.

## 37 38 39 **Uso del suolo**

40  
41 La caratterizzazione del territorio è stata effettuata utilizzando carte tematiche Corine Land Cover  
42 (2006), ortofoto e immagini satellitari. Complessivamente, i territori agricoli occupano il 46%  
43 dell'intera area di studio, le zone urbano-industriali il 16% e le zone naturali il 38%.

44 Il settore industriale all'interno del territorio è organizzato in un consorzio denominato  
45 "consorzio per lo sviluppo industriale del comune di Monfalcone" comprendente la zona industriale

1 del Lisert Nord, la zona industriale del Canale Est – Ovest, la zona industriale del Lisert Porto, la zona  
2 industriale di Ronchi dei Legionari e la zona industriale del comune di Monfalcone e Schiavetti-  
3 Brancolo. Tali zone industriali ospitano aziende metalmeccaniche, elettromeccaniche ed altre classi  
4 manifatturiere, ma anche molte aziende di nautica ed ancora aziende importanti a livello nazionale  
5 come la Fincantieri e l'Ansaldo. Nell'area di studio oltre alla centrale termoelettrica di Monfalcone  
6 sono presenti diverse attività industriali sottoposte ad Autorizzazione Integrata Ambientale (AIA).  
7 Sono presenti anche attività appartenenti al settore dei trasporti, situate vicino alla città di Ronchi  
8 dei Legionari, come l'aeroporto della Regione Friuli Venezia Giulia e altre attività industriali come  
9 l'insediamento di Detroit Refrigeration SpA.

10 Le attività agricole sono concentrate prevalentemente nella porzione occidentale dell'area di  
11 studio, gravitando sul corso dell'Isonzo. In questa zona i campi vengono destinati a colture  
12 cerealicole, ortofrutticole e viticole a cui si frappongono colture molto più comuni come quelle del  
13 pioppo e del mais. Negli ultimi anni è stata osservata una tendenza di aumento della produzione di  
14 frumento tenero, orzo, soia e barbabietola da zucchero; piuttosto frequente è la destinazione di  
15 piccole superfici per colture orticole in tutte le zone urbane.

16 Gli ambienti naturali e prossimo-naturali sono distribuiti lungo i principali corsi d'acqua, e quindi  
17 sui rilievi del Carso Monfalconese. I primi ospitano vegetazione perfluviale e golenale, il secondo un  
18 mosaico di comunità prative, arbustive e arboree di chiara impronta illirica, con marcati influssi  
19 mediterranei e centro-europei. Molto frequenti anche zone conifere d'impianto piuttosto estese,  
20 formanti boschi artificiali di *Pinus nigra* con scarso avvicendamento di specie decidue autoctone.

21 La caratterizzazione dell'area di studio è proseguita calcolando un indice di eterogeneità  
22 territoriale, basato sulla frequenza percentuale delle tre classi più frequenti considerate all'interno  
23 di ogni UCP. E' stato applicato l'indice di Shannon (H) in quanto esso fornisce un valore numerico  
24 che può essere relativizzato in relazione ad un valore di eterogeneità massimo, definito dal  
25 logaritmo naturale del massimo numero di classi d'uso del suolo che può essere riscontrato in una  
26 UCP, nel nostro caso ln(3). Il dato percentuale di ognuna delle tre classi è stato utilizzato per definire  
27 il grado di eterogeneità relativo a ciascuna UCP secondo la formula:

$$H = -\sum_{i=1}^S p_i \times \ln(p_i)$$

31 in cui S è la classe d'uso del suolo relativa alla CLC2006 riorganizzata e p indica la percentuale della  
32 classe i-esima all'interno dell'UCP.

33 L'attribuzione di una UCP ad uno strato è stata effettuata in automatico, in base alla  
34 percentuale maggiore di occupazione, in cinque classi di uso del suolo: naturale, prossimo-naturale,  
35 agricolo, urbano-industriale e misto. E' stata anche effettuata una seconda classificazione in base al  
36 giudizio di attribuzione espresso dal personale che ha effettuato il campionamento, in base alle  
37 informazioni acquisite in situ al momento dei prelievi, considerando la realtà osservata nel raggio di  
38 50 metri dal punto di prelievo. Tali informazioni, comparate anche con l'iconografia dei singoli siti  
39 riportata nelle schede-stazione, oltre che nelle singole schede, è riportata in forma sinottica in **Tab.**  
40 **5.**

41 Complessivamente, le UCP sono state attribuite ai seguenti strati (il primo numero in parentesi  
42 corrisponde al numero di UCP secondo la caratterizzazione stimata, il secondo quello in base alla  
43 caratterizzazione osservata): naturale (12; 12), prossimo-naturale (9; 6), agricolo (10; 10), misto (7;  
44 9); urbano-industriale (2; 3). In base alle osservazioni degli operatori, le UCP che modificano la  
45 categoria di attribuzione sono 7 su 40 (17,5%), di cui tre prossimo-naturali (2 in misto, 1 in agricolo),

1 2 agricole (in misto), e 2 miste (in agricolo e urbano-industriale) (vedi **Tab. 6**; **Fig. 16**). In seguito, ai  
2 fini dell'analisi statistica, le prime due classi (naturale e prossimo-naturale) e le ultime due classi  
3 (misto e urbano-industriale) sono state fuse, ottenendo così tre strati principali.

## 6 **Strategia di campionamento**

8 In questo studio è stata adottata una strategia di campionamento sistematico regolare, basato  
9 sull'applicazione di un grigliato di 2 km di lato, che identifica 44 Unità di Campionamento Primarie  
10 (UCP) (**Fig. 2**). L'approccio era stato originariamente adottato già in un progetto di monitoraggio  
11 elaborato dal Prof. P.L. Nimis del Dipartimento di Biologia di Trieste nel 1998 per conto di Elettrogen  
12 S.p.A. Tale progetto, poi messo in atto da operatori diversi, non specificava esplicitamente i punti di  
13 riferimento usati per la costruzione del reticolo. Questo presentava inoltre importanti deformazioni  
14 sia a livello longitudinale che latitudinale, come è stato evidenziato dall'impossibilità di far  
15 corrispondere vecchio e nuovo reticolo, che invece è stato costruito fedelmente sulla base dei punti  
16 di riferimento della rete di biomonitoraggio nazionale, già applicata in Regione in diversi studi di  
17 carattere ambientale.

18 L'identificazione degli alberi di campionamento del materiale ha seguito il protocollo ANPA  
19 (2001), modificato come illustrato qui di seguito (vedi **Figg. 3,4**). In corrispondenza del centroide di  
20 ciascuna UCP sono state costruite 4 Unità di Campionamento Secondarie Interne (UCSI) di forma  
21 quadrata, di 221 m di lato, quindi di superficie pari a quella delle circonferenze impiegate secondo il  
22 metodo ANPA (2001), a cui sono state preferite per evitare di avere superfici non campionabili,  
23 perché comprese tra i punti di tangenza di due circonferenze contigue. Si sottolinea l'importanza  
24 dell'equivalenza di area così stabilita, perché ciò non modifica la probabilità di campionamento degli  
25 alberi. E' stato stabilito a priori un ordine di campionamento delle UCS in senso orario, a partire  
26 dalla UCSI di NE (UCS01). Qualora il sopralluogo esteso a tutti gli alberi della prima UCS non  
27 presentassero condizioni di campionamento adatte (v. *infra*), si doveva procedere con l'estensione  
28 del sopralluogo alla UCSI successiva, fino al reperimento di almeno 3 alberi con licheni in una UCS o  
29 almeno due alberi in due diverse UCSI. In caso di non reperimento di alberi adatti o comunque in  
30 assenza di licheni, il sopralluogo è stato esteso alle Unità di Campionamento Secondario Esterne  
31 (UCSE), procedendo da quella posta a NE (UCS11), quindi a quella posta a N (UCS12) della UCSI, e  
32 quindi a quella posta ad E (UCS13) rispetto alla UCSI (vedi schema di **Fig. 4**). Si procede quindi  
33 simmetricamente nei restanti quadranti. L'operatore ha sempre visitato ciascuna UCS procedendo  
34 dal suo centro. Il risultato è il reticolo di campionamento di cui alla **Fig. 5**.

35 La scelta di questa strategia di campionamento ha il pregio di ridurre al minimo la soggettività di  
36 scelta dell'operatore, pur presentando il difetto di non considerare il diverso uso del territorio. Tale  
37 potenziale fattore di disturbo può però essere tenuto in debito conto nella successiva fase di  
38 elaborazione dei dati.

39 Al fine di agevolare il lavoro dell'operatore durante i sopralluoghi, le zone idonee per il  
40 campionamento nelle diverse UCSI e UCSE sono state identificate tramite il software Google Earth.  
41 Tale fase è stata fondamentale sia per individuare i luoghi idonei per ospitare potenzialmente le  
42 specie licheniche epifite di interesse (vedi oltre), sia per verificare in campo le coordinate  
43 geografiche di questi punti attraverso l'ausilio di un dispositivo mobile (Samsung Galaxy Next Turbo  
44 – GT – S5570I).

1

## 2 **Scelta delle specie**

3

4 Gli studi pregressi disponibili per l'area di studio sono stati condotti su più licheni fogliosi  
5 [*Flavoparmelia caperata* (L.) Hale, *Xanthoria parietina* (L.) Th.Fr. e *Punctelia subrudecta* (Nyl.) Krog  
6 s.lat.], in quanto nessuna specie è presente in modo omogeneo e in quantità sufficiente sull'intero  
7 territorio. L'indagine preliminare del 2013 è stata condotta sulle prime due specie, *X. parietina* e *F.*  
8 *caperata* (Fig. 11), in quanto certamente sono le più diffuse, e anche quelle per cui si dispone in  
9 letteratura del maggiore numero di dati sul contenuto elementare per materiale autoctono. Avendo  
10 provveduto a verificarne la presenza all'interno delle UCP, definendo in definitiva la collocazione dei  
11 potenziali siti di prelievo, si sapeva che esse presentano nell'area di studio una distribuzione spaziale  
12 eterogenea, che si sovrappone solo in un numero ridotto di UCP. Ciò dipende da un lato  
13 dall'eterogeneità geomorfologica e di uso del suolo (e quindi dalle diverse condizioni ambientali  
14 presenti), dall'altra lato dalla diversa ecologia delle due specie. Nell'area di studio *X. parietina* è  
15 presente con maggior abbondanza nella porzione centrale, più pesantemente antropizzata, e nella  
16 porzione sud-occidentale, a prevalente uso agricolo, mentre *F. caperata* è più frequente nella  
17 porzione nord-orientale, negli ambienti naturali del bassopiano carsico (Fig. 13).

18 Una specie morfologicamente molto simile a *F. caperata* è *F. soledians* (Nyl.) Hale, che è  
19 presente anche nell'area di studio in alcuni siti con elevata frequenza. Le due specie possono essere  
20 facilmente discriminate da un osservatore esperto, in particolare in base alla dimensione dei lobi  
21 (che sono più ridotti in *F. soledians*), alla forma dei sorali (che sono orbiculari in *F. soledians*, diffusi  
22 in *F. caperata*), e quindi in base alla chimica, in quanto la presenza di acido salazinicico in *F. soledians*  
23 dà luogo a una evidente reazione all'idrossido di potassio con viraggio di colore giallo, poi rosso  
24 della soluzione reagente, che è diverso in *F. caperata* (K+ giallo). In questo studio l'identità di tutti i  
25 campioni dubbi è stata verificata allo stereomicroscopio anche mediante saggio chimico, e si è  
26 proceduto quindi con scartare l'eventuale materiale di *F. soledians*.

27

## 28 **Le scale di naturalità–alterazione e la loro applicabilità in questo contesto**

29

30 L'uso contemporaneo di due specie in una indagine di biomonitoraggio di elementi in traccia solleva  
31 interessanti problemi metodologici, che verranno qui brevemente enucleati anche in connessione  
32 con le scale di naturalità-alterazione.

33 L'originale scala di naturalità-alterazione proposta da Nimis & Bargagli (1998) da applicarsi negli  
34 studi di biomonitoraggio con licheni autoctoni è basata sulla suddivisione in 7 classi percentili di  
35 diversa ampiezza della distribuzione di frequenza di tutti i valori osservati a livello nazionale di un  
36 determinato elemento in studi condotti in Italia fino a quel momento. A ciascuna classe è associata  
37 una definizione (da "Naturalità molto alta" della classe 1 ad "Alterazione molto alta" della classe 7),  
38 e dei colori di riferimento da usarsi in una eventuale resa grafica (mappe di isoinquinamento). La  
39 classe 1 rappresenta quindi la condizione di massima naturalità, i cui valori sono prossimi al  
40 background calcolato come media dei valori minimi sinora riscontrati in Italia, mentre la classe 7  
41 rappresenta la condizione di massima alterazione, con valori prossimi o corrispondenti ai valori  
42 assoluti registrati in Italia. L'analisi comparativa che ne deriva permette di migliorare  
43 l'interpretazione dei dati, riducendo il rischio di sovrastimare o al contrario di sottostimare il reale  
44 tasso di contaminazione da metalli in una determinata area di studio.

45 Tale scala è stata originariamente elaborata senza distinzione della specie campionata.

1 Nonostante una serie di fattori rendano al momento ancora non definitivi i loro risultati, studi  
2 successivi hanno però evidenziato che specie tassonomicamente anche prossime possono in realtà  
3 differire in termini di contenuto di singoli elementi (vedi ad es. Nimis et al. 2001, Tretiach & Baruffo  
4 2001a, Minganti et al. 2003; Loppi 2006; più recentemente, anche Malaspina et al. 2014). Ciò è il  
5 risultato di diversi fattori, dal micro-ambiente di crescita, alla diversa morfologia delle superfici  
6 esterne, alla produzione di specifiche sostanze (“acidi lichenici”, che sono importanti marker  
7 tassonomici) che possono eventualmente svolgere un ruolo nella solubilizzazione del particolato ma  
8 anche formando bioprecipitati che persistono all’interno del tallo lichenico, nello spazio apoplastico;  
9 relativamente meno significativi sembrano essere i meccanismi di bioaccumulo intracellulare, per  
10 l’esiguità del contributo di questa componente nel determinare il contenuto totale di un elemento,  
11 sebbene ci possano essere anche importanti eccezioni. Per questi motivi, già nel 2001 alcuni autori  
12 hanno proposto di elaborare scale di naturalità-alterazione distinte per le diverse specie, e si è  
13 raccomandato di non condurre indagini utilizzando contemporaneamente più specie. Tretiach &  
14 Baruffo (2001b), ad esempio, hanno prodotto una scala, poi ripresa da Nimis et al. (2001), per 10  
15 elementi in *Xanthoria parietina*, mentre proprio questi ultimi autori hanno prodotto anche una  
16 scala, limitata al solo Vanadio, per materiale di *Parmelia* specie plurime (intendendo con questa  
17 definizione tutte le specie usate in studi di bioaccumulo che storicamente venivano identificate  
18 come Parmelie, ma ora attribuite a un numero piuttosto elevato di generi, filogeneticamente affini,  
19 ma non per questo poco differenziati morfologicamente, per es. *Flavoparmelia*, *Parmelia* s.str.,  
20 *Parmelina*, *Parmotrema*, *Punctelia*, ecc.). Ciò comporta alcuni aspetti curiosi, ad esempio in base alla  
21 distribuzione delle classi percentili del V si potrebbe erroneamente dedurre che *X. parietina* abbia  
22 mediamente una capacità di accumulo più bassa rispetto a *Parmelia* sp.pl. in situazioni prossimo-  
23 naturali, e invece più elevata in condizioni di forte alterazione ambientale, quando in realtà questo  
24 fenomeno può essere spiegato dalla diversa origine del materiale analizzato (v. *infra*).

25 In questo caso specifico, l’indagine preliminare del 2013 ha portato un ulteriore, importante  
26 contributo di carattere scientifico, in quanto è stata eseguita una analisi elementare su campioni  
27 delle due specie raccolti tassativamente sugli stessi alberi, azzerando quindi possibili differenze  
28 legate ai rispettivi habitat preferenziali di crescita (“*il contenuto elementare tra le due specie x e y è*  
29 *diverso perché la specie x predilige scorze eutrofizzate, la specie y scorze più povere di nutrienti*”) o  
30 delle aree di raccolta [*“se lo studio è stato condotto con due specie con diversa distribuzione sul*  
31 *territorio, di cui la prima (x) presente nei siti più inquinati, sarebbe improprio dedurre che essa*  
32 *accumula più della seconda specie (y), presente nei siti meno inquinati*”].

33 Il confronto dei valori di contenuto elementare, ancora limitato ad un numero limitato di casi  
34 (n=10) e perciò non conclusivo, aveva confermato che le due specie differiscono nella loro capacità  
35 di accumulo, con *F. caperata* caratterizzata da valori più elevati di elementi divalenti, e *X. parietina*  
36 caratterizzata da valori più elevati di elementi trivalenti. Tale fenomeno potrebbe essere legato,  
37 almeno in parte, alla diversa capacità dei due micobionti di produrre nello spazio extracellulare  
38 ossalati, come confermato dalla notevole concentrazione di calcio che si riscontra in *F. caperata*, che  
39 è maggiore per almeno un ordine di grandezza (per un approfondimento sulla produzione di  
40 ossalato nei licheni, vedi ad es. Giordani et al. 2003).

41 Si devono sottolineare alcuni ulteriori aspetti problematici legati all’applicazione di questa scala,  
42 che non è stato ancora possibile risolvere. Il primo aspetto è legato al fatto che questa scala si basa  
43 sull’analisi di dati di letteratura, che sono stati attentamente vagliati dovendo rispettare alcuni  
44 criteri stabiliti a priori. Un aspetto che incide pesantemente sulla concentrazione dei diversi  
45 elementi è il processo di digestione, che è di due tipi: totale o parziale, a seconda che venga usato o

1 meno l'acido fluoridrico. L'aggiunta di questo acido permette un attacco particolarmente energico,  
2 che permette di solubilizzare anche composti particolarmente stabili, e tra questi ci sono  
3 certamente alcuni dei minerali presenti nelle particelle di suolo. In genere, le digestioni totali  
4 comportano valori più elevati a carico di elementi scarsamente solubili. La tabella di riferimento di  
5 Nimis & Bargagli (1998) è stata costruita con dati derivanti soprattutto da digestioni parziali, mentre  
6 i dati di questo studio (come anche quelli dell'indagine preliminare) sono stati ottenuti con una  
7 digestione totale. Questo significa che essi, relativamente ad alcuni metalli, sono probabilmente più  
8 elevati rispetto a quelli che si sarebbero ottenuti con una digestione parziale, e quindi sono attribuiti  
9 a classi di naturalità/alterazione non strettamente pertinenti, sovrastimando di fatto l'alterazione  
10 (Bettinelli et al. 2002).

11 Il campionare due specie con diversa capacità di accumulo comporta decisamente una sfida  
12 nella fase di elaborazione e commento dei risultati. In questa sede si verificherà se: (a) i dati di  
13 questo campionamento confermano quelli dell'indagine preliminare; (b) è possibile osservare  
14 relazioni lineari dei valori di concentrazione delle due specie, esprimendo in questo caso i valori  
15 della specie meno frequente in funzione di quella più frequente o, in subordine, in funzione della  
16 specie per la quale esiste una scala di naturalità-alterazione (*X. parietina*); (c) proporre una  
17 soluzione interpretativa che permetta comunque di rappresentare nello spazio geografico i trend di  
18 concentrazione, al fine di riconoscere i possibili effetti delle emissioni industriali (v. *infra*).

19 Si è comunque deciso di utilizzare la scala multi-specie del 1998 per dare un riferimento  
20 generico, sebbene non rigoroso, e anche per questo forse criticabile. La sua applicazione permette  
21 comunque di relativizzare l'entità dei fenomeni osservati in termini comparativi su scala nazionale.  
22 In una delle Appendici, tuttavia, si riportano anche le mappe di tutti gli elementi misurati nel  
23 materiale di *Xanthoria parietina*, utilizzando la scala mono-specie di Tretiach & Baruffo (2001b),  
24 utilizzata anche in altri lavori (vedi ad es. Tretiach & Pittao 2008).

25  
26  
27

### **Campionamento lichenico**

28 Il campionamento è stato eseguito dal 12 al 14 febbraio 2014, in uno dei pochissimi periodi di  
29 tempo stabile a disposizione in quel periodo (vedi *supra*). Lo sforzo di campionamento è stato  
30 ripartito tra DSV e ARPA FVG con gruppi di tre persone, rispettivamente, che in via preliminare  
31 avevano comparato strumenti e tecniche di campionamento, effettuando anche un campionamento  
32 di prova direttamente in campo. In **Fig. 13** sono evidenziate in verde le 21 campionate dal personale  
33 del DSV e in giallo le 19 UCP campionate dal personale di ARPA FVG; le aree A4, B7, B8 e D8,  
34 tratteggiate in blu, non sono risultate campionabili in quanto all'interno delle loro UCS non  
35 sono stati identificati siti con sufficiente materiale lichenico autoctono. Solo in 7 UCP è stato  
36 reperito materiale di entrambe le specie. *Flavoparmelia caperata* è stata raccolta in 29 UCP,  
37 *Xanthoria parietina* in 18 UCP (**Tab. 3**). Il numero di campioni per ciascuna UCP va da un minimo di  
38 1 ad un massimo di sei campioni (**Fig. 14**).

39 Per permettere la totale tracciabilità dei siti, ciascun sito di raccolta è stato georeferenziato  
40 (**Tab. 2**), accuratamente descritto da un punto di vista ambientale, e ciascun albero su cui sono stati  
41 raccolti i licheni è stato fotografato, per comporre una dettagliata scheda-stazione, riportata  
42 nell'Appendice alla presente relazione tecnica.

43 I prelievi sono stati condotti direttamente dal tronco di alberi decidui, che doveva rispettare  
44 rigorosi parametri di scelta, secondo le indicazioni di ANPA (2001): circonferenza dell'albero di  
45 almeno 60 cm; inclinazione dell'albero non maggiore di 10°; assenza di ferite o materiali estranei;

1 assenza di superfici di taglio; assenza di ostacoli o elementi di disturbo nelle immediate vicinanze,  
2 altezza del prelievo superiore a 1 m dal suolo. La lista degli alberi selezionati per l'intera area di  
3 studio è riportata in **Tab. 4**. Sono stati campionati 186 alberi, il 69% dei quali appartengono a cinque  
4 generi con scorza da subacida a subneutra (in ordine decrescente di frequenza: *Quercus*, *Acer*,  
5 *Fraxinus*, *Robinia*, *Ulmus*).

6 Il campionamento è stato effettuato prelevando con un coltello di materiale ceramico la parte  
7 più esterna dei singoli talli, che è stata introdotta in petri sterili siglate opportunamente, una per  
8 ciascuna delle due specie di lichene. Per ciascuna UCP sono stati raccolti da uno a tre campioni  
9 costituiti da lobi prelevati da 1 a 4 alberi ciascuno, come riportato in **Tab. 3**, a fronte di uno sforzo di  
10 campionamento particolarmente intenso, che ha richiesto il sopralluogo da parte degli operatori su  
11 tutta la superficie di ognuna delle UCP con numerosità campionaria <3.

12 In totale sono stati raccolti 97 campioni (tra cui alcune repliche). L'obiettivo in campo era di  
13 raccogliere quanto più materiale possibile, ma va comunque sottolineato che il protocollo delle  
14 Linee guida APAT (Nimis & Bargagli 1999) non prevede una pesatura in campo del materiale appena  
15 raccolto, a causa della notevole fluttuazione del peso fresco a cui è naturalmente soggetto questo  
16 tipo di materiale, e quindi l'operatore esegue la funzione di raccolta in base anche alla propria  
17 esperienza. Il materiale è stato quindi trasportato in laboratorio, dove è stato pulito e quindi  
18 preparato per le analisi.

19 La pulizia è stata svolta da tre persone. Due di queste procedevano ad una prima scelta dei lobi,  
20 mentre solo la terza persona procedeva al distacco delle porzioni terminali, per non introdurre un  
21 errore legato al diverso *modus operandi* del personale. Tutte le operazioni sono state condotte allo  
22 stereomicroscopio, usando guanti non talcati, e materiale non metallico (per es. stuzzicadenti di  
23 bambù e pinzette di plastica).

24 Il materiale lichenico è stato ripulito da frammenti di corteccia, insetti e da frammenti di talli di  
25 altre specie licheniche. Con l'ausilio di un righello in plastica sono stati misurati i lobi marginali di *F.*  
26 *caperata* e selezionate le porzioni di lobo non superiori a 5 mm. La medesima operazione è stata  
27 condotta anche sui frammenti dei talli di *X. parietina* selezionando frammenti marginali con  
28 dimensioni non superiori ai 3 mm dal margine tallino e scartando tutti quei frammenti sulla cui  
29 superficie sono stati identificati degli apotecii.

30 I frammenti marginali di tre campioni di *F. caperata* sono stati quindi caratterizzati in base alle  
31 loro dimensioni, in modo da verificare la qualità del lavoro svolto, e stimare in via indiretta il tempo  
32 di esposizione del materiale in base ai tassi di crescita conosciuti per la specie in oggetto. E' risultato  
33 che i lobi avevano una lunghezza media di  $2,2 \pm 0,6$  mm, con mediana di 2,2 mm (n=150). In base ai  
34 tassi noti di crescita della specie (dati inediti in possesso dell'autore, derivanti da uno studio sulla  
35 crescita di cinque specie di Parmelie lungo un gradiente altitudinale nella Toscana meridionale) per  
36 ambienti bioclimaticamente molto simili a quelli del Carso monfalconese (bosaglia di querce  
37 decidue termofile), si può affermare che il materiale raccolto ha circa sei mesi di età, e questo  
38 quindi è il tempo massimo di esposizione del materiale e conseguentemente il periodo utile per i  
39 processi di bioaccumulo.

40 I frammenti marginali costituenti ogni singolo campione sono stati quindi macinati  
41 manualmente in mortaio d'agata, con preliminarmente aggiunta di azoto liquido. Al termine il singolo  
42 campione è stato introdotto in una Eppendorf che è stata mantenuta su silica per due giorni e  
43 quindi pesata per ottenere il peso secco del campione. Alcuni campioni avevano pesi inferiori al  
44 valore di riferimento, che è di 250 mg. Poiché generalmente si ritiene inopportuno integrare  
45 campioni di peso insufficiente con materiale derivante da una raccolta successiva, si è deciso di

1 processare comunque anche i campioni con peso inferiore a 250 mg ma comunque superiore a 100  
2 mg, provvedendo comunque a fornire una informazione viva delle rispettive UCP di origine (Fig.  
3 15). Sono stati invece scartati i campioni con peso inferiore a 100 mg. Le quantità di campione  
4 analizzate non sempre sono quindi rientrate nelle specifiche previste dalle Linee guida APAT (Nimis  
5 & Bargagli 1999). Si è comunque ritenuto non opportuno censurare i risultati al livello del limite di  
6 quantificazione, come previsto dal Sistema Gestione Qualità (SGQ) per l'emissione dei rapporti di  
7 prova, generalmente applicato da ARPA FVG (vedi il Rapporto Tecnico sottoscritto dal personale del  
8 Laboratorio Unico di ARPA FVG, **Allegato 5**).

9 Due campioni (n. progr. 74, 75) sono stati raccolti nella UCP G6 dove era stato già raccolto un  
10 precedente campione, che è andato perso in fase di digestione per caduta accidentale (n. progr. 45,  
11 G6 UCS04 01 F). Diversamente, non sono stati considerati nelle successive elaborazioni i dati di sei  
12 campioni raccolti a distanza di c. 1 mese e appartenenti alla medesima UCP.

### 15 **Campionamento dei suoli**

16  
17 Il campionamento è stato condotto da personale ARPA in quattro UCP identificate come prossimo-  
18 naturali in base alla classificazione Corine Land Cover, di cui due per il contenitore C, e una UCP per  
19 ciascuno dei due contenitori rimanenti. Il campionamento, svolto in due momenti successivi (20  
20 febbraio 2014 e 3 aprile 2014), è stato effettuato in corrispondenza del centro di ciascuna UCP,  
21 secondo la modalità di campionamento non sistematico a croce. Il campione medio composito si  
22 ricava dalla mescolanza di 4 campioni puntuali prelevati all'interno di un area (sito di  
23 campionamento) di circa 10 mq. E' stata utilizzata una trivella manuale dal diametro compreso tra 5  
24 e 7 cm. Nelle UCP F3 (Doberdò del Lago) ed UCP B3 (San Pier d'Isonzo) la profondità di  
25 prelievo dopo aver eliminato lo strato erboso e la cortice della vegetazione, è stata di circa 15  
26 cm; nella UCP A8 (San Canzian d'Isonzo) la profondità di prelievo è stata di circa 30 cm. La trivella è  
27 stata introdotta verticalmente con movimento rotatorio fino alle profondità indicate sopra; è  
28 seguita l'estrazione della trivella con deposizione della carota dentro un sacco di plastica dal volume  
29 superiore a 10 litri che a sua volta è stato posto su un telone asciutto e pulito. Tale procedura è  
30 stata ripetuta per prelevare 4 campioni elementari. Le quattro carote sono state mescolate con  
31 cura all'interno del sacco di plastica ottenendo un campione globale omogeneo. Il campione finale è  
32 stato poi introdotto in un vaso asciutto e pulito di vetro di 1000 ml (tipo Bormioli) e chiuso  
33 ermeticamente. Il vaso è stato etichettato con i riferimenti della zona di campionamento e poi  
34 inserito in un sacchetto di nylon sul quale è stato inserito un cartellino identificativo del luogo di  
35 prelievo e riferimenti al verbale.

### 38 **Mineralizzazione e analisi elementare**

39  
40 *Mineralizzazione* – Tutti i campioni sono stati solubilizzati in ambiente acido tramite  
41 mineralizzazione totale, un processo che garantisce la dissoluzione di tutto il materiale costituente il  
42 campione. Si sono pesati da 0.100 g a 0.250 g di campione a seconda della disponibilità e si è  
43 registrato il peso allo 0.001 g. Si sono aggiunti quindi 7 mL di HNO<sub>3</sub> + 3 mL di H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> + 0.2 mL di HF in  
44 contenitori di teflon decontaminati. Sono stati utilizzati esclusivamente reagenti ad elevata purezza  
45 per la ricerca di metalli in tracce. Mediante forno a microonde (Ethos 1 – MILESTONE) si è eseguito

1 un programma in temperatura tenendo le seguenti condizioni operative: fase1: 0-120°C per 8 min;  
2 fase 2: 120 °C per 3 min; fase 3: 120-200 °C per 8 min; fase 4: 200 °C per 15 min; fase 5:  
3 raffreddamento a T ambiente.

4 I campioni sono stati quindi trasferiti in matracci tarati da 50 mL polipropilene classe A e portati  
5 a volume con H<sub>2</sub>O MilliQ o equivalente per analisi di metalli in tracce. Le soluzioni così ottenute  
6 sono state successivamente filtrate in provette da 10 mL in PP con siringhe usa e getta e filtri da  
7 0.22 µm.

8 *Analisi elementare* – Gli elementi Al, As, Ba, Be, Cd, Ca, Co, Cr, Fe, Mn, Hg, Pb, Cu, Tl, V, Zn sono stati  
9 determinati con uno spettrometro di massa a plasma indotto (ICP-MS) PERKIN-ELMER DRCII  
10 equipaggiato con auto campionatore ESI FAST SC II DX con camera di nebulizzazione in teflon  
11 secondo la metodica UNI EN ISO 17294-1/2007 + UNI EN ISO 17294-2/2005. La concentrazione del  
12 Ni è stata determinata mediante uno spettrofotometro ad assorbimento atomico THERMO SOLAAR  
13 M6 equipaggiato con un fornello di grafite GF95 secondo il metodo APAT CNR IRSA 3220 B Man 29  
14 2003. L'utilizzo del metodo in assorbimento atomico è stato necessario per raggiungere una  
15 maggiore esattezza, poiché in ICP-MS il Nichel è interferito dalla presenza di Ferro e Calcio, elementi  
16 rilevati nei campioni in quantità proporzionalmente importanti. Non sono stati analizzati in AA i  
17 primi quindici campioni.

18 Ogni 7-8 campioni sono stati determinati dei bianchi di processo per la classificazione del  
19 percentile più basso della tabella della naturalità, che sono risultati conformi entro il limite stabilito  
20 dal Laboratorio.

21 L'accuratezza delle procedure di digestione e di analisi è stata verificata analizzando sei  
22 campioni di materiale standard certificato BCR - 482 EC-JRC-IRMM ("Trace elements in lichens")  
23 *Pseudevernia furfuracea*, e introducendo ulteriori tre campioni di questo stesso materiale all'interno  
24 della batteria di campioni sperimentali all'insaputa dell'analizzatore.

25 Con una eccezioni [Ni<sub>(A)</sub>], le percentuali di recupero dei metalli ecotossicologicamente rilevanti  
26 osservate nei campioni noti sono comprese tra un minimo del 74,6% (Cd) e un massimo del 124,4%  
27 (V), e nei tre campioni "ignoti" tra un minimo del 69,6% (Cd) e un massimo del 118,5% (V), con una  
28 media generale del 93,6% e dell'86,4%, rispettivamente (vedi **Tab. 7**).

29 Nel complesso le analisi hanno riguardato 97 campioni, di cui 81 di materiale autoctono (uno  
30 perso), 6+3 di materiale certificato, e 7 di suolo.

### 33 **Analisi statistica dei dati**

34  
35 I descrittori statistici di base sono stati calcolati per l'intera serie di valori originali, quindi per quelli  
36 standardizzati, e ancora per quelli corretti in base al fattore di arricchimento calcolato rispetto  
37 all'alluminio; la stessa procedura è stata seguita per le singole specie per l'intero territorio, quindi  
38 per strato di appartenenza (teorica ed osservata) delle UCP o dei siti di raccolta.

39 La normalità o log-normalità dei dati è stata testata mediante Normal QQ-Plot (Thode 2002)  
40 (vedi Allegato 5). Le specie e gli strati sono stati quindi confrontati statisticamente mediante test  
41 non parametrico U di Mann-Whitney, anche conosciuto come test di Wilcoxon per serie non  
42 appaiate.

43 La correlazione dei valori misurati nelle dieci coppie di UCP accoppiate dell'indagine preliminare  
44 è stata ricalcolata, successivamente integrando anche un'undicesima coppia di valori (solo in una  
45 UCP è stato infatti possibile rintracciare la co-occorrenza sugli stessi alberi di talli delle due specie),

1 dopo aver verificato la non normalità di molti elementi, anche dopo trasformazione logaritmica.

2 I valori medi di concentrazione dei metalli delle due specie sono stati utilizzati per produrre una  
3 classificazione dei metalli, che è stata basata sul calcolo di una matrice simmetrica di somiglianza  
4 basata sull'indice di correlazione di Pearson, a cui è stato applicato l'algoritmo di clustering del  
5 legame completo.

6 Una volta verificata l'inadeguatezza della trasformazione dei valori di concentrazione di una  
7 specie in quelli dell'altra in base a regressione lineare, si è optato per una semplice  
8 standardizzazione ("autoscalatura") dei valori di ciascuna specie in base al rispettivo massimo  
9 assoluto, e quindi identificando in automatico 5 classi, in base ad un algoritmo che massimizza la  
10 somiglianza dei valori all'interno di ciascuna classe, e contemporaneamente la diversità tra due  
11 classi adiacenti. Va sottolineato che non esiste un metodo di divisione in classi migliore a priori. In  
12 questo caso, una volta scelto l'algoritmo, esso è stato applicato in automatico, senza operare alcun  
13 confronto con altri metodi in base ad una presunta "bontà" o "pertinenza" dei risultati ottenuti.

14 Una seconda mappa è stata ottenuta modificando i valori medi dell'elemento in base al fattore  
15 di arricchimento per l'alluminio in base all'appartenenza di ciascuna UCP ad una delle tre principali  
16 tipologie di suolo (vedi **Tab. 12**). Tali dati sono stati anche utilizzati per produrre ordinamenti delle  
17 UCP dopo log-trasformazione dei dati mentre i valori dei singoli campioni sono stati utilizzati per  
18 produrre un secondo ordinamento, per verificare gli elementi legati ai campioni delle due specie.

19 I valori medi e massimi di ciascun elemento osservati in ciascuna specie all'interno di ciascuna  
20 UCP, nonché il rispettivo valore di mediana, sono stati infine riferiti alla scala di  
21 naturalità/alterazione multi specie di Nimis & Bargagli (1998), per agevolare un confronto con i dati  
22 disponibili a livello nazionale. Si ricorda che detta scala è basata su metodiche di mineralizzazione  
23 diverse da quelle qui adottate, in quanto sono in genere condotte in condizioni più blande  
24 ("digestione parziale"). Tale confronto ha quindi significato meramente indicativo.

25 E' stato calcolato un indice complessivo di alterazione di ciascuna UCP, derivante dalla somma  
26 algebrica dei valori medi di ciascun elemento, sia per i valori semplicemente standardizzati rispetto  
27 al rispettivo massimo, che in seguito alla correzione in base al fattore di arricchimento, differenziato  
28 per tipologia di suolo di ciascuna UCP.

29 Per il confronto tra i valori medi di concentrazione delle UCP indicate come interessate dai  
30 massimi relativi di ricaduta al suolo delle polveri emesse dalla centrale a2a e il resto del territorio,  
31 vista l'inevitabile asimmetria numerica, si è preferito adottare un approccio di tipo Monte Carlo. I  
32 dati di partenza erano quelli standardizzati in base al massimo relativo di ciascuna specie e quindi  
33 mediati per ciascuna UCP. Sono stati confrontati due gruppi di UCP per ogni variabile (elemento). I  
34 due gruppi sono stati costituiti in base alla loro localizzazione geografica rispetto ai plumes del  
35 modello diffusionale. In particolare, il gruppo 1 è costituito da 34 UCP mentre il gruppo 2 è  
36 costituito dalle 6 UCP (3 poste ad NW e 3 poste a NE) in cui sono compresi i massimi teorici di  
37 ricaduta del particolato come identificato dal modello diffusionale fornito da ARPA. Per ogni gruppo  
38 di UCP è stata creata una popolazione fittizia costituita da  $n=10000$  elementi. Ogni elemento della  
39 popolazione fittizia può assumere uno tra i valori interni ad un singolo gruppo. Le popolazioni sono  
40 state costituite mediante un sorteggio con reintegro dei singoli valori interni a ciascun gruppo di  
41 UCP ( $n=34$  per il gruppo 1 o  $n=6$  gruppo 2). Tale sorteggio è stato condotto per i due gruppi di ogni  
42 variabile e per ogni popolazione fittizia dei 2 gruppi di ogni variabile è stata calcolata la media e  
43 successivamente la differenza tra le medie dei due gruppi. Tale processo è stato ripetuto 10000  
44 volte per ogni variabile. Ciò ha permesso di identificare l'intervallo di confidenza per la differenza tra  
45 le medie osservate, stabilendo quindi se esse siano o meno significative, per  $p<0,05$ .

1 Tutte le analisi statistiche descrittive, mono- e multivariate sono state effettuate con Microsoft  
2 Office Excel 2003 SP3 (Microsoft corporation, WA, U.S.A.), con estensione Resampling Stats for Excel  
3 2003 (Resampling Stats Inc., Virginia, U.S.A.) per l'analisi Monte Carlo, STATISTICA 6.0 (StatSoft Inc.,  
4 Tulsa, OK, U.S.A.) ed R versione 2.15.1 (R Foundation for Statistical Computing). I riporti cartografici  
5 sono stati condotti mediante ArcGis for desktop 10.2 (ESRI Inc., California,U.S.A).

## 1 RISULTATI

2  
3 I dati analitici relativi agli 81 campioni raccolti nelle 40 UCP dell'area di studio sono riportati in **Tab. 8**, insieme a quelli dei tre campioni di materiale certificato introdotti all'insaputa degli analizzatori. Le statistiche di base, calcolate complessivamente e in base alle due singole specie, sono riportate in **Tab. 9**. Si rimanda al Rapporto Tecnico sottoscritto dal personale del Laboratorio Unico di ARPA FVG (**Allegato 5**) per la descrizione del tipo di distribuzione dei dati di ciascun elemento (normale, log-normale ecc.). Risulta evidente – come già osservato in uno dei precedenti capitoli – che le due specie hanno valori diversi per molti elementi (**Tab. 9**). I massimi assoluti di Al, Ba, Ca, Co, Cr, Pb, Tl e Zn si osservano in *F. caperata*, i restanti (tranne tre, quasi identici nelle due specie: Be, Cd e V) in *X. parietina*. Tali massimi non sempre si associano a valori medi o di mediana parallelamente più elevati. Così, a titolo meramente illustrativo, se l'Alluminio ha un massimo assoluto in *F. caperata* ( $1600 \mu\text{g mg}^{-1}$ ), sia la media che la mediana sono più elevate in *X. parietina* (rispettivamente: 0, 28 contro  $0,25 \mu\text{g mg}^{-1}$ ;  $0,25$  contro  $0,23 \mu\text{g mg}^{-1}$ ).

15 Estendendo i campionamenti alle  $16 \times 40 = 640$  UCS di **Fig. 5**, si confidava di rinvenire ulteriori situazioni di co-presenza delle due specie sugli stessi alberi, in modo da arricchire il set di dati già analizzati nel corso dello studio-pilota. In realtà, sebbene in 7 UCP le due specie siano compresenti, solo in un caso è stato possibile reperire contemporaneamente *F. caperata* e *X. parietina* sugli stessi alberi. La nuova serie di dati è stata così aggiunta alla precedente, ben più ricca ( $n=10$ , per cui alla fine  $n=11$ ), sebbene le percentuali di recupero fossero comunque diverse. Si è quindi proceduto a calcolare il coefficiente di Spearman e le rispettive rette di regressione in base alle coppie di valori dei campioni delle due specie (**Tab. 10**). Solo quattro elementi (Mn,  $\text{Ni}_{(A)}$ , Pb e Zn) hanno raggiunto il livello di significatività statistica richiesta ( $p < 0,05$ ), i restanti 7 elementi disponibili avendo un coefficiente di Spearman tipicamente inferiore a 0,5.

25 A titolo esemplificativo, in **Fig. 18a** e in **Fig. 19a** si riportano le rette di regressione calcolate per un elemento del primo gruppo ( $\text{Ni}_{(A)}$ ) e del secondo gruppo (Cu), quindi una retta “significativa” e una retta “non significativa”. Nelle successive figure (**Fig. 18b, 19b**) si riportano invece i valori di bioaccumulo di quello specifico elemento nell'area di studio, con valori di *X. parietina* (la specie con numero minore di campioni) trasformati in quelli di *F. caperata* in base alle rette di regressione di cui sopra, e quindi con tutti i valori di UCP standardizzati rispetto al massimo assoluto e suddivisi in una scala intervallare calcolata automaticamente. E' intuitivo pensare che mentre tale trasformazione sia statisticamente sostenibile nel primo caso ( $\text{Ni}_{(A)}$ , con regressione “significativa”, **Fig. 18b**), non lo sia nel secondo caso (Cu, con regressione “non significativa”, **Fig. 19b**). Tale approccio è stato utile per arrivare alla soluzione qui proposta, che è riassunta dalle **Fig. 18c, 19c**. Queste ultime riportano i risultati di una semplice standardizzazione delle due serie di dati ( $\text{Ni}_{(A)}$ ) di *F. caperata* e  $\text{Ni}_{(A)}$  di *X. parietina* in **Fig. 18**; di Cu di *F. caperata* e Cu di *X. parietina* in **Fig. 19c** standardizzati il valore massimo relativo di ciascuna specie, e calcolando quindi un valore medio per ogni singola UCP. Nel primo caso (**Fig. 18,c**) la congruità dei pattern è molto elevata, con solo 3 UCP (E3, E4 e F5) che cambiano di una classe di attribuzione. Ben diverso il caso del Cu, i cui risultati sono drammaticamente diversi (**Fig. 19,c**). Non c'è praticamente alcuna coincidenza tra le due mappe, quella ottenuta dalla trasformazione dei valori di *X. parietina* in *F. caperata* (**Fig. 19**), e quella invece ottenuta semplicemente standardizzando i valori di ciascuna specie per il rispettivo massimo relativo (così da farli variare tra 0 e 1) (**Fig. 19**). Il problema ovviamente è legato alla scarsa significatività statistica della regressione lineare: la mappa di **Fig. 19** non è semplicemente affidabile, o quanto meno è molto meno affidabile di quella di **Fig. 19**, basata su un confronto diretto dei dati

1 dopo semplice standardizzazione rispetto i due massimi relativi.

2 Di fronte ai risultati problematici delle regressioni lineari di **Tab. 10**, si è quindi optato per la  
3 seguente scelta: i dati originali, suddivisi nei due subset (*F. caperata* e *X. parietina*), sono stati  
4 standardizzati in base al massimo relativo di ciascuna specie. E' stato quindi calcolato il valore medio  
5 per UCP (anche qualora i campioni fossero di specie diverse: nelle tabelle le sette UCP in queste  
6 condizioni sono segnate con un asterisco) (**Tab. 11**), e nel riporto cartografico i valori sono stati  
7 quindi suddivisi in una scala con cinque classi intervallari calcolate automaticamente (**Figg. 28-43**).  
8 Queste mappe si completano con la scala multi-specie (Nimis & Bargagli 1999) ai cui due lati sono  
9 state riportate, in corrispondenza delle classi di appartenenza, il rispettivo valore massimo, quello  
10 della media e della mediana di ciascuna specie. Tale scelta, come già discusso in precedenza, non è  
11 rigorosa, perché i nostri dati sono stati ottenuti tramite digestione totale (che porta a un  
12 incremento del valore di concentrazione di elementi, in particolare di quelli presenti in minerali  
13 poco solubili) e perché ormai sappiamo che specie diverse dovrebbero avere scale loro dedicate. In  
14 assenza di queste (ma vedi **Appendice 4** per alcuni esempi risolti diversamente), la scelta qui seguita  
15 sembra l'unica percorribile, ma va sottolineato una volta di più che si tratta di una informazione non  
16 rigorosa.

17 La matrice 40 UCP × 16 elementi di **Tab. 11** è stata quindi sottoposta a processi di classificazione  
18 automatica, al fine di individuare gruppi di elementi con simile distribuzione sul territorio (**Fig. 20**), e  
19 gruppi di UCP, con simile composizione elementare del materiale analizzato (**Fig. 21**). In  
20 quest'ultimo caso, i diversi gruppi individuati sono stati rappresentati cartograficamente,  
21 associando a ciascun gruppo di UCP un colore diverso (**Fig. 22**). La prima classificazione (**Fig. 20**)  
22 mette in evidenza due principali gruppi di metalli, equivalenti per numerosità (n=8; si ricorda che in  
23 fase di elaborazione dei dati è stato eliminato il Nichel). Il primo gruppo è formato da due  
24 sottogruppi principali, il primo con Hg, Zn, Mn e Cu, il secondo da V, Co, As e Cd; il secondo gruppo  
25 vede tre elementi meno correlati (Tl, Pb e Ca), e un gruppo di elementi mutuamente altamente  
26 correlati: Cr, Ba, Be, Fe e Al. E' interessante notare che alcune associazioni tra elementi sono state  
27 già evidenziate in precedenti studi sul territorio: in particolare, quella tra As e V (anche con il Cd),  
28 mentre non deve stupire la posizione isolata del Hg, l'unico elemento disperso prevalentemente in  
29 forma gassosa; altrettanto interessante la posizione isolata del Tl, che evidentemente ha una origine  
30 del tutto diversa da quella degli altri elementi, anche del suo stesso gruppo.

31 I sei principali gruppi di UCP individuabili nel dendrogramma di **Fig. 21**, di numerosità molto  
32 variabile, identifica senza dubbio un gruppo di UCP (1) in cui si osservano i valori standardizzati più  
33 elevati in tutta l'area di studio, come si desume facilmente dall'analisi di **Tab. 14**, in cui si riportano i  
34 valori medi dei diversi elementi (riordinati in base al dendrogramma di **Fig. 20**) per ciascun gruppo di  
35 UCP di **Fig. 21**. A questo gruppo si contrappongono in definitiva i gruppi 5 e 6, che hanno i valori  
36 medi più bassi per la maggioranza degli elementi, differenziandosi mutualmente per alcuni scarti in  
37 quattro soli elementi: V, As, Ca e Be, mentre i rimanenti tre gruppi si collocano in una posizione  
38 intermedia tra questi estremi, ma comunque a buona distanza dal gruppo 1. Le UCP di questi (D7,  
39 E5, E6, G6) coprono la città di Monfalcone e i suoi immediati dintorni, quindi da questo punto di  
40 vista si potrebbe già concludere che la conurbazione più importante nell'area di studio  
41 effettivamente è sottoposta ad una perturbazione nella deposizione di particolato, con un  
42 arricchimento che sebbene non estremo, è comunque significativo, e statisticamente diverso da  
43 quello dei restanti gruppi. Resta da verificare se questa perturbazione sia effettivamente  
44 riconducibile alle emissioni della centrale a2a. Prima di affrontare questo aspetto, bisogna però  
45 considerarne un altro, che senza dubbio potrebbe modificare in maniera significativa queste prime

1 conclusioni, e cioè l'apporto terrigeno.

2 Una delle *vexatae quaestiones* del biomonitoraggio di elementi in traccia con muschi e licheni  
3 che non ha ancora trovato una risposta condivisa da tutta la comunità scientifica internazionale  
4 riguarda la standardizzazione dei dati in base ad un fattore di arricchimento per l'apporto di polveri  
5 di origine terrigena. Questa è una importante componente del particolato sospeso in atmosfera,  
6 derivando dal sollevamento di particelle per opera del vento (erosione eolica, particolarmente  
7 importante nelle zone e nei periodi in cui i suoli sono privi di vegetazione, come ad esempio nei  
8 nostri campi lavorati in periodi secchi), ma anche per il passaggio di autoveicoli (ad es. su strade  
9 sterrate ma anche più comunemente sulle stesse strade asfaltate). La composizione di queste  
10 particelle, di dimensioni molto variabili, dipende strettamente dalla composizione mineralogica dei  
11 suoli superficiali e delle rocce eventualmente esposte. Tipicamente, suoli su rocce calcaree e  
12 arenacee sono ricchi in alluminio, ferro, calcio; suoli su rocce silicee effusive e intrusive sono ricchi  
13 anche in molti elementi più rari e spesso, tossicologicamente rilevanti (per es. As, Hg ecc.). In zone  
14 costiere altrettanto importante può essere anche l'aerosol di origine marina, che tipicamente però  
15 porta ad un arricchimento di pochi, specifici elementi, i più abbondanti nell'acqua del mare (per es.  
16 Cl, Na, I). La componente terrigena rappresenta una importante sorgente per la nutrizione minerale  
17 delle crittogame, ed è quindi logico pensare di voler neutralizzare questa componente quando si  
18 conduce uno studio di biomonitoraggio se si suppone che i fattori perturbativi siano sorgenti  
19 antropiche ben precise. In determinate aree infatti potrebbe capitare che valori molto elevati di un  
20 determinato elemento siano determinati non da una specifica attività antropica, quanto da un  
21 tenore elevato di quello stesso elemento nei minerali del suolo. Caratteristicamente, questo si  
22 osserva a carico di alcuni elementi che non a caso vengono definiti "terrigeni", tra cui l'alluminio e il  
23 titanio. Valori molto elevati di alluminio su un'intera area di studio (in assenza di specifici processi  
24 produttivi) possono essere interpretati come il risultato di un significativo apporto di origine  
25 terrigena.

26 Nelle strategie di raccolta e preparazione del materiale, si adottano una serie di attenzioni per  
27 cercare di limitare il rischio di un arricchimento in particelle di origine terrigena: se la raccolta del  
28 materiale non può essere fatta al di sotto di una altezza standard sul tronco degli alberi (perché le  
29 parti basali dei tronchi sono interessate dal sollevamento di polveri e dagli schizzi della pioggia,  
30 come ogni orticoltore sa molto bene), la cernita del materiale porta ad eliminare quelle parti del  
31 tallo che sono adese al substrato, conservando quelle che, ancora prive di strutture di ancoraggio,  
32 crescono alquanto sollevate da questo, ecc.

33 L'ulteriore opzione è di procedere con una sorta di standardizzazione, applicando quello che  
34 viene chiamato il "fattore di arricchimento" ("*enrichment factor*", EF), che presuppone di conoscere  
35 la composizione elementare dei suoli presenti nell'area di studio, e quindi calcolare un doppio  
36 rapporto, tra l'elemento x e l'elemento usato come tracciante (ad es. l'alluminio) nel campione  
37 analizzato, e quindi nel suolo, e quindi calcolare il loro stesso rapporto. Il valore così ottenuto va a  
38 sostituire quello originale, e potrà essere a sua volta utilizzato per costruire pattern distributivi  
39 eventualmente riconducibili a specifici fonti perturbative.

40 Su queste premesse, e nonostante i bassi valori dell'Alluminio registrati in tutta l'area di studio  
41 come conseguenza delle intense precipitazioni precedenti il campionamento del materiale, la  
42 trasformazione dei dati di **Tab. 11** per il "fattore di arricchimento" è stata condotta in base al  
43 campionamento dei suoli di **Fig. 7b**. Anche in questo caso, l'area di studio mostra tutta la sua  
44 complessità: ci sono tre contenitori di suoli principali, e quindi si è ritenuto corretto procedere con  
45 l'attribuzione delle UCP a uno dei tre contenitori (**Fig. 7b**), e quindi al calcolo del fattore di

1 arricchimento in base ai valori analitici dei rispettivi campioni di suolo (**Tab. 12**). I risultati sono  
2 riassunti in forma tabellare (**Tab. 13**), e quindi mappati congiuntamente a quelli originali (**Fig. 28-**  
3 **43**). I risultati possono essere commentati in base ad alcune premesse fondamentali: i dati originali  
4 di **Tabb. 8,9** non mostrano valori particolarmente elevati di Alluminio: il valore di mediana ricade in  
5 classi di naturalità da alta a molto alta sia per *F. caperata* che *X. parietina* e ciò significa che il 50%  
6 delle UCP si trova certamente in questa situazione. Solo i massimi relativi delle due specie ricadono  
7 invece in classi di alterazione alta o media, riguardando le UCP G6 e D7.

8 La seconda premessa riguarda i dati dei suoli di **Tab. 12**. Ci si può chiedere se abbia senso  
9 procedere con una trasformazione dei dati originali basata su una popolazione statistica così ridotta:  
10 in tutto sono stati analizzati solo 7 campioni, a fronte di 81 campioni di licheni, quindi in un rapporto  
11 1:12. Sembra evidente che in futuro sarebbe opportuno recuperare ulteriori dati analitici sulla  
12 composizione elementare degli strati superficiali di suolo dell'area di studio, per consolidare i  
13 risultati, tanto più che alcuni valori di **Tab. 12** possono essere definiti tranquillamente "anomali"  
14 perché insospettabilmente elevati rispetto gli ambienti di raccolta, ma compatibili, almeno tenendo  
15 in conto il fatto che provengono dal Carso Monfalconese, con le perturbazioni derivanti da uno dei  
16 fronti bellici più virulenti della I Guerra Mondiale.

17 Non è quindi un caso che l'ordinamento (**Fig. 27**) delle UCP in base alla nuova matrice di **Tab. 13**  
18 mostri chiaramente come con l'applicazione dell'EF si determini una modificazione pesante dei dati,  
19 in quanto è immediatamente riconoscibile un gruppo di UCP (non rilevabile nel precedente  
20 ordinamento di **Fig. 26**) che identifica il contenitore "Carso Monfalconese", contrapposto a tutte le  
21 altre UCP. Ciò è dovuto evidentemente alla composizione elementare atipica dei 2 campioni di suolo  
22 prelevati presso Doberdò del Lago, che ha distorto evidentemente il risultato finale.

23 La matrice di **Tab. 13** è stata comunque sottoposta a processi di classificazione sia per ridefinire  
24 gruppi di elementi con simile distribuzione sul territorio (**Fig. 23**) sia per ottenere gruppi di UCP il cui  
25 materiale lichenico ha simile composizione elementare (ovviamente dopo la trasformazione legata  
26 al calcolo dell'EF) (**Fig. 24**), che sono stati quindi rappresentati cartograficamente, associando a  
27 ciascun gruppo di UCP un colore diverso (**Fig. 25**). Inevitabilmente, emergono notevoli differenze  
28 rispetto alle precedenti elaborazioni basate sui dati non trasformati tramite EF (**Fig. 20-22**). La  
29 classificazione degli elementi (**Fig. 23**) permette di riconoscere quattro gruppi principali, sebbene i  
30 valori di distanza siano piuttosto elevati. In questo caso l'elemento più diverso dagli altri è il Tl, che  
31 si associa quindi con V e Pb, mentre il Hg in questo caso si associa, con bassi valori di dissimilarità,  
32 con il Mn e il Co, quindi con Zn, Cu e Ba; un secondo gruppo è formato da Fe, Cr e Be, e un ultimo  
33 gruppo da Cd e As. La classificazione di **Fig. 24** ha portato ad una semplificazione del quadro  
34 riassunto in **Fig. 21**: sono infatti evidenziabili solo quattro gruppi principali di UCP (contro i 6 del  
35 dendrogramma precedente), con una distribuzione sul territorio molto più compatta: il gruppo 1  
36 identifica tutte le UCP del Carso Monfalconese (tranne la E4), il gruppo 2 è formato da 4 UCP  
37 coincidenti con una parte di Monfalcone (E6), la sua periferia occidentale (D6), e due UCP ad uso  
38 agricolo (C7,C8), mentre i rimanenti gruppi 3 e 4 formano sul territorio una sorta di patchwork non  
39 facilmente interpretabile.

40 Almeno in un caso, però, la correzione con il fattore di arricchimento è risultata molto utile, ed è  
41 quella relativa al Mercurio (Hg). Tale elemento è un elemento molto tossico, e viene rilasciato  
42 nell'ambiente da molti processi, sia naturali che antropici, soprattutto in forma gassosa. La nostra  
43 area di studio presenta alcune anomalie relative alla presenza di Hg che sono note da molto tempo.  
44 Le attività estrattive del cinabro, il minerale (un solfuro) da cui si ricava per distillazione il Hg, presso  
45 Idrija, in Slovenia, sono continuate per più di cinque secoli, e anche attualmente continua l'apporto

1 di detriti ricchi in cinabro lungo tutta l'asta fluviale dell'Isonzo, che raccoglie le acque del torrente  
2 Idrjica. Come conseguenza di questo fenomeno, il Golfo di Panzano, la Laguna di Grado e lo stesso  
3 Golfo di Trieste presentano valori anomali di Hg. Nell'area di studio, i valori più elevati sono stati  
4 riscontrati in tre UCP adiacenti al corso dell'Isonzo, e ciò è compatibile con le osservazioni più volte  
5 riportate in letteratura di una elevata presenza di Hg sotto forma di piccole particelle di cinabro nei  
6 terreni circostanti l'Isonzo. Se i valori di contenuto di elementi vengono corretti per il fattore di  
7 arricchimento, tali massimi vengono ridimensionati (per il contenuto relativamente elevato dei  
8 campioni di suolo dei contenitori A e B analizzati, vedi **Tab. 12**), ed emerge invece una relativamente  
9 uniforme contaminazione dei campioni raccolti nell'area carsica (i campioni di suolo del contenitore  
10 carsico hanno valori di concentrazione inferiori di un ordine di grandezza rispetto quelli dei  
11 contenitori della pianura isontina, vedi **Tab. 12**).

12 Per fornire delle immagini di sintesi, si sono calcolate le sommatorie dei valori di ciascun  
13 elemento, standardizzati rispetto al massimo relativo delle due specie di lichene, e quindi  
14 mappando i valori, che sono stati suddivisi nelle cinque classi ordinali già usate per tutte le **Figg. 28-**  
15 **43**. Questa operazione ha riguardato sia i dati originali, i cui risultati sono riportati in **Fig. 44**, sia i  
16 dati trasformati tramite EF, i cui risultati sono riportati in **Fig. 45**. E' evidente che nel primo caso  
17 effettivamente i valori più elevati sono concentrati nell'area monfalconese, con estensione sia ad E  
18 che ad W, mentre nel secondo caso questa impronta monfalconese si attenua in maniera drastica, e  
19 compare una situazione molto più a "pelle di leopardo", con un massimo assoluto addirittura in  
20 corrispondenza della UCP G1, e quattro UCP sulle 7 della seconda classe più elevata collocate  
21 sull'ellissoide del Carso Monfalconese.

22 Per cercare di verificare se la centrale a2a possa essere individuata tra le sorgenti emittenti  
23 responsabili dei pattern evidenziati, in particolare quello di **Fig. 44**, che sembra essere il più "logico"  
24 e meno condizionato da alcuni fattori cogenti quali la scarsa numerosità campionaria dei suoli  
25 analizzati, e l'ipotetica aberrazione compositiva di alcuni dei suoli analizzati, è stato usato il modello  
26 di ricaduta delle polveri su base annuale recentemente elaborato dal Centro Regionale di  
27 Modellistica Ambientale di ARPA FVG in base alla richiesta del consulente tecnico della procura  
28 presso il Tribunale di Gorizia. Il nuovo modello prende in considerazione solo il particolato di  
29 dimensioni diametriche inferiori ai 10 micrometri (PM<sub>10</sub>), ed è costruito in base ai dati meteo del  
30 2005 (non è stato possibile avere a disposizione un modello costruito *ad hoc* per i dati del semestre  
31 precedente alla raccolta del materiale). Il nuovo modello non considera la ricaduta delle polveri più  
32 grossolane, che si può immaginare interessi la zona più prossima di qualsiasi fonte emittente. E'  
33 importante sottolineare che il nuovo modello si discosta sensibilmente dai due modelli elaborati  
34 ancora nel 1994 dal Dipartimento di Energetica dell'Università di Trieste, e alla base dei  
35 procedimenti autorizzativi della centrale. Tali modelli (ripresi in **Fig. 10**) sono stati alla base dello  
36 studio preliminare commissionato dal Dott. Vescovini della SBE-Varvit. Si è dimostrato in quella sede  
37 che il modello di Fig. 10a non descrive propriamente la ricaduta delle polveri, perché il materiale  
38 lichenico autoctono raccolto nelle UCP (ma esternamente alle rispettive UCS, campionate invece nel  
39 corso del presente studio) A6, F2 e G1 non presenta sostanziali differenze in contenuto di elementi  
40 rispetto a quello raccolto nelle rispettive UCP di controllo, A8, F3 e G4, con la curiosa inversione di  
41 valori nella coppia G1/G4, per cui la seconda UCP risulta avere valori più elevati della prima UCP, pur  
42 essendo questa il presunto controllo. Il nuovo modello risolve in maniera convincente tale  
43 inversione dei valori di accumulo, perché l'UCP G4 sarebbe interessata da ricaduta al suolo in  
44 maniera molto più significativa della G1, confermando le nostre osservazioni a questo proposito.  
45 Dalla sovrapposizione del reticolo di campionamento di **Fig. 2** al modello di ricaduta si sono infatti

1 individuate le UCP che hanno la maggiore probabilità di essere interessate da un apporto di PM10  
2 derivante dai processi di combustione della centrale termo-elettrica (Fig. 47). Tali UCP sono sette:  
3 D5, E6, E5, F6, F5, G5, G4. Una di queste, la F6, è stata in seguito eliminata dal modello applicato  
4 perché legata ad un unico campione di *X. parietina* raccolto in un ambiente giudicato al limite  
5 dell'accettabilità (vedi scheda-stazione in Appendice). Un primo confronto sommario può derivare  
6 dal confronto di Fig. 44 con Fig. 47. I valori più elevati di carico di elementi interessa UCP che sono  
7 più periferiche rispetto alle sette sopra menzionate; si tratta in questo caso delle UCP C6, C7, D7,  
8 G5. Ciò suggerisce che altre attività produttive potrebbero essere sorgenti di emissione importanti  
9 sul territorio, oppure si dovrebbe ammettere che il modello non descriva adeguatamente i  
10 fenomeni coinvolti.

11 Per una verifica più puntuale del contributo della centrale a2a, si è optato per un metodo  
12 Monte Carlo applicato per un confronto diretto tra due sottopopolazioni delle 40 UCP che formano  
13 l'area di studio: (a) le (7-1=6) UCP di cui sopra, maggiormente interessate dai fenomeni di ricaduta a  
14 terra delle polveri della centrale a2a, e (b) le rimanenti 34 UCP. In una seconda fase le 6 UCP sono  
15 state ulteriormente suddivise in due sottogruppi, definiti "di NW" (UCP D6, E5, E6) e "di NE" (UCP  
16 F5, G4, G5). L'analisi si basa su popolazioni fittizie dei 2 gruppi di UCP di cui si calcola la media della  
17 variabile in questione, e successivamente la differenza tra le medie dei due gruppi, iterando il  
18 processo 10.000 volte; in questo modo è possibile definire un intervallo di confidenza, che a sua  
19 volta permette di valutare la significatività delle differenze calcolate tra le medie delle due  
20 popolazioni reali di UCP. I risultati sono riassunti in Tab. 15 (confronto "6 UCP contro 34"), in Tab. 16  
21 (confronto "3 UCP di NW contro 34"), e in Tab. 17 (confronto "3 UCP di NE contro 34"). E' solo  
22 apparentemente sorprendente che i risultati di Tab. 15 indichino come statisticamente diversi ben  
23 12 elementi su 16, con l'eccezione quindi di Al, Ca, Pb e Tl. In effetti l'analisi non afferma che nelle 6  
24 UCP si registrino i massimi assoluti, ma che il valore medio calcolato al loro interno sia  
25 statisticamente diverso e più elevato dal resto dell'area di studio. Le cose più interessanti si notano  
26 però ripetendo la stessa analisi sui due sottogruppi, di NW e di NE. I risultati sono riassunti in forma  
27 schematica in Fig. 48. Gli elementi significativamente diversi sono 11 nel primo caso, e solo 6 nel  
28 secondo. Cinque elementi sono comuni ai due insiemi (As, Cu, Mn, Hg, Zn), sei caratterizzano quindi  
29 le UCP di NW (Ba, Be, Cr, Co, Fe V), e uno le UCP di NE (Cd). Il fatto che la zona di ricaduta del  
30 "plume" della centrale a2a sia caratterizzato da una distribuzione eterogenea di elementi (così come  
31 del resto si può desumere direttamente dall'esame delle Figg. 28-43), permette di ipotizzare che  
32 altre fonti emittenti interferiscano fortemente nel determinare i fenomeni osservati. E' anche  
33 interessante sottolineare come la classificazione degli elementi di Fig. 20, basata su un approccio  
34 molto diverso, abbia messo in evidenza gruppi di elementi che ritroviamo nello schema di Fig. 48, a  
35 sottolineare che sebbene i fenomeni non siano particolarmente imponenti, ciò nonostante siano  
36 sufficientemente "robusti" da confermarsi in contesti diversi.

37 Si è cercato di circostanziare quali siano i possibili processi coinvolti nei trend di Fig. 48. Si sono  
38 quindi incrociate le informazioni disponibili in letteratura sul legame tra uso degli elementi nei  
39 processi produttivi e sulla presenza di tali processi produttivi nell'area di studio (come desunto  
40 dall'Ufficio Emissioni in ambiente della Provincia di Gorizia). I risultati sono riassunti in Tab. 18.

41 Dall'incrocio di questi dati con quelli appunto di Fig. 48 si può dunque ipotizzare che le UCP a  
42 SW possano essere interessate dalla ricaduta di polveri derivanti dalla lavorazione di acciai, leghe  
43 speciali e uso massiccio di saldature e tagli termici, vista la presenza di Ba, Be, Co, Cr, Fe e V, mentre  
44 per le UCP di NE, interessate dalla ricaduta di particolato ricco in Cd, si dovrebbe ipotizzare (a) un  
45 possibile effetto legato alla presenza di un impianto chimico che produce polimeri o una cartiera,

1 oppure (b) che il modello non descriva ottimamente quanto successo nei sei-otto mesi precedenti la  
2 raccolta del materiale analizzato, per cui la ricaduta interesserebbe anche l'UCP G6.

3 Si può ipotizzare che per As, Cu, Mn, Hg e Zn, compresenti sia nelle UCP di NW che di NE, e forse  
4 per lo stesso Cd, la principale fonte emittente sia effettivamente la centrale termoelettrica, in  
5 quanto non si conoscono sul territorio altre attività, definite in base alla tipologia produttiva, che  
6 possano rilasciare in quantità così significative questi elementi, sebbene non sia possibile escludere,  
7 per alcuni di essi, un effetto sommatorio legato ad emissioni o rilasci di più attività produttive. In  
8 attesa di poter acquisire, per tramite dell'Ufficio Emissioni in ambiente della Provincia di Gorizia, la  
9 localizzazione esatta nell'area di studio delle singole attività produttive, associate ai rispettivi  
10 processi industriali, è prematuro tracciare delle conclusioni definitive.

11 Rimane da sottolineare che, se accettiamo il quadro di **Fig. 44** come quello più pertinente a  
12 descrivere la realtà – articolata e complessa – dell'area di studio, non si può attirare l'attenzione sul  
13 fatto che gli elevati valori di certi elementi riscontrati nella UCP E6 legati alla lavorazione dei metalli  
14 (dalla carpenteria all'industria metalmeccanica specializzata) risulterebbero compatibili con (a) la  
15 collocazione sul territorio di importanti impianti produttivi, e (b) con i venti prevalenti a terra, che  
16 possono spiegare lo spostamento in direzione NE-SW del particolato più grossolano eventualmente  
17 rilasciato in atmosfera da sorgenti presenti in E5 e E6 (vedi *infra* per ulteriori osservazioni).

18 E' interessante notare che gli elementi coinvolti sono essenziali quanto frequenti costituenti di  
19 leghe metalliche ampiamente utilizzate nelle industrie metalmeccaniche e nei cantieri navali, che  
20 lavorano importanti quantità di materiali metallici, e spesso direttamente all'aperto. Cromo,  
21 Manganese e Vanadio sono infatti costituenti importanti di acciai inossidabili, acciai speciali, leghe  
22 di alluminio, quando non di materiali abrasivi e pitture (vedi per es. il Cromo). Il Bario invece è un  
23 costituente importante delle leghe usate per le saldature e nei cuscinetti. E' possibile quindi  
24 ipotizzare che alcune delle attività produttive insediate nella UCP E6, in seguito al rilascio  
25 nell'ambiente di particolato ricco in questi stessi elementi, concorrano a modificare la composizione  
26 media dei licheni autoctoni. La prevalenza delle masse d'aria in movimento dal settore orientale  
27 porterebbero quindi ad una dispersione verso occidente, determinando i gradienti di  
28 concentrazione che sono stati osservati a carico di questi elementi lungo la direttrice E6-A6 (vedi  
29 **Figg. 50,51**). Al momento però non si è potuto identificare nell'area di studio alcuna altra attività  
30 produttiva oltre alla centrale a2a che possa spiegare un significativo rilascio ambientale di Arsenico.  
31 Questo elemento, in passato già usato quale componente di pesticidi per l'agricoltura e integratore  
32 minerale nell'allevamento suinicolo, ha come principali fonti di emissione le attività di escavazione  
33 mineraria e i processi di lavorazione di minerali (che sono assenti nell'area di studio), e i processi di  
34 combustione di carbone (stime aggiornate quantificano in circa l'87% il contributo di questa fonte  
35 alla quantità immessa annualmente nell'ambiente nel Regno Unito). A questo elemento va poi  
36 aggiunto il Cadmio, il cui uso quale componente di leghe metalliche è limitato a quelle per la  
37 saldatura e i cuscinetti, e il cui rilascio ambientale può essere ricondotto alla combustione di  
38 combustibili fossili (metano escluso), vista l'assenza nell'area di studio di industrie petrolchimiche,  
39 della lavorazione della plastica e di inceneritori, che sono le altre fonti putative di questo elemento.  
40 Uno scenario alternativo deve però anche tenere conto del fatto che i massimi di concentrazione di  
41 più di una decina di metalli (tutti compatibili con la combustione del carbone, vedi Nalbandian 2012)  
42 sono stati osservati nelle UCP D7 e G6 in base a campioni raccolti in ambiente agricolo (D7) o  
43 prossimo-naturale (G6). E' importante sottolineare che l'uso del modello diffusionale discusso in  
44 precedenza non è infatti esente da critiche. Esso si basa sulle condizioni meteo registrate nel corso  
45 del 2005, mentre non è stato possibile avere a disposizione un modello basato sulle condizioni

1 meteo del periodo di 6-8 mesi precedenti i campionamenti (corrispondenti all'età media del  
2 materiale analizzato, vedi *supra*). Se le condizioni meteo, in particolare i regimi dei venti, del 2013  
3 sono state molto diverse da quelle del 2005, o banalmente se le condizioni meteo del periodo  
4 agosto-febbraio sono diverse da quelle dell'intero anno, si capisce immediatamente che diventa  
5 criticabile usare il modello per identificare le UCP più interessate dalla ricaduta al suolo del  
6 particolato. Al contrario, diventa abbastanza automatico identificare tali massimi di ricaduta nelle  
7 UCP D7 e G6, visti i valori registrati (**Tab. 11**). In questo caso, la centrale a2a risulterebbe una  
8 sorgente più importante di elementi per il territorio di quanto non discusso in precedenza, con  
9 massimi di ricaduta a c. 4 km dal camino. In questo modo si giustificherebbe anche la stretta  
10 correlazione osservata tra Arsenico e Vanadio, che sono traccianti importanti della combustione di  
11 carbone (Nalbandian 2012) (vedi **Fig. 55**). Senza dubbio però in altre UCP (per es. E5 ed E6, che sono  
12 associate a D7 e G6 nella classificazione di **Fig. 21**) la perturbazione deve derivare anche da altre  
13 attività industriali presenti in loco, ma con raggi di ricaduta più contenuti, perché i punti di  
14 emissione non sono ad altezze importanti da terra, come succede invece per il camino della centrale  
15 a2a, che raggiunge i 130 m.

## 1 CONCLUSIONI

2  
3 Lo studio è stato condotto in condizioni non ottimali per quanto riguarda in primo luogo dalla  
4 disponibilità di materiale autoctono in quantità sufficienti in tutte le UCP dell'area di studio, e di ciò  
5 ne hanno sofferto le stesse analisi chimiche, le cui percentuali di recupero non sono state sempre  
6 ottimali per tutti gli elementi, tanto da determinare l'eliminazione del Nichel nella fase successiva di  
7 elaborazione dei dati. Ciò nonostante, è stato possibile definire che:

8 (i) rispetto all'indagine preliminare, risulta confermata la pronunciata ricaduta di polveri  
9 nell'UCP E6, e trova spiegazione l'inversione osservata tra una UCP di controllo (G4) e una  
10 UCP "potenzialmente inquinata" (G1) individuata in base al un vecchio modello di  
11 ricaduta delle polveri al suolo, in quanto un nuovo modello diffusionale identifica G4  
12 quale una delle UCP interessate dalla ricaduta al suolo delle polveri emesse dalla centrale  
13 a2a, mentre al contrario G1 risulta esterna al "plume" di ricaduta.

14 (ii) esiste un gradiente molto netto di concentrazione a carico di numerosi elementi lungo una  
15 direttrice Est-Ovest che passa attraverso la zona dove sono concentrate le principali  
16 realtà produttive dell'area di studio, con decremento da E6 ad A6;

17 (iii) alcune UCP, situate immediatamente a NW (D6, E5, E6) e a NE (F6, G5, G6) della centrale  
18 termoelettrica a2a, corrispondenti alle zone associate alla massima probabilità di ricaduta  
19 prevista dal modello per la centrale su base annua, mostrano valori statisticamente più  
20 elevati per 12 elementi rispetto alle restanti UCP dell'area di studio; la difforme  
21 distribuzione di questi elementi nelle UCP situate a NW rispetto a quelle a NE lascia però  
22 ipotizzare che altre fonti emittenti interferiscano fortemente nel determinare i fenomeni  
23 osservati;

24 (iv) si può dedurre che le UCP a NW possano essere interessate dalla ricaduta di polveri  
25 derivanti dalla lavorazione di acciai, leghe speciali e uso massiccio di saldature e tagli  
26 termici, per la presenza di Bario, Berillio, Cobalto, Cromo, Ferro e Vanadio; tale fenomeno  
27 però è ancora più intenso nell'UCP D7, a SW rispetto alla zona che ospita gli stabilimenti  
28 più importanti.

29 (v) le UCP di NE potrebbero essere interessate dalla ricaduta di particolato ricco in Cadmio,  
30 legato alla presenza di un impianto chimico che produce polimeri o una cartiera;

31 (vi) per Arsenico, Rame, Manganese, Mercurio e Zinco, compresenti sia nelle UCP di NW che di  
32 NE, si deve ipotizzare che la principale fonte emittente sia la centrale termoelettrica, in  
33 quanto non si conoscono sul territorio altre attività, definite in base alla tipologia  
34 produttiva, che possano rilasciare in quantità significative questi elementi, alcuni dei quali  
35 sono stati evidenziati anche da precedenti studi di biomonitoraggio in alcuni siti dell'area  
36 di studio.

37 (vii) Una interpretazione alternativa a quella dei punti (iii)-(vi) tiene in considerazione il fatto  
38 che i massimi di concentrazione di più di una decina di metalli sono stati osservati nelle  
39 UCP D7 e G6 in ambienti agricoli o prossimo-naturali, al di fuori del "plume" descritto dal  
40 nuovo modello diffusionale e troppo distanti da sorgenti alternative che hanno punti di  
41 emissione ad altezze contenute; si può ipotizzare che le condizioni meteo nel periodo  
42 precedente i campionamenti siano state sufficientemente diverse da quelle del 2005  
43 usate per elaborare il modello stesso, rendendo di fatto poco sensata la scelta di usarlo  
44 per identificare le UCP con ricadute al suolo più importanti; in questo caso, la centrale  
45 a2a risulterebbe una sorgente importante di elementi per il territorio, con massimi di

1 ricaduta a c. 4 km dal camino; si giustificerebbe in questo modo anche la stretta  
2 correlazione osservata tra Arsenico e Vanadio, che sono traccianti importanti della  
3 combustione di carbone; senza dubbio però in alcune altre UCP (per es. E5 ed E6) la  
4 perturbazione deriva anche da altre attività industriali presenti in loco, ma con raggi di  
5 ricaduta più contenuti;

6 (viii) la contaminazione riscontrata nell'area di studio non è comunque generalmente elevata; i  
7 valori medi e le mediane di tutti gli elementi ricadono in classi di naturalità alta o molto  
8 alta. Solo i massimi assoluti di quattro metalli (Alluminio, Arsenico, Rame e Ferro)  
9 rientrano nelle classi di maggiore alterazione; inutile sottolineare che tra questi quello  
10 che desta maggior interesse tossicologico è senza dubbio l'Arsenico.

11 Resta infine da evidenziare il fatto che i dati acquisiti in base a diverse campagne di biomonitoraggio  
12 ambientale fin qui condotte nell'area di studio (variamente definita nella sua estensione),  
13 identificano l'Arsenico e il Cadmio quali elementi le cui concentrazioni si discostano in maniera  
14 significativa dai valori prossimo-naturali delle varie matrici biologiche analizzate. In questo studio si  
15 dimostra che il pattern distributivo del primo elemento è congruente con una ipotetica emissione  
16 legata alla centrale a2a, sebbene le concentrazioni osservate nelle due matrici da noi analizzate non  
17 siano particolarmente elevate nell'intera area di studio, ma raggiungano concentrazioni atipiche in  
18 alcune UCP. Si deve inoltre sottolineare che la centrale a2a potrebbe essere responsabile in parte  
19 anche dell'arricchimento in altri elementi le cui concentrazioni si discostano anche in maniera più o  
20 meno significativa dai valori prossimo-naturali. E' molto probabile però che sorgenti significative di  
21 questo secondo gruppo di elementi siano anche altre attività produttive presenti sul territorio.

22 Pure con i limiti legati all'impossibilità di condurre l'indagine con un'unica specie, la disponibilità  
23 non ottimale di materiale in molte UCP e le atipiche condizioni meteorologiche nel periodo  
24 immediatamente precedente i prelievi in campo, il presente studio ha comunque permesso di  
25 evidenziare alcuni pattern distributivi delle polveri sospese, costituendo una solida base  
26 propedeutica per il prosieguo delle indagini, che potrebbero verificare le ipotesi qui avanzate sulla  
27 base dei dati disponibili.

28

## Bibliografia

- Adamo P., Crisafulli P., Giordano S., Minganti V., Modenesi P., Monaci F., Pittao E., Tretiach M., Bargagli R., **2007**. Lichen and moss bags as monitoring devices in urban areas. Part II: trace element content in living and dead biomonitors and comparison with synthetic materials. *Environmental Pollution* **146**: 392-399.
- ANPA, **2001**. Manuali e Linee Guida 2/2001. ANPA, Agenzia Nazionale per la Protezione dell'Ambiente, Roma, 85 pp.
- Bettinelli M., Perotti M., Spezia S., Baffi C., Beone G.M., Alberici F., Bergonzi S., Bettinelli C., Cantarini P., Mascetti L., **2002**. The role of analytical methods for the determination of trace elements in environmental biomonitors. *Microchemical Journal* **73**: 131-152.
- Gentili J., **1964**. Il Friuli – I climi. Camera di Commercio, Industria, Agricoltura di Udine, Udine, 595 pp.
- Giordani P., Modenesi P., Tretiach M., **2003**. Determinant factors for the formation of the calcium oxalate minerals, weddellite and whewellite, on the surface of foliose lichens. *Lichenologist* **35**: 255-270.
- Kodnik D., Candotto Carniel F., Licen S., Tollo A., Barbieri P., Tretiach M., **2013**. Biomonitoraggio della deposizione di elementi in traccia e IPA mediante trapianti di *Pseudevernia furfuracea*: effetti della stagionalità. Notiziario della Società Lichenologica Italiana **26**: 14.
- Loppi S., **2006**. Licheni come bioaccumulatori di elementi in traccia: stato della ricerca in Italia. *Biologia Ambientale* **20**: 69-78.
- Malaspina P., Giordani P., Modenesi P., Abemoschi M.L., Magi E., Soggia F., **2014**. Bioaccumulation capacity of two chemical varieties of the lichen *Pseudevernia furfuracea*. *Ecological Indicators* **45**: 605-610.
- Michelutti G., Barbieri S., Bianco D., Zanolla S., Casagrande G., **2006**. Suoli e Paesaggi del Friuli Venezia Giulia. 2. Province di Gorizia e Trieste. Note illustrative. ERSA – Agenzia Regionale per lo sviluppo rurale Servizio ricerca e sperimentazione, Pozzuolo del Friuli, 636 pp.
- Minganti V., Capelli R., Drava G., De Pellegrini R., Brunialti G., Giordani P., Modenesi P., **2003**. Biomonitoring of trace metals by different species of lichens (*Parmelia*) in North-West Italy. *Journal of Atmospheric Chemistry* **45**: 219-229.
- Nalbandian H., **2012**. Trace element emissions from coal. IEA Clean Coal Centre, 89 pp.
- Nimis P.L., Bargagli R., **1999**. Linee-guida per l'utilizzo di licheni epifiti come bioaccumulatori di metalli in traccia. In Piccini C., Salvati S. (Eds): Atti del workshop "Biomonitoraggio della qualità dell'aria sul territorio nazionale". ANPA, serie Atti 2/1999, Roma, pp. 279-287.
- Nimis P.L., Andreussi S., Pittao E., **2001**. The performance of two lichen species as bioaccumulators of trace metals. *Science of the Total Environment* **275**: 43-51.
- Nimis P.L., Skert N., Castello M., **1999**. Biomonitoring of trace metals by lichens in high-risk areas of Friuli-Venezia Giulia (NE Italy). *Studia Geobotanica* **18**: 3-49.
- Thode H.C., **2002**. Testing for normality. CRC Statistics, Textbooks and Monographs, vol. 164. CRC Press, Boca Raton.
- Tretiach M., Baruffo L., **2001a**. Contenuto di elementi in traccia in talli di *Parmelia borrieri* e *Xanthoria parietina* raccolti sullo stesso forofita. Notiziario della Società Lichenologica Italiana **14**: 70.
- Tretiach M., Baruffo L., **2001b**. Depositione di metalli nella Pedemontana Pordenonese. Uno studio basato sui licheni come bioaccumulatori. Pordenone, Provincia di Pordenone, 64 pp.
- Tretiach M., Pittao E., **2008**. Biomonitoraggio di metalli mediante licheni in cinque aree campione della provincia di Pordenone: stato attuale e confronto con i dati del 1999. Pordenone, Provincia di Pordenone, 77 pp.
- Tretiach M., Adamo P., Bargagli R., Baruffo L., Carletti L., Crisafulli P., Giordano S., Modenesi P., Orlando S., Pittao E., **2007**. Lichen and moss bags as monitoring devices in urban areas. Part I. Influence of exposure on sample vitality. *Environmental Pollution* **146**: 380-391.
- Tretiach M., Candotto Carniel F., Loppi S., Del Bianco C., Bortolussi A., Mazzillis D., Carniel A., **2011**. Lichen transplants as a suitable tool to identify mercury pollution from waste incinerators: a case study from NE Italy. *Environmental Monitoring and Assessment* **175**: 589-600.

### Siti web

<http://it.climate-data.org/location/13762/> (consultato il 04/07/2014).

Il responsabile scientifico della convenzione  
per ARPA FVG  
Dr Fulvio Daris

Il responsabile scientifico della convenzione  
per DSV - UniTs  
Prof. Mauro Tretiach

Palmanova, agosto 2014

Trieste, 13 agosto 2014