

***PIANO DI MONITORAGGIO AMBIENTALE DELL'AREA  
INTERESSATA DALLE RICADUTE DELL'IMPIANTO  
ENERGONUT S.P.A. SITO IN POZZILLI (IS)***

***INDAGINE DI BIOACCUMULO  
Campagna di monitoraggio 2011 2012***

***PIANO DI MONITORAGGIO AMBIENTALE DELL'AREA INTERESSATA DALLE  
RICADUTE DELL'IMPIANTO ENERCONUT S.P.A. SITO IN POZZILLI (IS)***

***INDAGINE DI BIOACCUMULO  
Campagna di monitoraggio 2011 2012***

*A cura di:*

*- Giovanni Sardella \**

*Con la collaborazione di:*

*- Luigi De Tullio \*\**

*\* Direzione Tecnico Scientifica ARPA Molise, Via U. Petrella 1, 86100 Campobasso*

*\*\* Dipartimento Provinciale di Isernia ARPA Molise, Via Berta 1, 86170 Isernia*

## Indice

<b>1</b>	<b>Scopo dell'indagine.....</b>	<b>4</b>
<b>2</b>	<b>Area di studio.....</b>	<b>4</b>
<b>3</b>	<b>Materiali e metodi .....</b>	<b>6</b>
	<i>3.1</i> <i>Trattamento dei campioni e analisi di laboratorio.....</i>	<i>6</i>
<b>4</b>	<b>Risultati e discussione.....</b>	<b>7</b>
	<i>4.1</i> <i>Confronto con l'indagine precedente.....</i>	<i>19</i>
	<i>4.2</i> <i>Analisi dei risultati.....</i>	<i>26</i>
	<i>4.3</i> <i>Correlazioni fra gli elementi misurati nei licheni.....</i>	<i>29</i>
<b>5</b>	<b>Conclusioni.....</b>	<b>30</b>
<b>6</b>	<b>Bibliografia.....</b>	<b>31</b>

## 1 Scopo dell'indagine

Lo scopo della presente indagine è stato quello di realizzare uno studio di biomonitoraggio della qualità ambientale tramite licheni epifiti nel territorio interessato dalle ricadute dello Stabilimento Energonut S.p.a., effettuato in conformità alla prescrizione dell' Autorizzazione ordinaria definitiva concessa dalla Regione Molise con Determinazione Dirigenziale n. 287 del 1 luglio 2009, modificata dalla D. D. n. 310 del 31 luglio 2009, per la gestione dell'impianto di coincenerimento ubicato nel Comune di Pozzilli (Is).

Il Piano di monitoraggio ambientale affidato ad Arpa Molise a seguito dell'approvazione della D.G.R. n. 134 del 7 settembre 2010, ha avuto lo scopo di fornire un quadro completo della qualità ambientale del territorio limitrofo allo Stabilimento Energonut, al fine di evidenziare eventuali fenomeni di inquinamento a carico delle matrici ambientali.

Le tecniche di biomonitoraggio utilizzate in questo studio si sono avvalse dei licheni epifiti utilizzati come biomonitore, per valutare lo stato di alcuni parametri ambientali attraverso l'Analisi del bioaccumulo dei metalli in traccia.

I risultati di questo lavoro sono riferibili al secondo anno delle attività di monitoraggio ambientale e riguardano la sezione del Piano di Monitoraggio dedicata al bioaccumulo dei metalli in traccia.

La seconda campagna di monitoraggio ambientale condotta utilizzando i trapianti lichenici di *Evernia prunastri* come bioaccumulatori, si è svolta dal mese di settembre 2011 al mese di marzo 2012 nelle medesime stazioni utilizzate per il primo anno di osservazione.

Come nel primo anno di indagine, è stato valutato l'impatto ambientale prodotto dalle emissioni dello stabilimento Energonut di Pozzilli, in concomitanza con tutte le altre fonti di inquinamento puntuali e diffuse coesistenti nello stesso territorio, attraverso la valutazione del contenuto di elementi in traccia accumulatisi nei talli lichenici, in modo da fornire informazioni sull'andamento dei fenomeni di contaminazione nel tempo.

Lo studio ha permesso di confrontare i valori di deposizione degli elementi in traccia analizzati nei talli lichenici esposti in atmosfera per sei mesi, nei due anni consecutivi di indagine.

## 2 Area di studio

L'area geografica interessata dallo studio di bioaccumulo dei metalli in tracce ricade all'interno dei territori dei comuni di Pozzilli, Montaquila, Monteroduni, Venafro e Filignano, in cui insiste il nucleo Industriale di Pozzilli e dove si potrebbero manifestare gli effetti delle emissioni in atmosfera prodotte dall'impianto di coincenerimento della Società Energonut.

Il territorio in questione è costituito da una pianura alluvionale con altitudine media di circa 200 m. slm., in cui coesistono attività industriali e attività agricole di natura intensiva, praticate su suoli caratterizzati da forte parcellizzazione, da due aree collinari che si sviluppano con orientamento nord-est-sud-ovest lungo i lati destro e sinistro del Fiume Volturno, con altitudini che variano dai 400 ai 900 metri slm..

Su questo territorio così variegato insistono anche quattro aree protette della Rete Natura 2000, costituite da 2 Siti di Importanza Comunitaria (Sic): Cesa Martino e Sorgente Sulfurea di

Triverno, da una Zona di Protezione Speciale (ZPS): La Gallinola Monte Miletto e da un Sic appartenente alla Regione Campania: Fiumi Volturno e Calore.

Le principali sorgenti di traffico veicolare sono costituite dalla strada statale 85 che attraversa la valle e che rappresenta la principale direttrice della Regione Molise verso le Città di Roma e Napoli.

Per quanto riguarda il clima, l'area di studio appartiene alla zona temperata sub-continentale mediterranea, con temperature medie annue da 10°C a 14°C, livelli di piovosità con medie annuali di 700 mm., equamente suddivisi nel periodo autunnale e primaverile.

La complessità del territorio oggetto di indagine, in cui le caratteristiche climatiche, la morfologia dei rilievi, la struttura insediativa dei complessi industriali, nonché la presenza di un importante asse viario che taglia l'intera valle, hanno indotto ad adottare una strategia di monitoraggio sistematica con copertura totale del territorio per un raggio di circa 4 chilometri dal punto di emissione dell'impianto, su 26 punti di monitoraggio.

Seguendo questo schema di campionamento sono stati individuati 26 punti, le cui coordinate geografiche rappresentano il centro di ciascuna stazione. Uno schema di campionamento così concepito permette di evidenziare le aree maggiormente interessate da fenomeni di ricaduta al suolo degli inquinanti, dando altresì la possibilità di discriminare meglio le interferenze dovute alle diverse fonti di emissione e di darne una lettura più corretta.

L'area geografica interessata dallo studio di bioaccumulo dei metalli in tracce è rimasta invariata nei due anni di indagine, rispettando minuziosamente tutti gli accorgimenti relativi alla esposizione dei campioni, ai tempi e al periodo stagionale, per rendere il più possibile confrontabili i dati.

In tabella 1 sono riportate le coordinate geografiche dei punti di campionamento riferite agli alberi su cui sono stati posizionati i campioni di licheni trapiantati, appartenenti alla specie *Evernia prunastri*. Gli alberi utilizzati come supporto dei campioni di licheni sono gli stessi di quelli utilizzati per la prima campagna di monitoraggio, con l'eccezione della stazione 12, il cui albero, in quella stessa campagna di monitoraggio, era stato prematuramente tagliato, facendo mancare il dato analitico relativo a quella stazione.

Dalla tabella è possibile evidenziare l'assenza del riferimento geografico della stazione 10, il cui campione esposto è andato disperso a causa del taglio dell'albero usato come supporto per i talli lichenici trapiantati.

Stazione	coord E	coord N	Stazione	coord E	coord N
1	425600	4595925	16	425376	4597766
2	424438	4595958	17	426723	4597815
3	423674	4595781	18	427530	4597861
4	422566	4595911	20	422549	4594891
5	426490	4595994	21	423725	4594996
6	427479	4595837	22	424514	4594873
7	428545	4595834	23	425578	4595003
9	423945	4597007	24	426152	4594935
11	425735	4597111	26	428237	4595049
12	426528	4596839	28	424563	4593963
13	427507	4597004	29	425585	4594064
14	428617	4597153	34	428064	4594378
15	424424	4597721			

**Tabella 1:** Coordinate UTM (WGS84) delle 25 stazioni di monitoraggio rilevate

### 3 Materiali e metodi

I microinquinanti ricercati nella campagna di monitoraggio 2011/12 sono i medesimi di quelli determinati nel primo anno di osservazione e precisamente: Antimonio (Sb) Arsenico (As) Cadmio (Cd), Cobalto (Co) Cromo (Cr) Manganese (Mn) Mercurio (Hg) Nichel (Ni) Piombo (Pb) Rame (Cu) Tallio (Tl), Vanadio (V).

Il campionamento è stato effettuato tramite l'utilizzo di licheni appartenenti alla specie *Evernia prunastri* raccolti in un'area naturale non contaminata in provincia di Isernia (Sessano del Molise coordinate: E 446707 – N 4610997, a 1159 m s.l.m.) e trapiantati sui rami degli alberi individuati come punti stazione.

I campioni sono stati prelevati con il loro originario substrato di crescita costituito di solito da un ramo di quercia o di prugnolo (*Prunus spinosa*) (Figura 1), senza staccare i talli, in modo da esporli senza procurare particolare stress durante la fase di monitoraggio.

**Figura 1:** lichene *Evernia prunastri* esposto su un ramo



Ciò ha permesso di conservare al meglio la vitalità dei licheni per tutto il tempo di esposizione e di rendere molto più efficace la fase di assorbimento e di accumulo degli inquinanti atmosferici.

I campioni sono stati esposti a circa 2 metri di altezza, rivolti sempre verso il centro dell'area di monitoraggio dove è ubicato lo Stabilimento Energonut.

Come ricordato in precedenza i campioni di licheni sono stati esposti in campo per sei mesi,

dopo di che sono stati raccolti, ripuliti dalle eventuali impurità accumulate e mineralizzati per la consecutiva lettura in assorbimento atomico.

#### 3.1 Trattamento dei campioni e analisi di laboratorio

In laboratorio i campioni sono stati essiccati in stufa ventilata, a 40°C per 24 ore, all'interno dei sacchetti di carta che li contenevano, opportunamente aperti per permettere la fuoriuscita dell'umidità.

Prima di procedere a qualsiasi tipo di trattamento, i campioni sono stati ripuliti allo stereomicroscopio da materiali estranei per rimuovere eventuali particelle depositatesi sulla superficie dei talli. Sui campioni di lichene essiccati con un contenuto di acqua residua inferiore al 10%, è stato rilevato il peso secco, riferito a tale stadio. Per determinare il peso secco in maniera accurata, un'aliquota dei talli separata è stata posta in stufa a 110°C per 24 ore.

Per ottenere del materiale omogeneo per le analisi, i campioni sono stati polverizzati tramite mortaio e pestello di ceramica, con l'aggiunta di una modica quantità di azoto liquido.

Per la mineralizzazione dei campioni è stato utilizzato acido nitrico (HNO<sub>3</sub>), in combinazione con acqua ossigenata (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) nella proporzione di 6:1 (v/v). Tale procedimento è sufficiente per solubilizzare in modo completo le matrici biologiche.

La preparazione del campione e la metodica di analisi ha ripercorso fedelmente l'indagine del primo anno, da cui derivano i riscontri analitici di seguito riportati in tabella 2.

#### 4 Risultati e discussione

Come evidenziato nella campagna di rilevamento del primo anno, anche i dati analitici relativi al monitoraggio 2011/12 mettono in evidenza un trend di accumulo per la maggior parte degli elementi monitorati e in quasi tutte le stazioni.

	C1	C2	C3	1	2	3	4	5	6	7	9	11	12	13
Cadmio	0,12	0,10	0,11	0,22	<0,1	0,11	0,12	0,22	0,27	0,25	<0,1	0,11	0,21	0,18
Cromo	0,91	1,07	1,17	1,92	1,03	1,42	2,59	1,13	1,47	1,51	1,14	1,01	1,38	1,10
Rame	2,58	2,88	2,54	3,92	2,09	2,68	2,57	1,75	3,92	3,91	3,10	2,83	3,41	2,48
Manganese	1,03	1,24	0,69	7,77	7,25	9,26	8,83	3,51	1,90	2,90	9,14	4,54	1,12	12,71
Nichel	0,97	1,55	1,06	1,40	1,01	0,96	1,20	1,06	1,11	1,20	0,95	1,05	1,41	0,98
Piombo	1,97	3,89	1,20	13,41	2,84	3,56	3,70	18,29	12,12	11,93	1,93	3,41	3,19	3,11
Antimonio	0,24	0,16	0,17	0,27	0,18	0,18	0,40	<0,1	<0,1	0,26	0,19	<0,1	0,18	0,60
Arsenico	<0,1	<0,1	<0,1	0,35	0,10	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1
Cobalto	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1
Vanadio	<0,1	<0,1	<0,1	0,65	0,16	0,22	0,55	<0,1	0,10	0,10	<0,1	<0,1	0,16	<0,1
Tallio	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1
Mercurio	0,04	<0,01	<0,01	0,17	0,16	0,11	0,15	0,10	0,15	0,09	0,13	0,17	0,12	0,11
Ferro	312,91	539,14	347,17	1109,67	501,79	517,69	664,25	574,81	472,99	964,42	318,17	289,49	430,72	325,18

	14	15	16	17	18	20	21	22	23	24	26	28	29	34
Cadmio	0,17	0,23	0,10	<0,1	<0,1	<0,1	0,12	0,18	<0,1	0,29	0,22	0,10	0,50	0,25
Cromo	1,22	0,81	1,11	5,58	1,33	1,61	1,23	1,66	1,28	0,80	1,04	1,23	0,66	0,73
Rame	3,13	1,79	2,16	3,87	4,27	4,06	3,10	5,61	4,90	2,28	3,07	4,96	2,73	3,05
Manganese	0,51	1,69	0,88	<0,5	7,82	2,54	6,22	<0,5	<0,5	0,94	<0,5	0,50	<0,5	0,50
Nichel	1,37	0,77	1,42	2,97	1,27	1,97	1,23	1,76	1,29	1,26	1,36	1,62	1,16	1,05
Piombo	13,66	13,84	3,50	2,62	3,94	3,53	4,70	4,98	2,99	3,55	2,61	3,36	15,06	13,96
Antimonio	0,48	<0,1	0,23	<0,1	0,60	0,25	0,10	0,13	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1
Arsenico	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	0,33	0,53	<0,1	0,34	0,35
Cobalto	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	0,10	<0,1	0,14	0,40	0,21	0,39	<0,1	<0,1	<0,1
Vanadio	0,68	<0,1	0,38	<0,1	0,66	1,24	0,58	1,26	0,18	<0,1	0,27	0,42	<0,1	<0,1
Tallio	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1
Mercurio	0,11	0,08	0,09	0,08	0,13	0,15	0,17	0,18	0,18	0,16	0,12	0,15	0,15	0,14
Ferro	483,06	204,83	371,91	694,40	591,56	657,90	422,79	673,69	529,91	382,88	513,53	577,23	358,24	480,95

**Tabella 2:** Concentrazioni degli elementi (nei talli di *E. prunastri* in mg/Kg ss.) misurate nelle 25 stazioni di monitoraggio (evidenziate in giallo) e nei tre campioni di controllo C1, C2, C3 (evidenziati in rosa).

Tuttavia, le concentrazioni di alcuni degli elementi analizzati risultano comunque inferiori al livello significativo di rilevabilità strumentale (<0,1 mg/kg ss e <0,5 mg/kg ss per il manganese

), da cui ne segue che la loro rappresentazione nelle elaborazioni successive è riportata con l'indicazione del livello minimo strumentale quale valore analitico di base.

Utilizzando la tecnica di biomonitoraggio degli inquinanti atmosferici tramite licheni epifiti trapiantati per diverse campagne annuali, è necessario utilizzare sempre nuovi campioni di controllo per verificare la concentrazione di background degli elementi.

Questo fatto pone in evidenza una certa variabilità di valori nei campioni di controllo, anche utilizzando materiale raccolto nella stessa area remota.

Per annullare gli effetti di questo problema è necessario quantificare il rapporto fra la concentrazione di ogni inquinante dopo l'esposizione in campo e il valore medio di concentrazione dei campioni di controllo prima dell'esposizione (EC ratio), al fine di confrontare correttamente i risultati di una o più campagne di indagine.

Come per il primo anno di monitoraggio, l'interpretazione dei valori del rapporto EC è stata ottenuta valendosi di una scala a 5 classi (Tabella 3), in cui:

- ✓ i valori nell'intervallo tra 0,75 – 1,25 rappresentano una deviazione contenuta entro il 25% rispetto al rapporto di 1 (uguale al livello dell'elemento misurato nei campioni prima dell'esposizione) e indicano una condizione di normalità;
- ✓ valori inferiori a 0,75 indicano una perdita degli elementi considerati;
- ✓ valori compresi nel range 1,25 – 1,75 indicano un trend di accumulo lieve;
- ✓ valori maggiori di 1,75 sono considerati indicativi di un accumulo significativo. (Fрати et al., 2005).

EC ratio	accumulo/perdita	colore
0-0,25	forte perdita	
0,25-0,75	perdita	
0,75-1,25	condizione normale	
1,25-1,75	accumulo	
>1,75	forte accumulo	

**Tabella 3:** Scala di interpretazione del rapporto EC ratio, cui sono associati i colori relativi alle 5 classi di valori dell'intervallo per le elaborazioni cartografiche.

L'analisi dei valori del rapporto fra la concentrazione di ogni elemento dopo l'esposizione e la concentrazione del campione di controllo prima dell'esposizione (EC ratio) fornisce un quadro generale del trend di accumulo delle sostanze inquinanti presenti nell'area di studio, che è possibile confrontare con quello ottenuto dalla prima campagna di monitoraggio 2010/11.

Dalla tabella 4 è possibile evidenziare le singole stazioni di monitoraggio dove si manifesta accumulo dei diversi elementi e il trend di accumulo specifico di ogni singolo inquinante nelle diverse stazioni.

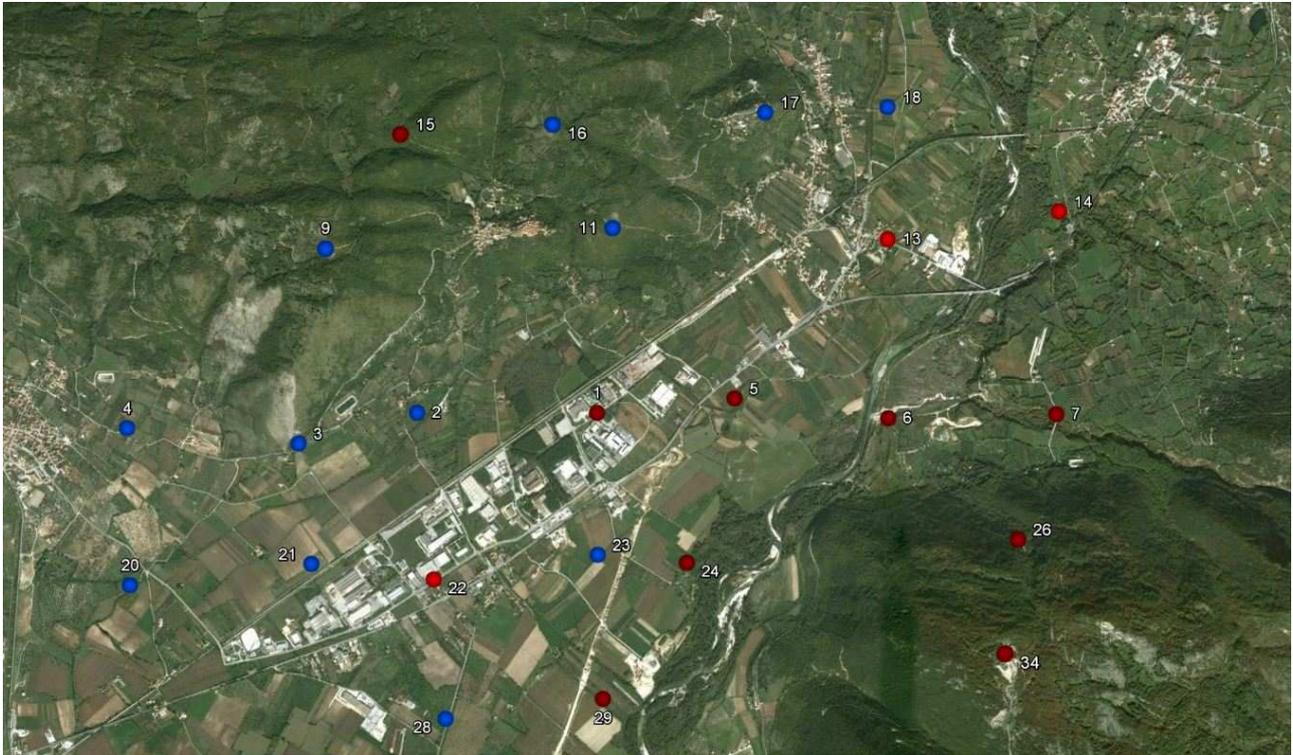
Gli elementi che presentano valori del rapporto EC maggiore di 1,75 sono evidenziati in rosso, mentre le singole stazioni con valori del rapporto EC maggiori di 1,75 sul 50% degli elementi monitorati sono evidenziate in giallo.

mg/Kg SS		Rapporto Esposti Controlli (EC ratio) per stazione								
controlli		1	2	3	4	5	6	7	9	
Cd	0,11	1,96	0,91	1,01	1,05	2,04	2,41	2,27	0,91	
Cr	1,05	1,83	0,99	1,35	2,47	1,08	1,40	1,44	1,08	
Cu	2,67	1,47	0,79	1,00	0,97	0,66	1,47	1,47	1,16	
Mn	0,99	7,88	7,35	9,38	8,95	3,56	1,93	2,94	9,26	
Ni	1,19	1,17	0,85	0,80	1,00	0,89	0,93	1,00	0,80	
Pb	2,35	5,70	1,20	1,51	1,57	7,77	5,15	5,07	0,82	
Sb	0,19	1,45	0,96	0,96	2,13	0,53	0,53	1,39	1,02	
As	0,10	3,51	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	
Co	0,10	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	
V	0,10	6,52	1,61	2,18	5,46	1,00	1,00	1,00	1,00	
Tl	0,10	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	
Hg	0,02	8,50	8,00	5,50	7,50	5,00	7,50	4,50	6,50	
Fe	399,74	2,78	1,26	1,30	1,66	1,44	1,18	2,41	0,80	
controlli		11	12	13	14	15	16	17	18	20
Cd	0,11	0,99	1,90	1,64	1,54	2,05	0,87	0,91	0,91	0,91
Cr	1,05	0,96	1,32	1,05	1,16	0,77	1,06	5,31	1,27	1,53
Cu	2,67	1,06	1,28	0,93	1,17	0,67	0,81	1,45	1,60	1,52
Mn	0,99	4,60	1,14	12,88	0,52	1,71	0,89	0,51	7,93	2,57
Ni	1,19	0,88	1,19	0,82	1,14	0,64	1,19	2,49	1,06	1,65
Pb	2,35	1,45	1,36	1,32	5,80	5,88	1,49	1,11	1,67	1,50
Sb	0,19	0,53	0,97	3,16	2,54	0,53	1,19	0,53	3,15	1,31
As	0,10	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00
Co	0,10	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,04
V	0,10	1,00	1,61	1,00	6,78	1,00	3,82	1,00	6,62	12,44
Tl	0,10	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00
Hg	0,02	8,50	6,00	5,50	5,50	4,00	4,50	4,00	6,50	7,50
Fe	399,74	0,72	1,08	0,81	1,21	0,51	0,93	1,74	1,48	1,65
controlli		21	22	23	24	26	28	29	34	
Cd	0,11	1,13	1,61	0,91	2,62	1,99	0,91	4,57	2,26	
Cr	1,05	1,17	1,58	1,21	0,76	0,99	1,17	0,63	0,70	
Cu	2,67	1,16	2,11	1,84	0,86	1,15	1,86	1,02	1,14	
Mn	0,99	6,31	0,51	0,51	0,95	0,51	0,51	0,51	0,51	
Ni	1,19	1,03	1,47	1,08	1,06	1,14	1,36	0,97	0,88	
Pb	2,35	2,00	2,12	1,27	1,51	1,11	1,43	6,40	5,93	
Sb	0,19	0,55	0,67	0,53	0,53	0,53	0,53	0,53	0,53	
As	0,10	1,00	1,00	1,00	3,34	5,34	1,00	3,36	3,51	
Co	0,10	1,00	1,38	3,97	2,09	3,87	1,00	1,00	1,00	
V	0,10	5,76	12,58	1,80	1,00	2,71	4,16	1,00	1,00	
Tl	0,10	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	
Hg	0,02	8,50	9,00	9,00	8,00	6,00	7,50	7,50	7,00	
Fe	399,74	1,06	1,69	1,33	0,96	1,28	1,44	0,90	1,20	

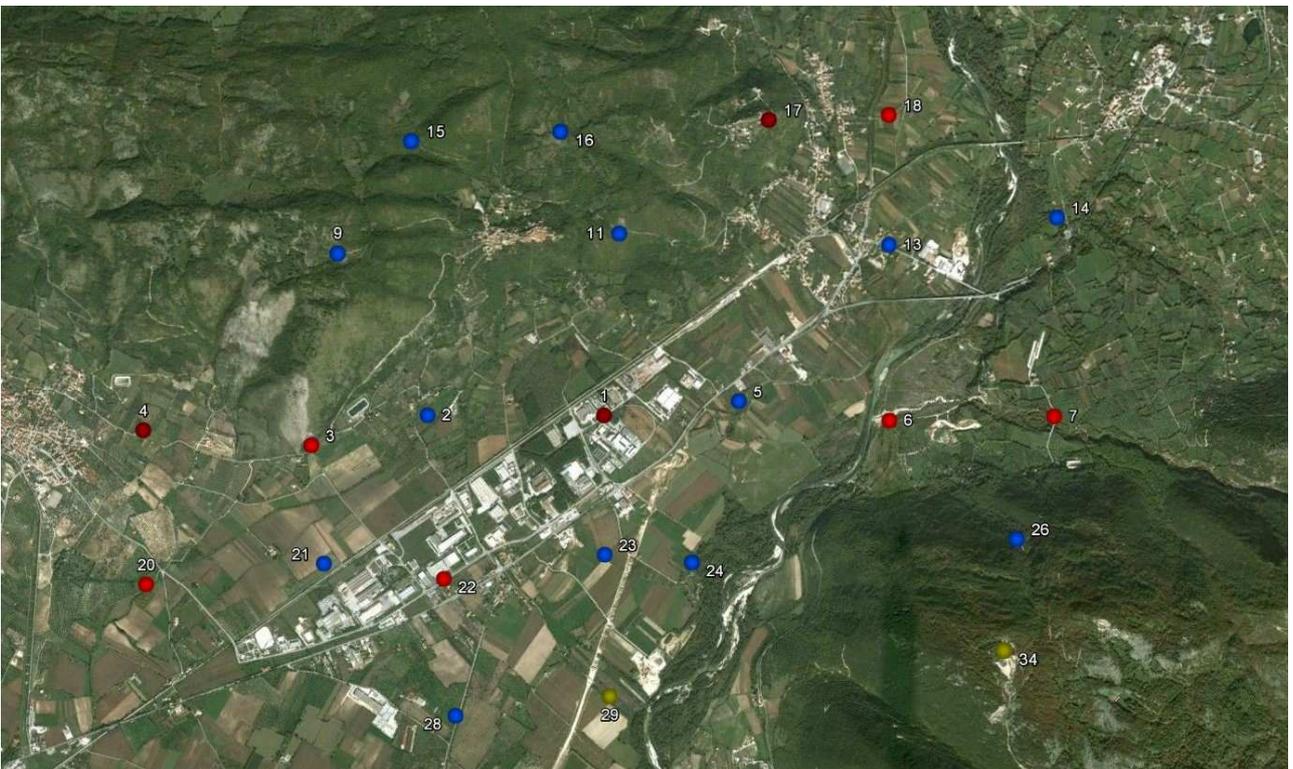
**Tabella 4:** Rapporto Esposti Controlli (EC ratio) per singola stazione di monitoraggio (in giallo le stazioni che evidenziano un incremento significativo delle deposizioni), (sono evidenziati in rosso i valori dei singoli metalli per i quali l'EC ratio supera 1,75 nelle singole stazioni)

La concentrazione del campione di controllo utilizzato per il calcolo del rapporto deriva dalla media dei valori dei tre campioni C1, C2, C3 (Tabella 2) per ogni elemento analizzato.

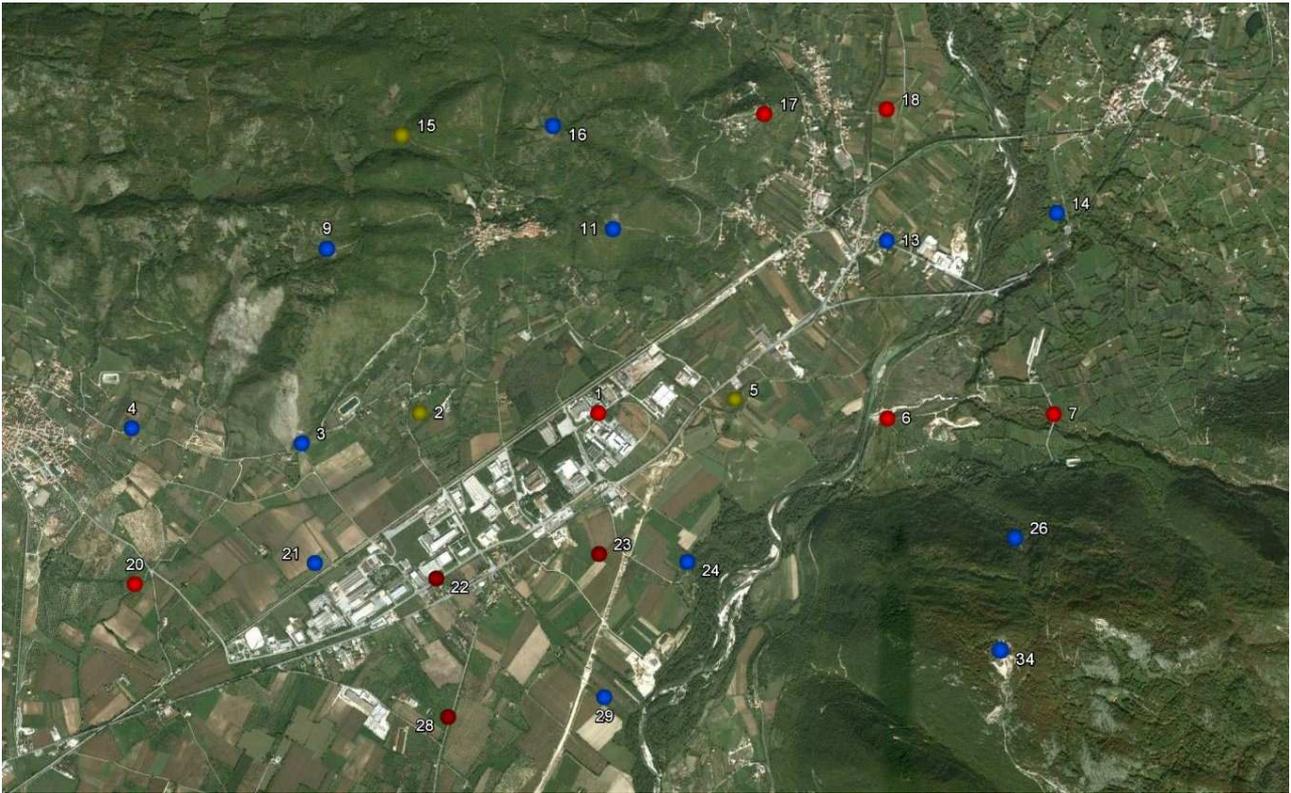
Nelle pagine seguenti sono riportate le mappe aerofotogrammetriche relative all'area di studio (Figure: 2..14), in cui le stazioni di monitoraggio sono rappresentate da un cerchio colorato che rappresenta il valore specifico della scala a cinque classi del rapporto EC ratio, relativo ad ogni singolo elemento monitorato, come evidenziato nella tabella 3.



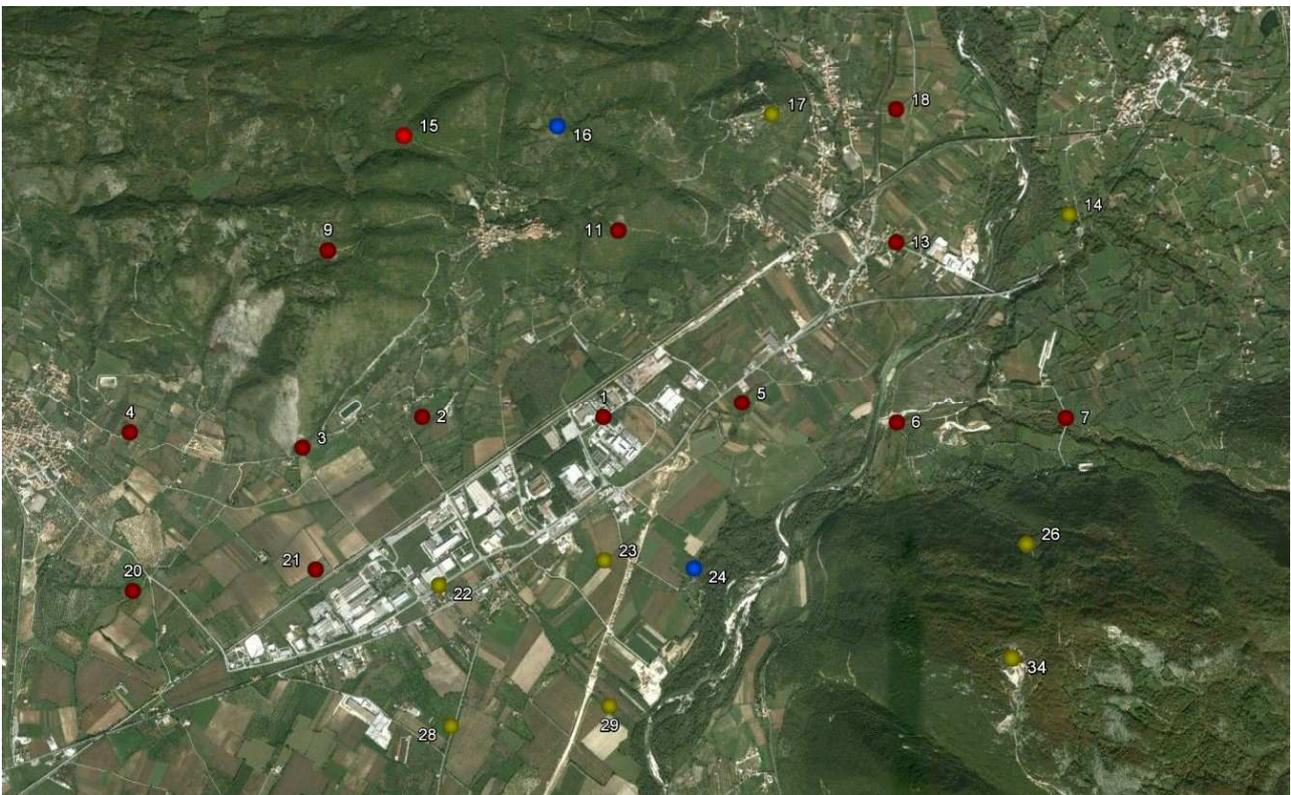
**Figura 2:** immagine aerofotogrammetrica dell'area di studio con evidenza delle 25 stazioni di monitoraggio rappresentate da un cerchio colorato che rispecchiano le classi di valori dell'EC ratio riferite al **Cadmio (Cd)**



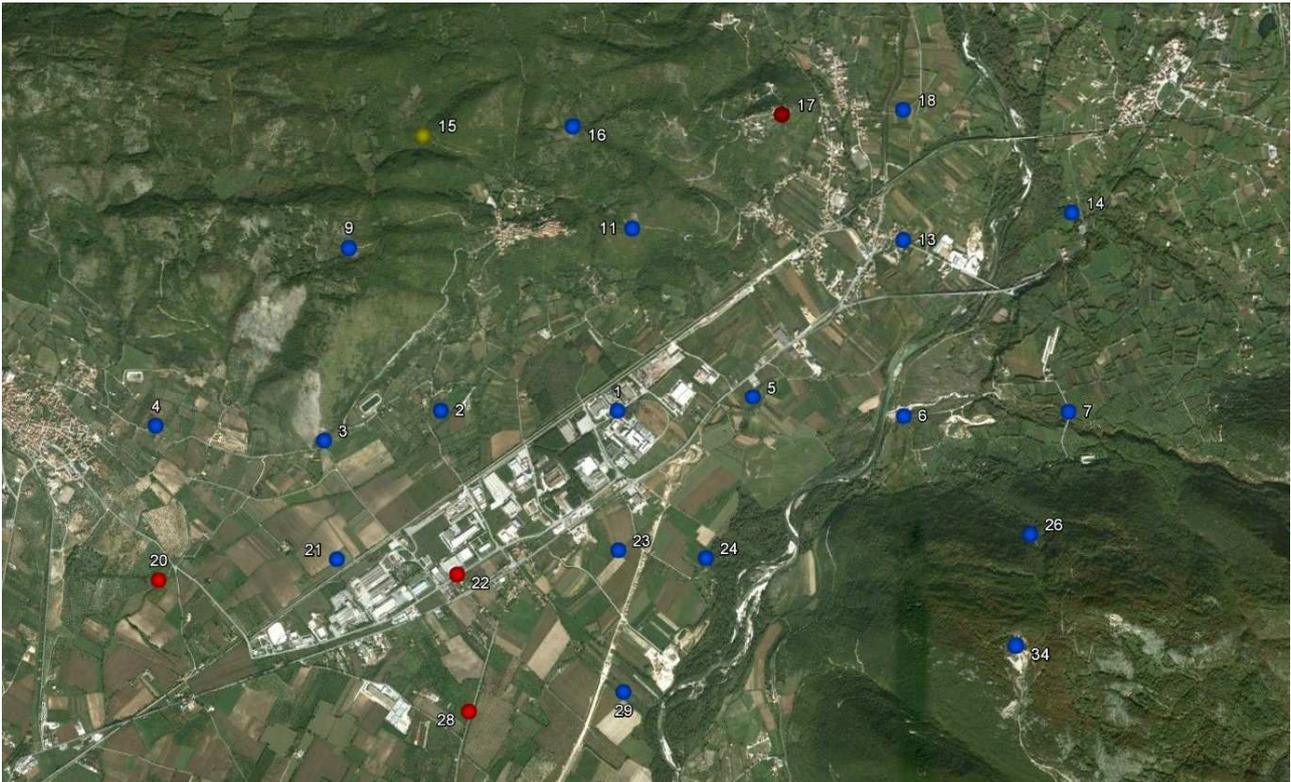
**Figura 3:** immagine aerofotogrammetrica dell'area di studio con evidenza delle 25 stazioni di monitoraggio rappresentate da un cerchio colorato che rispecchiano le classi di valori dell'EC ratio riferite al **Cromo (Cr)**



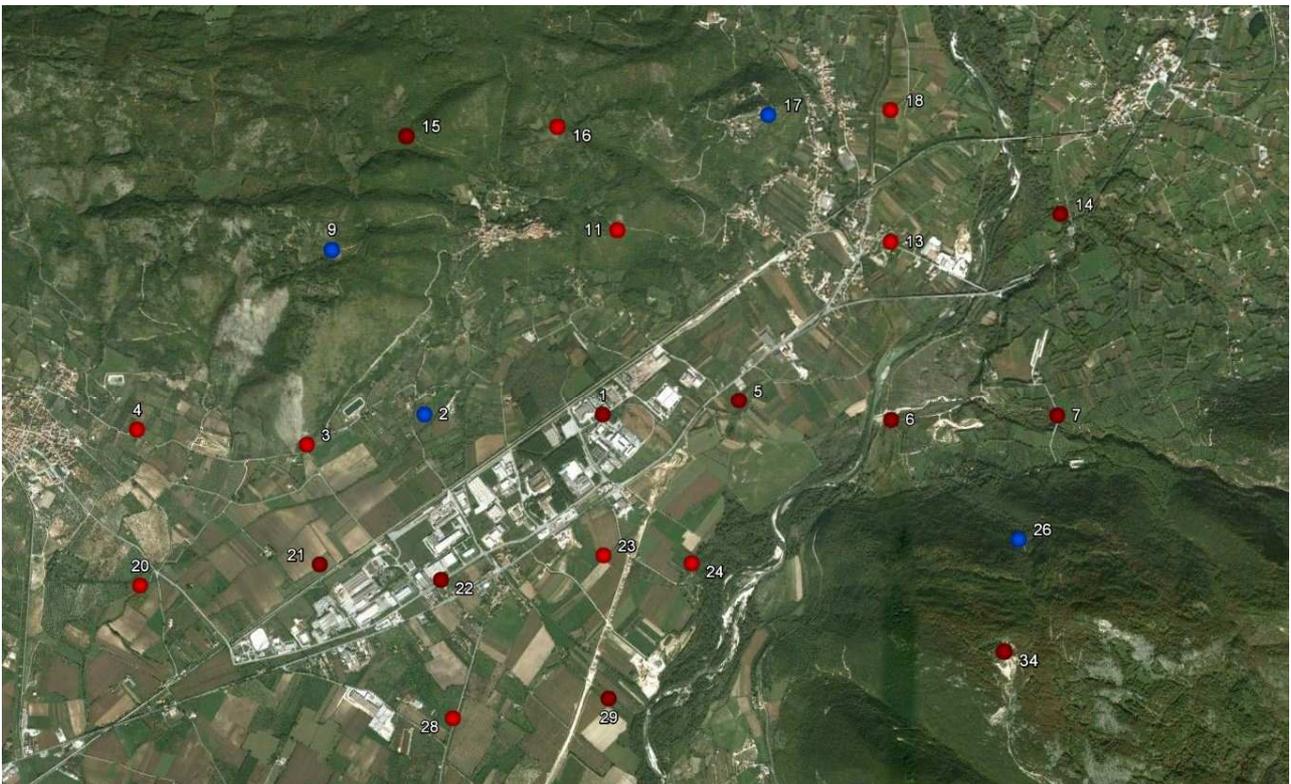
**Figura 4:** immagine aerofotogrammetrica dell'area di studio con evidenza delle 25 stazioni di monitoraggio rappresentate da un cerchio colorato che rispecchiano le classi di valori dell'EC ratio riferite al **Rame (Cu)**



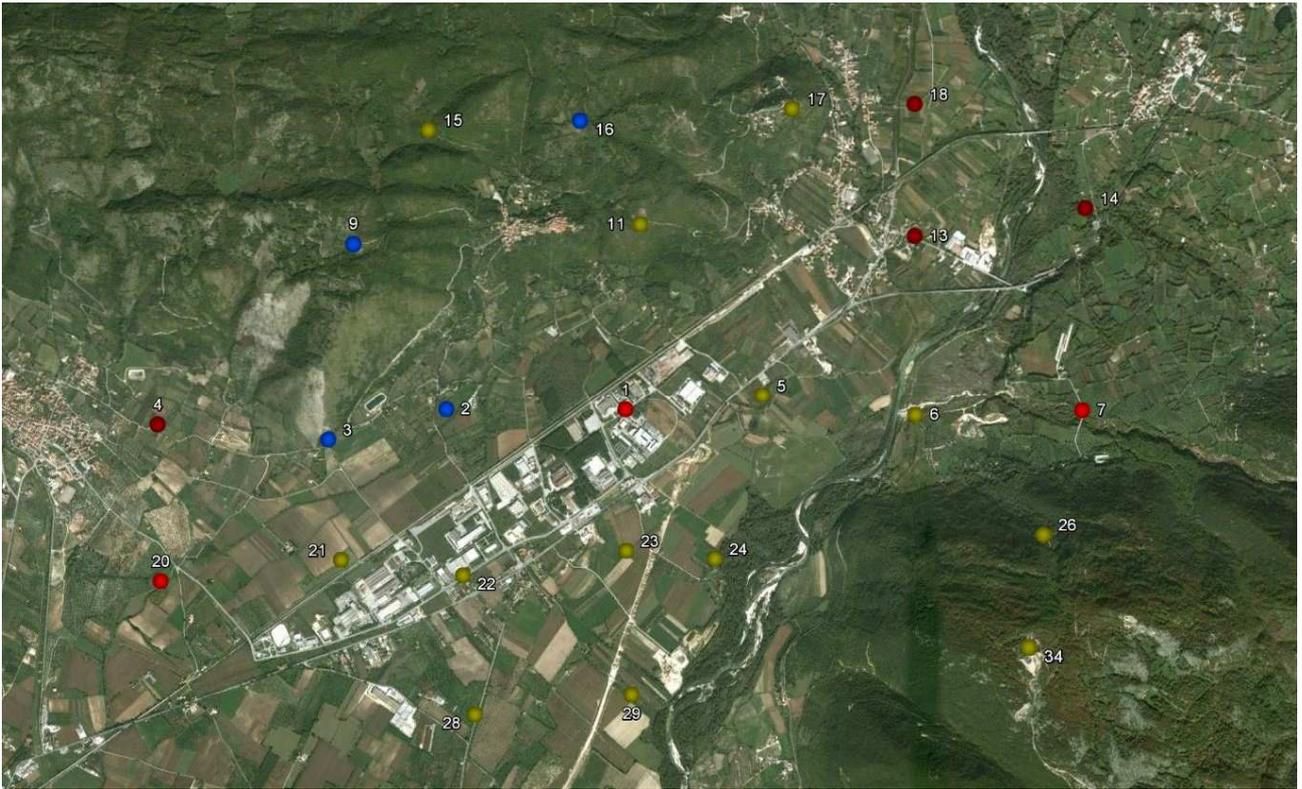
**Figura 5:** immagine aerofotogrammetrica dell'area di studio con evidenza delle 25 stazioni di monitoraggio rappresentate da un cerchio colorato che rispecchiano le classi di valori dell'EC ratio riferite al **Manganese (Mn)**



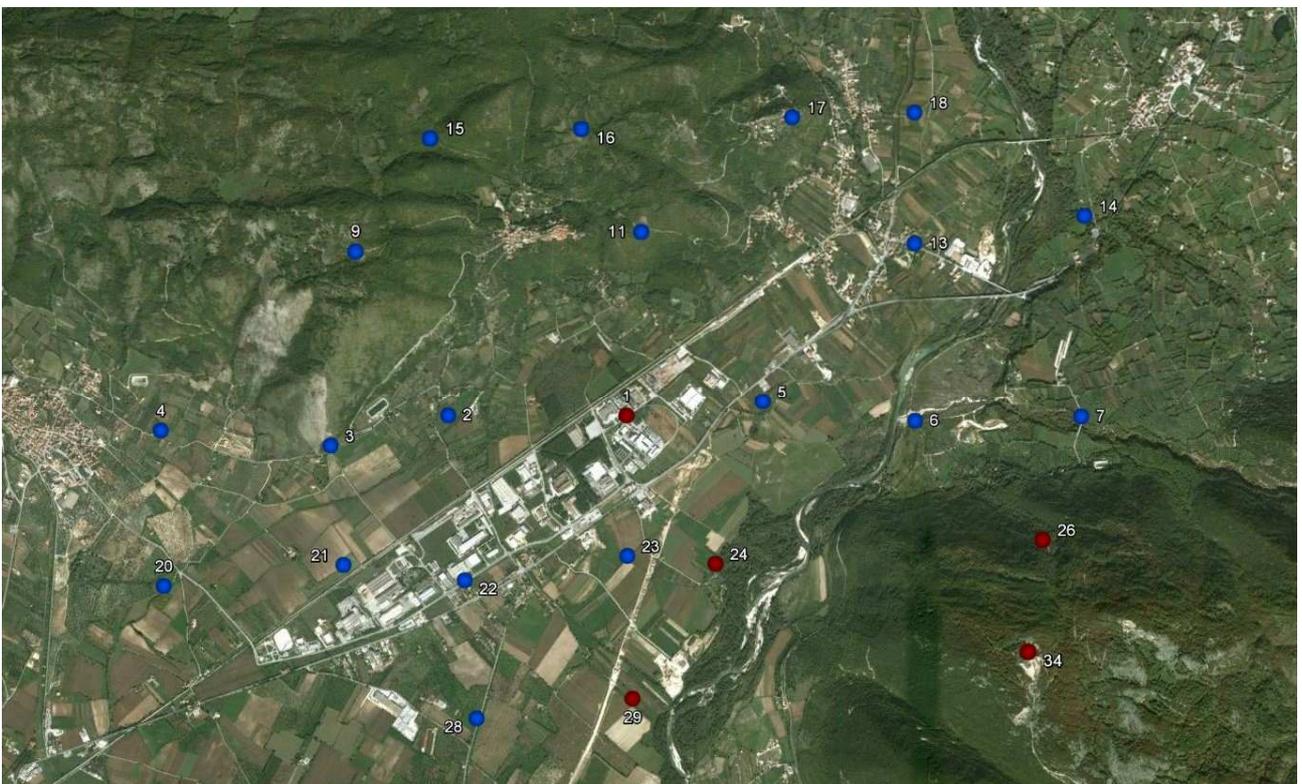
**Figura 6:** immagine aerofotogrammetrica dell'area di studio con evidenza delle 25 stazioni di monitoraggio rappresentate da un cerchio colorato che rispecchiano le classi di valori dell'EC ratio riferite al **Nichel (Ni)**



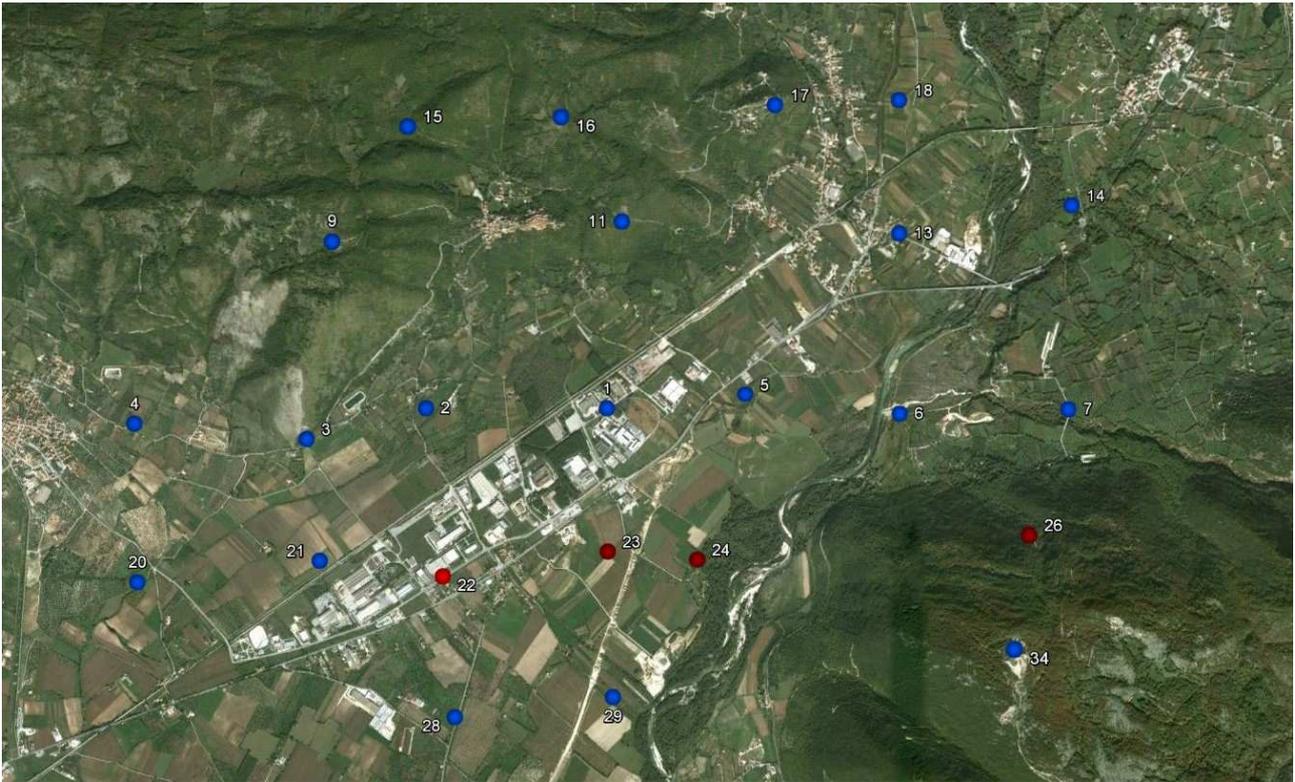
**Figura 7:** immagine aerofotogrammetrica dell'area di studio con evidenza delle 25 stazioni di monitoraggio rappresentate da un cerchio colorato che rispecchiano le classi di valori dell'EC ratio riferite al **Piombo (Pb)**



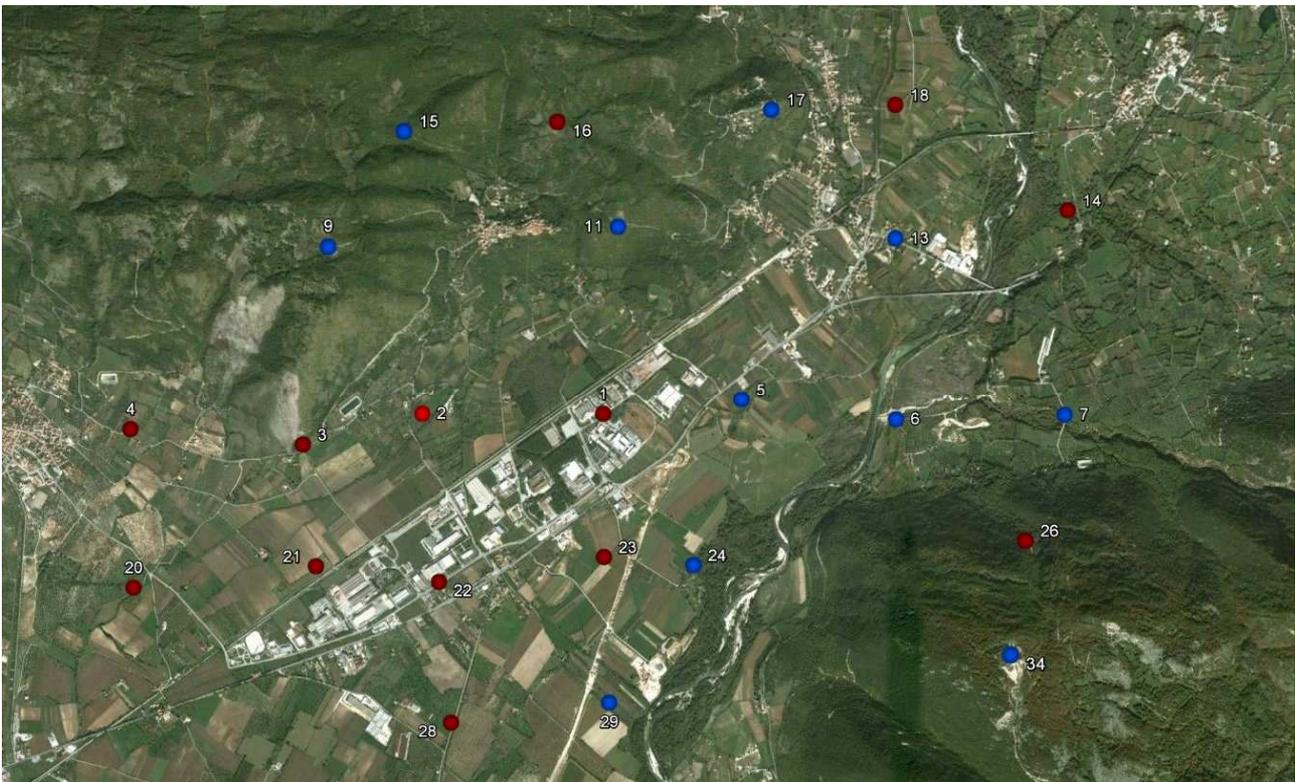
**Figura 8:** immagine aerofotogrammetrica dell'area di studio con evidenza delle 25 stazioni di monitoraggio rappresentate da un cerchio colorato che rispecchiano le classi di valori dell'EC ratio riferite al **Antimonio (Sb)**



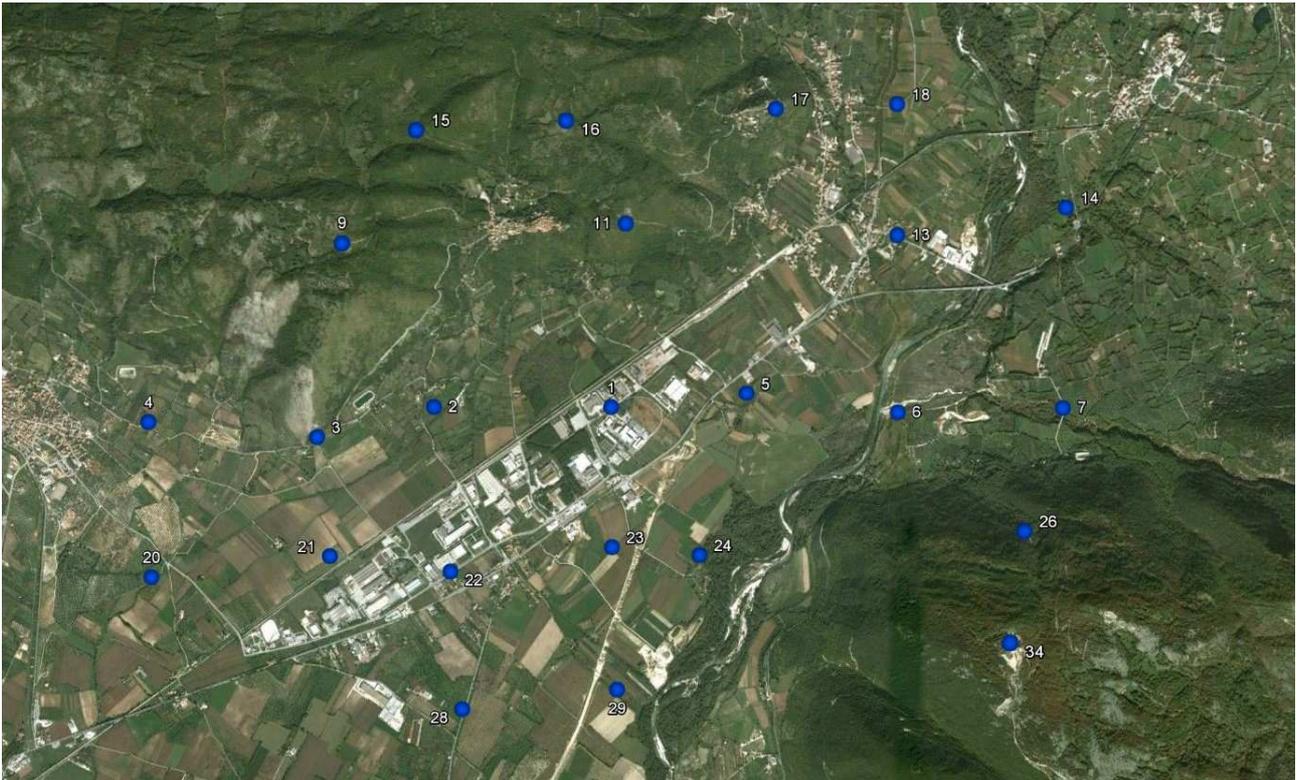
**Figura 9:** immagine aerofotogrammetrica dell'area di studio con evidenza delle 25 stazioni di monitoraggio rappresentate da un cerchio colorato che rispecchiano le classi di valori dell'EC ratio riferite al **Arsenico (As)**



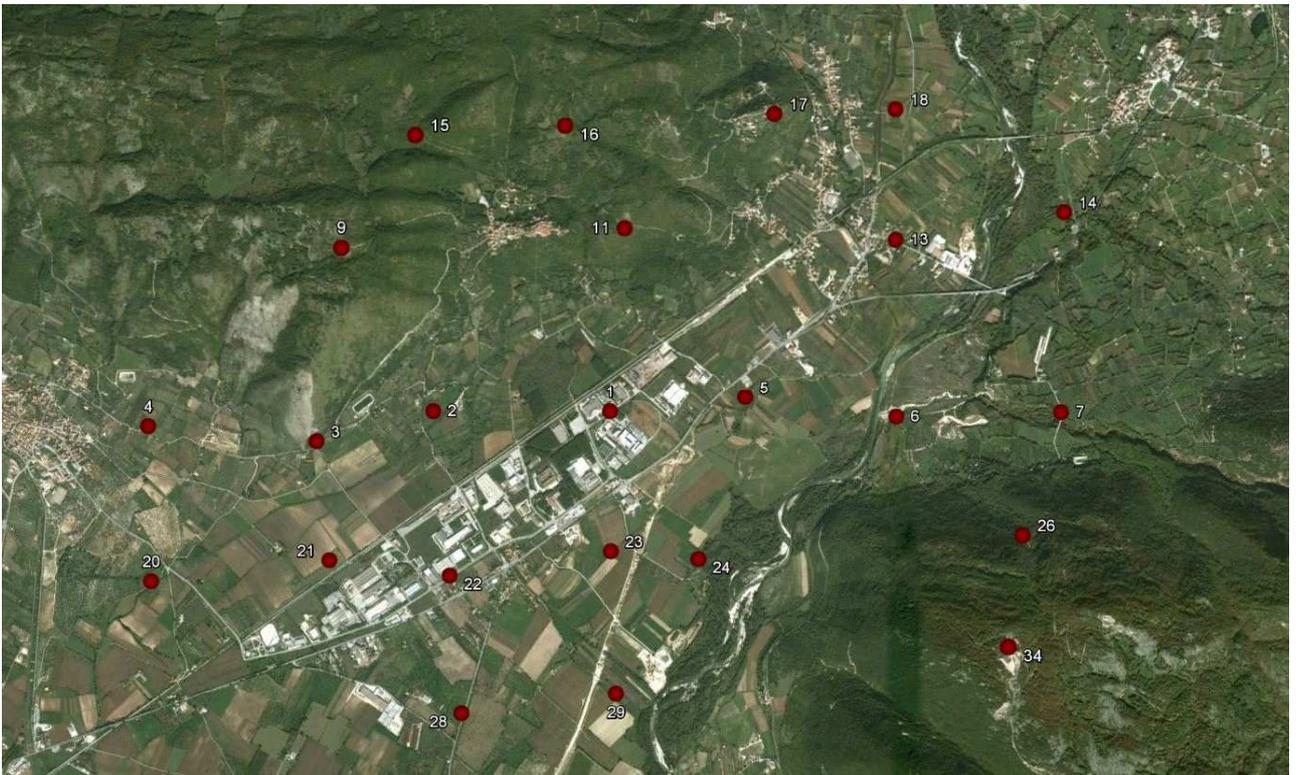
**Figura 10:** immagine aerofotogrammetrica dell'area di studio con evidenza delle 25 stazioni di monitoraggio rappresentate da un cerchio colorato che rispecchiano le classi di valori dell'EC ratio riferite al **Cobalto (Co)**



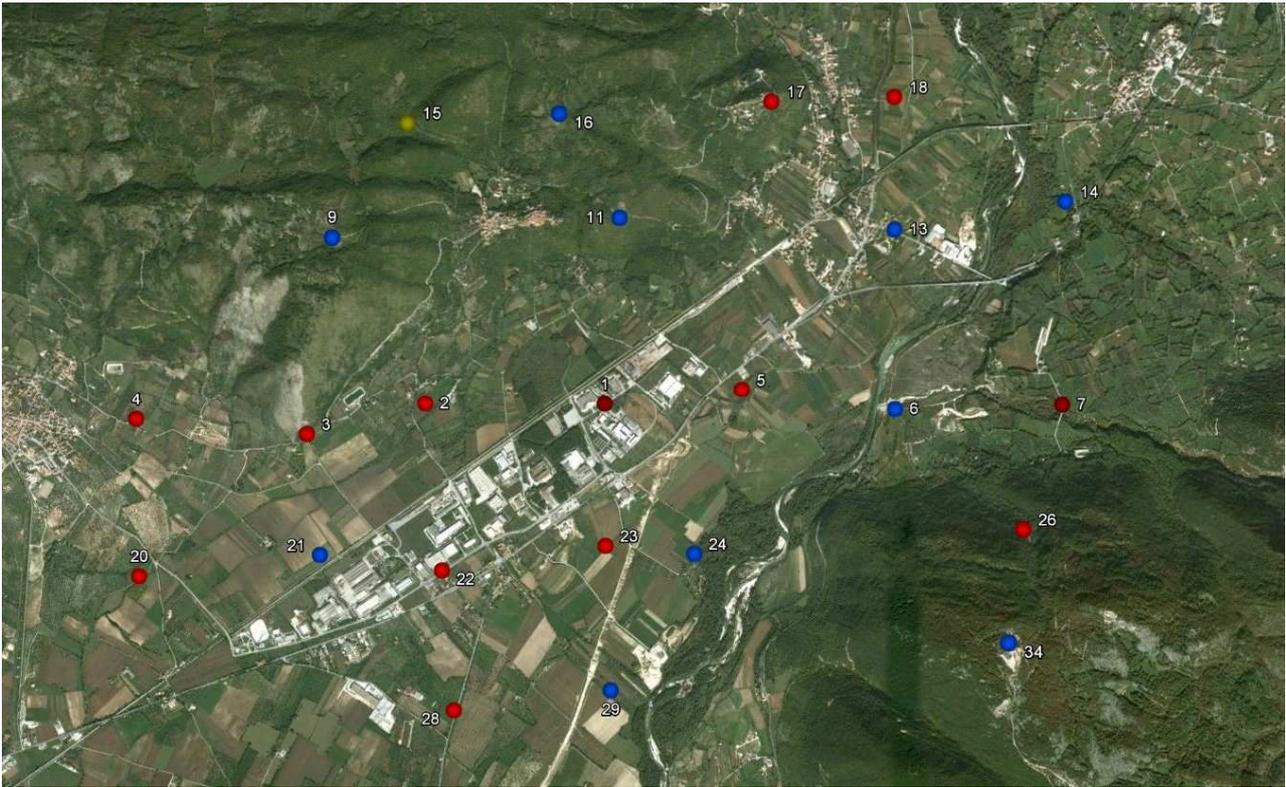
**Figura 11:** immagine aerofotogrammetrica dell'area di studio con evidenza delle 25 stazioni di monitoraggio rappresentate da un cerchio colorato che rispecchiano le classi di valori dell'EC ratio riferite al **Vanadio (V)**



**Figura 12:** immagine aerofotogrammetrica dell'area di studio con evidenza delle 25 stazioni di monitoraggio rappresentate da un cerchio colorato che rispecchiano le classi di valori dell'EC ratio riferite al **Tallio (Tl)**



**Figura 13:** immagine aerofotogrammetrica dell'area di studio con evidenza delle 25 stazioni di monitoraggio rappresentate da un cerchio colorato che rispecchiano le classi di valori dell'EC ratio riferite al **Mercurio (Hg)**



**Figura 14:** immagine aerofotogrammetrica dell'area di studio con evidenza delle 25 stazioni di monitoraggio rappresentate da un cerchio colorato che rispecchiano le classi di valori dell'EC ratio riferite al **Ferro (Fe)**

Per la visualizzazione dei pattern distribuzionali dei singoli metalli nel territorio di indagine è stato impiegato il programma di cartografia computerizzata Surfer 8, che utilizza dei software per la cartografia bi- e tridimensionale. Esso si basa sull'utilizzo di tecniche di interpolazione spaziale (Kriging) che permettono di determinare i valori, non noti, assunti da una grandezza in punti intermedi ai punti in cui tale grandezza è stata effettivamente misurata.

Il risultato dell'interpolazione spaziale è una superficie che rappresenta i valori assunti dalla grandezza nello spazio.

Le figure 15 e 16 mostrano la rappresentazione grafica dei tassi di accumulo degli elementi inquinanti più significativi individuati nell'area di studio, dove è possibile evidenziare lo Stabilimento Energonut e il numero identificativo delle 25 stazioni di monitoraggio.

Figura 15: rappresentazione grafica dei tassi di accumulo di Cd, Cr e Mn, nei talli di *Evernia prunastri*. Per ciascun elemento, il tasso di accumulo risulta dal rapporto fra la concentrazione dopo l'esposizione e quella prima dell'esposizione (controllo).

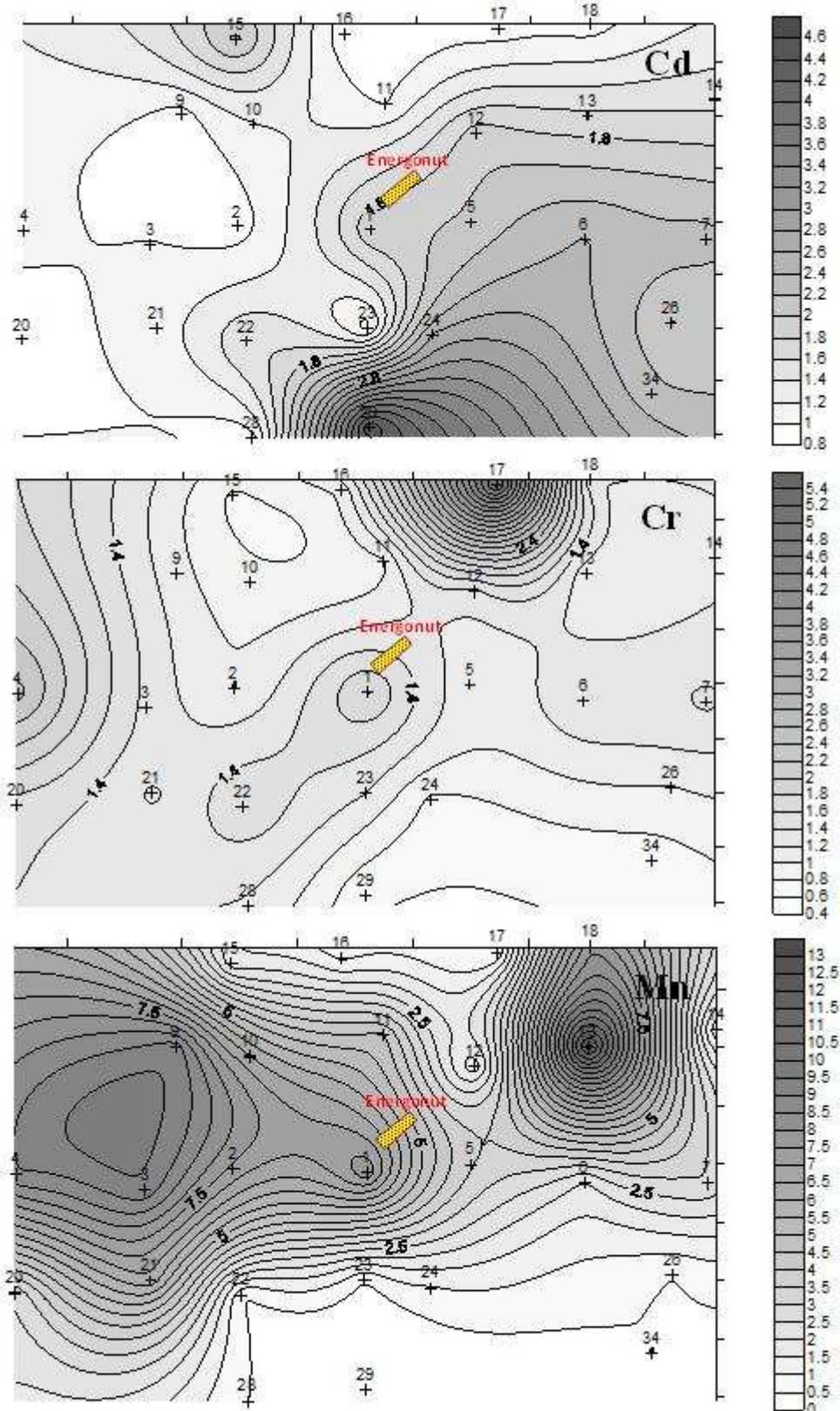
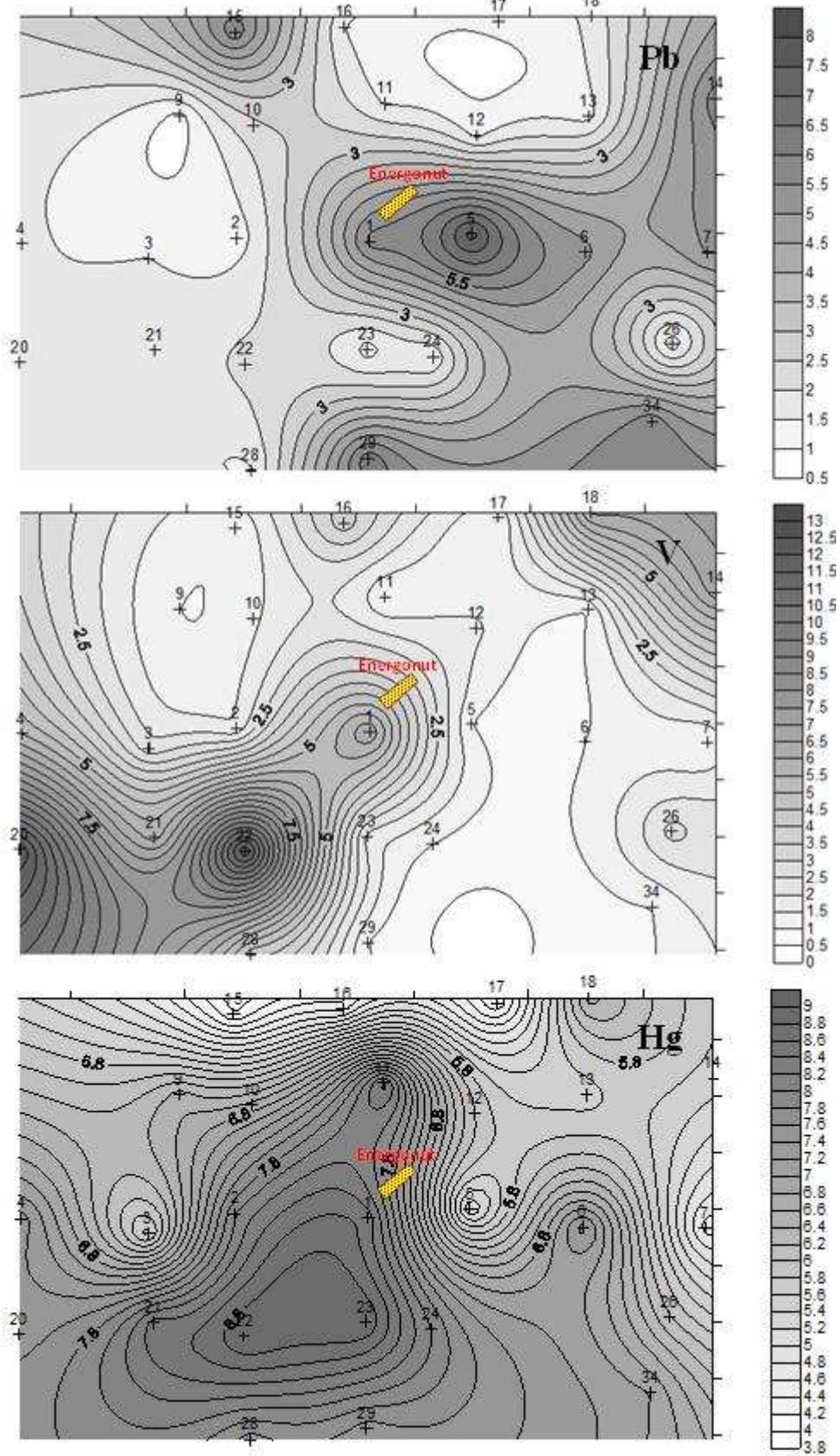


Figura 16: rappresentazione grafica dei tassi di accumulo di Pb, V e Hg nei talli di *Evernia prunastri*. Per ciascun elemento, il tasso di accumulo risulta dal rapporto fra la concentrazione dopo l'esposizione e quella prima dell'esposizione (controllo).



#### 4.1 Confronto con l'indagine precedente

La tabella 5 di seguito rappresentata pone a confronto i singoli elementi monitorati nei due anni di indagine, valutando il numero di superamenti del valore di 1,75 nel rapporto EC e i rispettivi valori medi, che meglio forniscono l'idea sull'andamento dell'accumulo nell'area di studio. Infatti, più alto risulta lo scostamento dal valore di 1,75 e più elevato è il valore dell'accumulo dell'elemento.

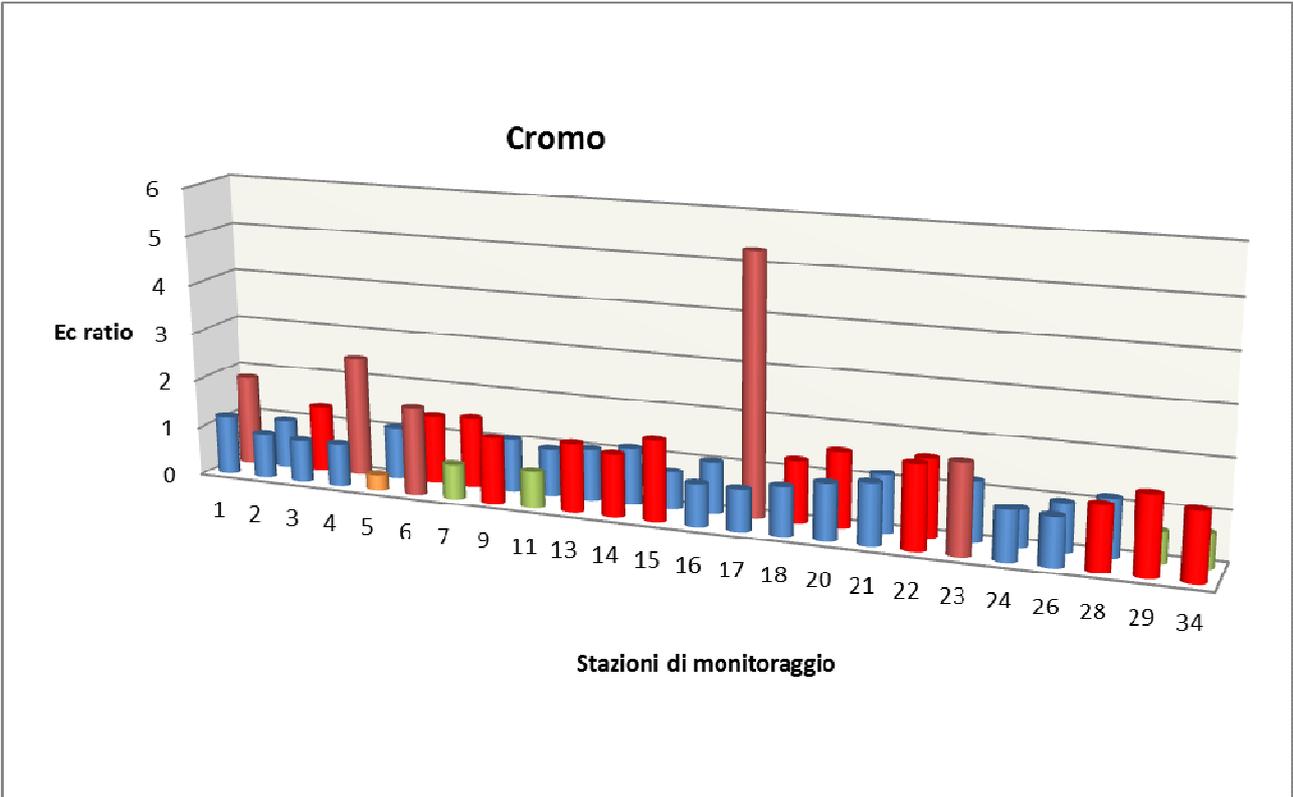
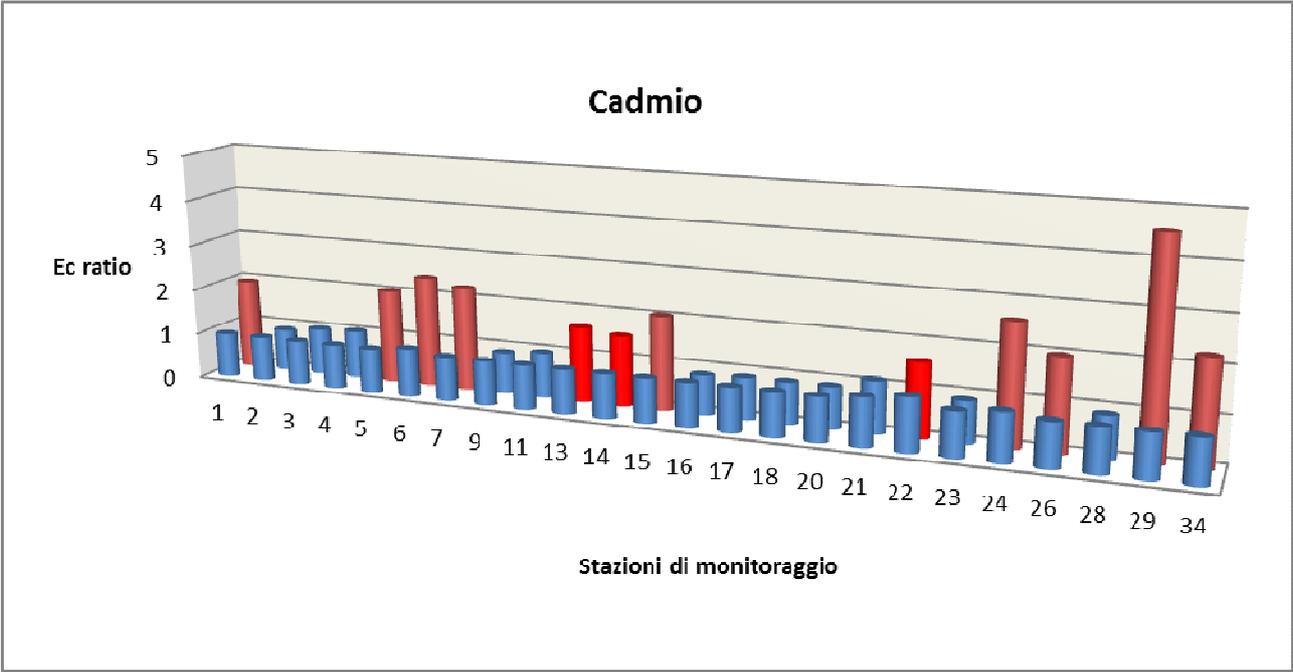
Elementi	n° di stazioni con rapporto EC > 1,75 campagna 2011	n° di stazioni con rapporto EC > 1,75 campagna 2012	Valore medio dell'EC Ratio per le 25 stazioni campagna 2011	Valore medio dell'EC Ratio per le 25 stazioni campagna 2012
Cd	0	10	0,99	1,31
Sb	0	4	1,03	1,09
Tl	1	0	1,09	1,00
Pb	1	10	1,17	2,89
Cr	2	3	1,18	1,37
Co	5	3	1,42	1,29
Ni	7	1	1,46	1,10
Cu	8	3	1,85	1,22
As	14	5	2,54	1,56
Fe	16	2	1,96	1,31
Mn	21	13	2,48	3,77
V	22	12	2,40	3,40
Hg	25	25	10,3	6,70

**Tabella 5:** Numero di superamenti del valore di 1,75 nel rapporto EC dei singoli elementi analizzati nelle 26 stazioni di monitoraggio e rispettivo valore medio nelle due campagne di monitoraggio

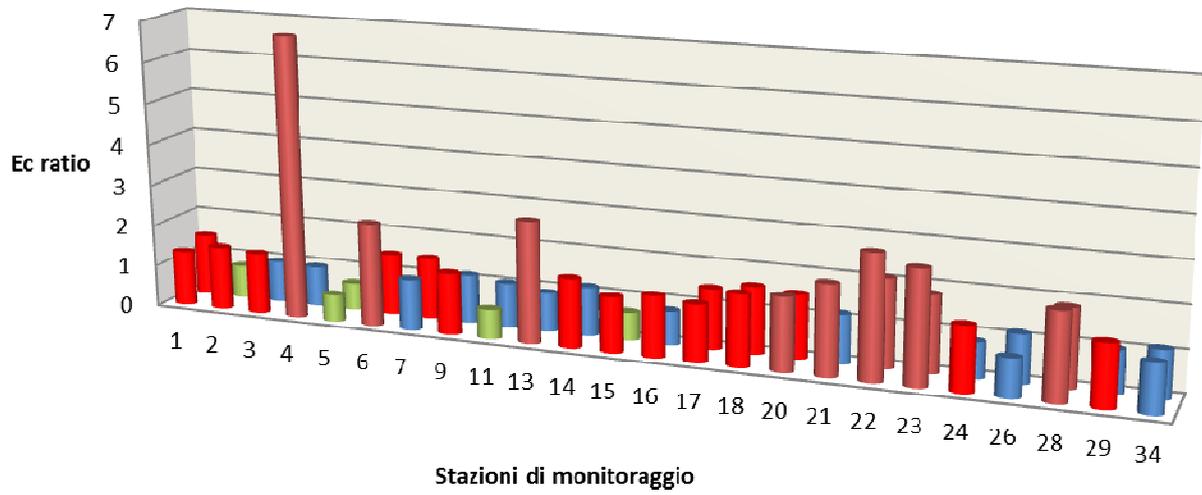
Nei grafici seguenti è proposta, inoltre, a confronto, la rappresentazione grafica dei valori dell'EC ratio nelle due campagne di monitoraggio, per evidenziare in modo immediato l'andamento dei singoli elementi nei due anni di indagine.

Manca il dato relativo alle stazioni 10 e 12, andate disperse in modo alterno nei due anni di monitoraggio e dunque non confrontabili.

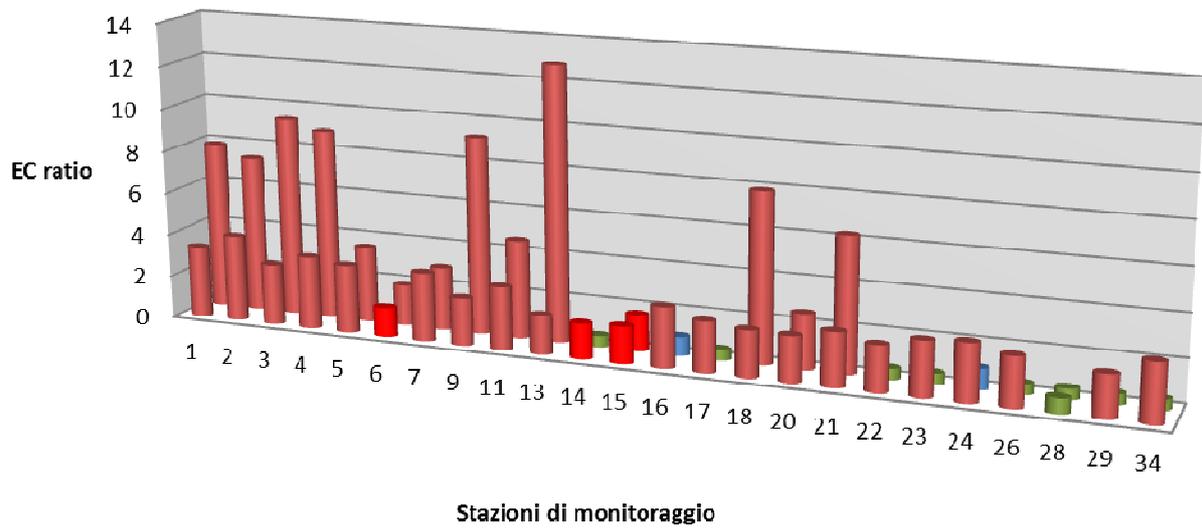
La prima serie di colonne (anteriore) riportata nei grafici è riferita al primo anno di monitoraggio 2010/11, mentre la seconda (posteriore) è riferita al secondo anno 2011/12. Il colore di ogni colonna indica la classe di accumulo/perdita degli elementi corrispondente alla tabella 3.



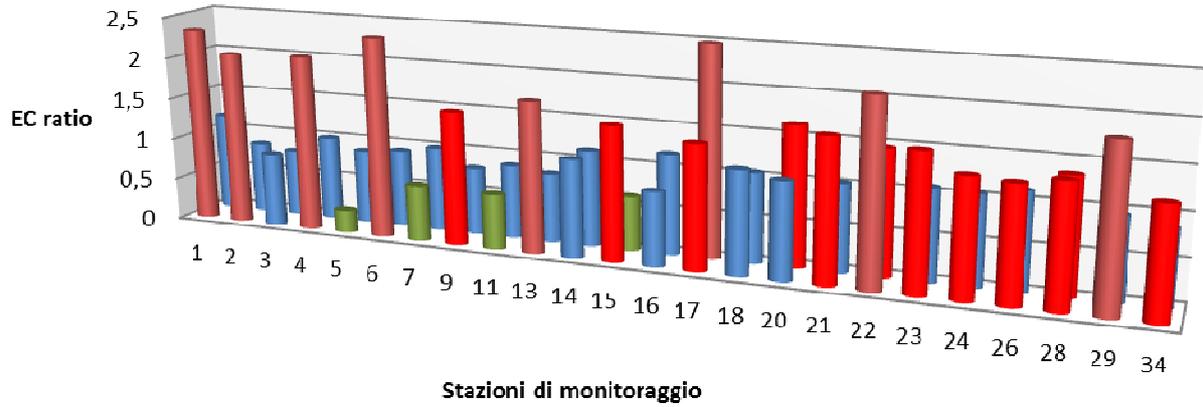
### Rame



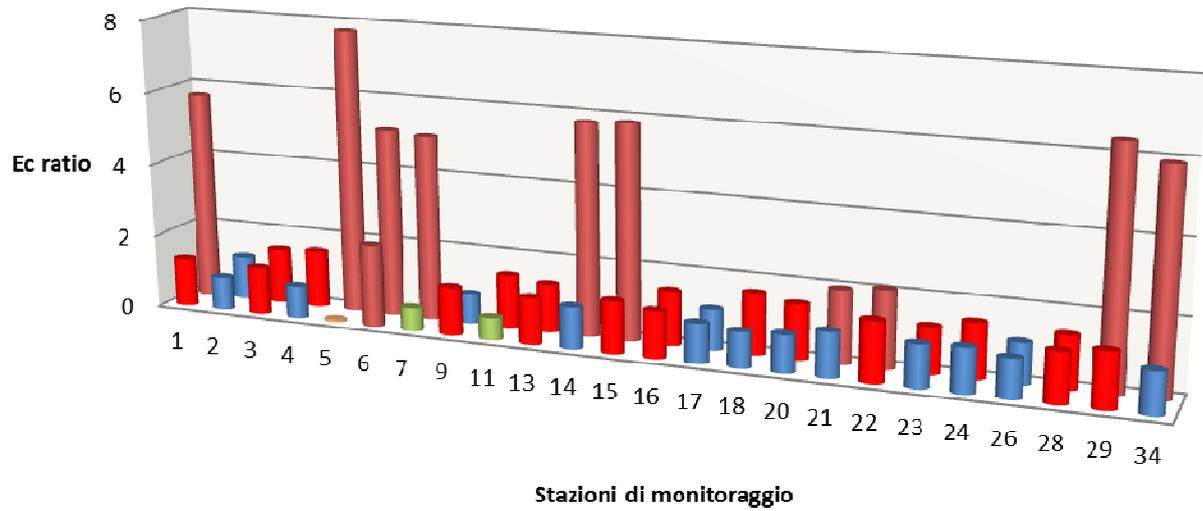
### Manganese



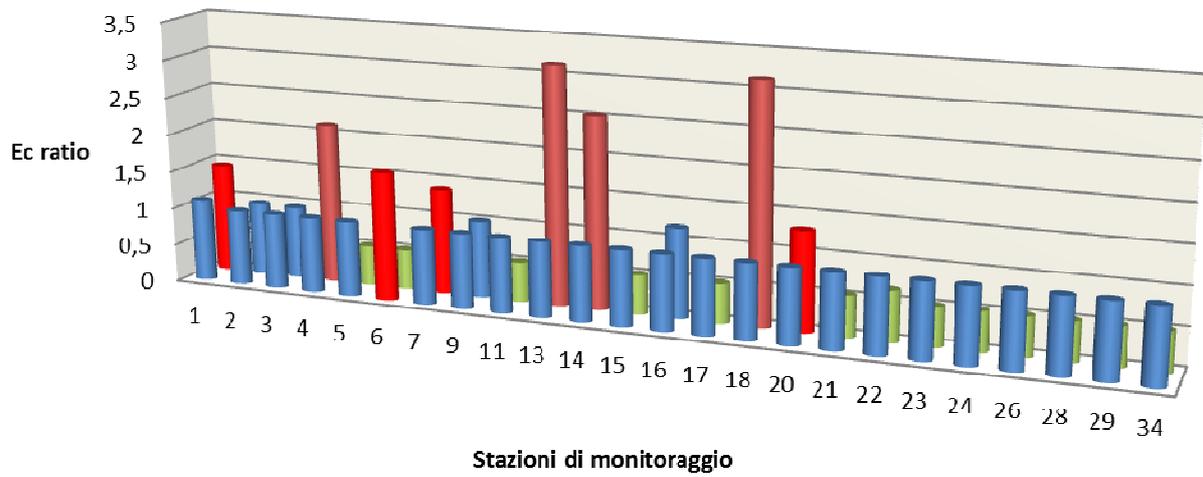
### Nichel



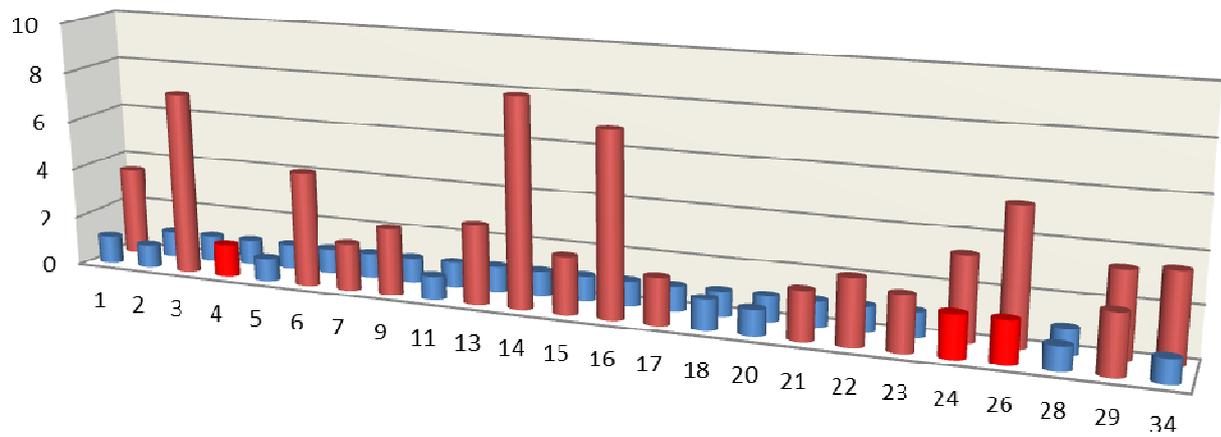
### Piombo

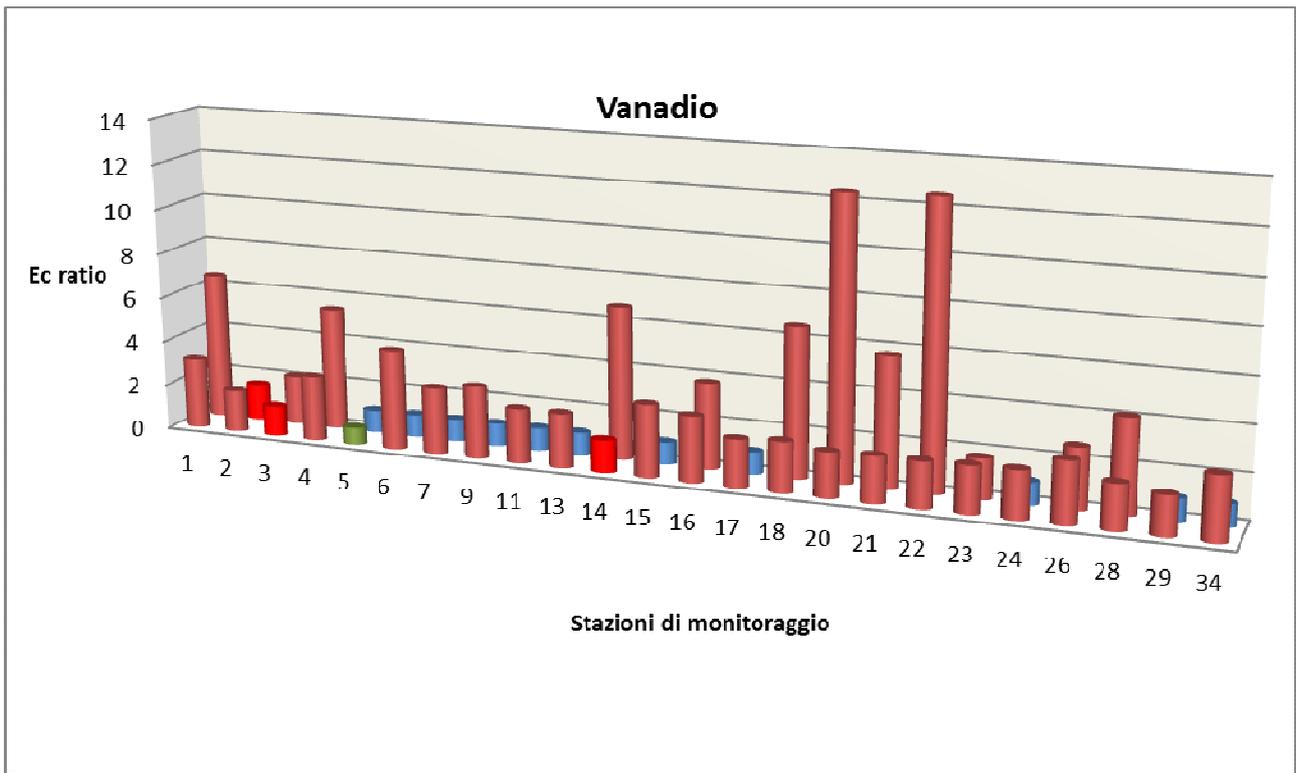
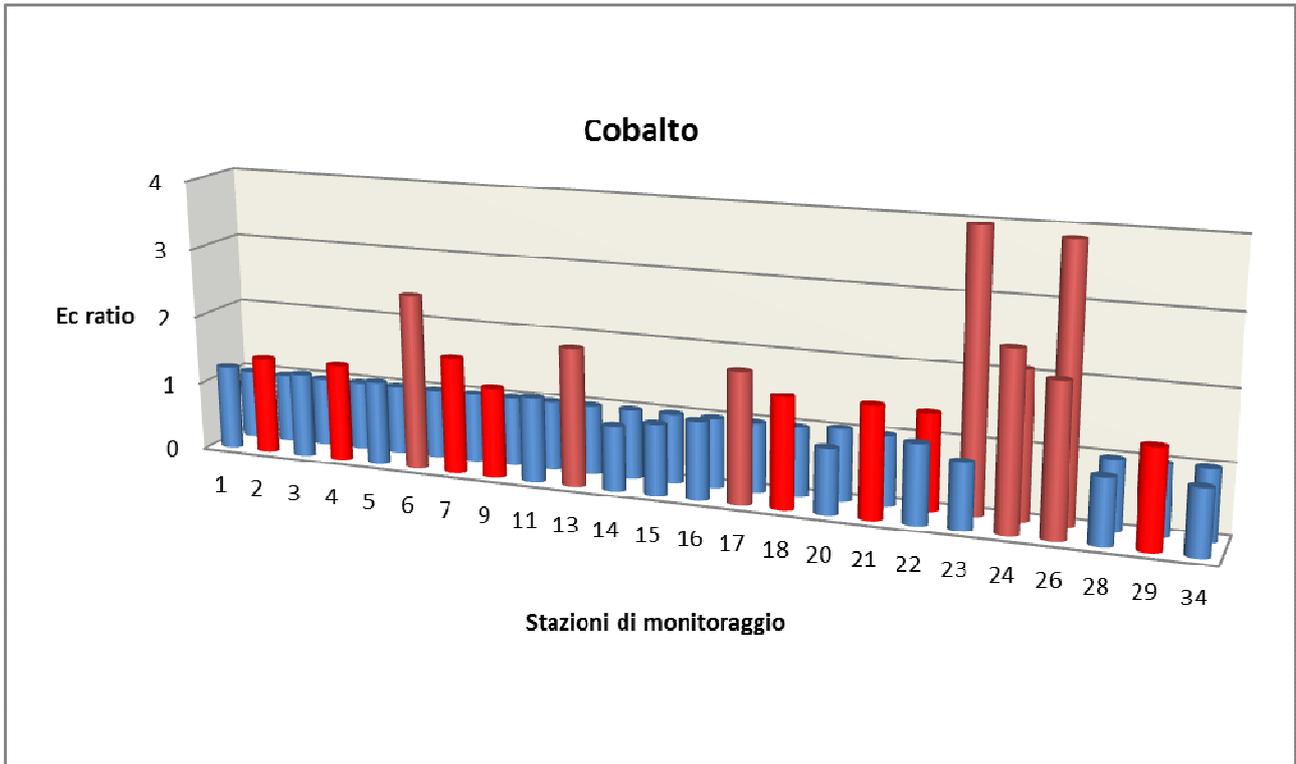


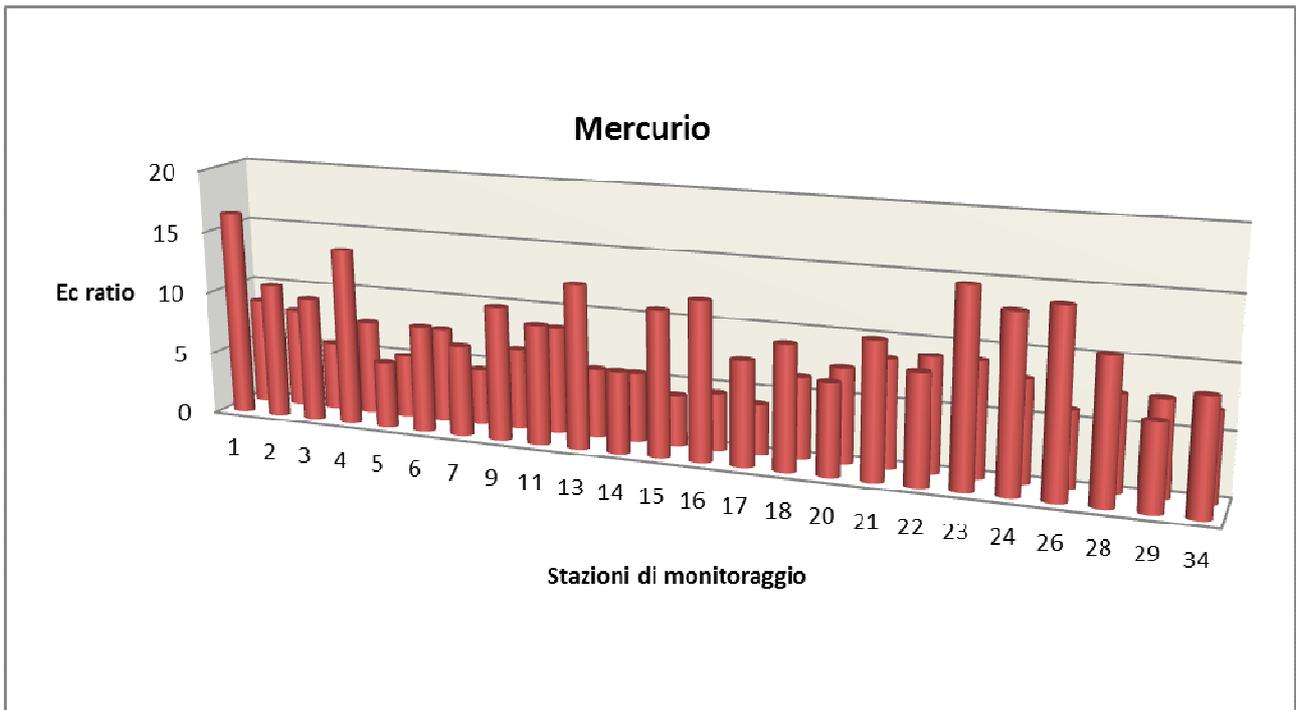
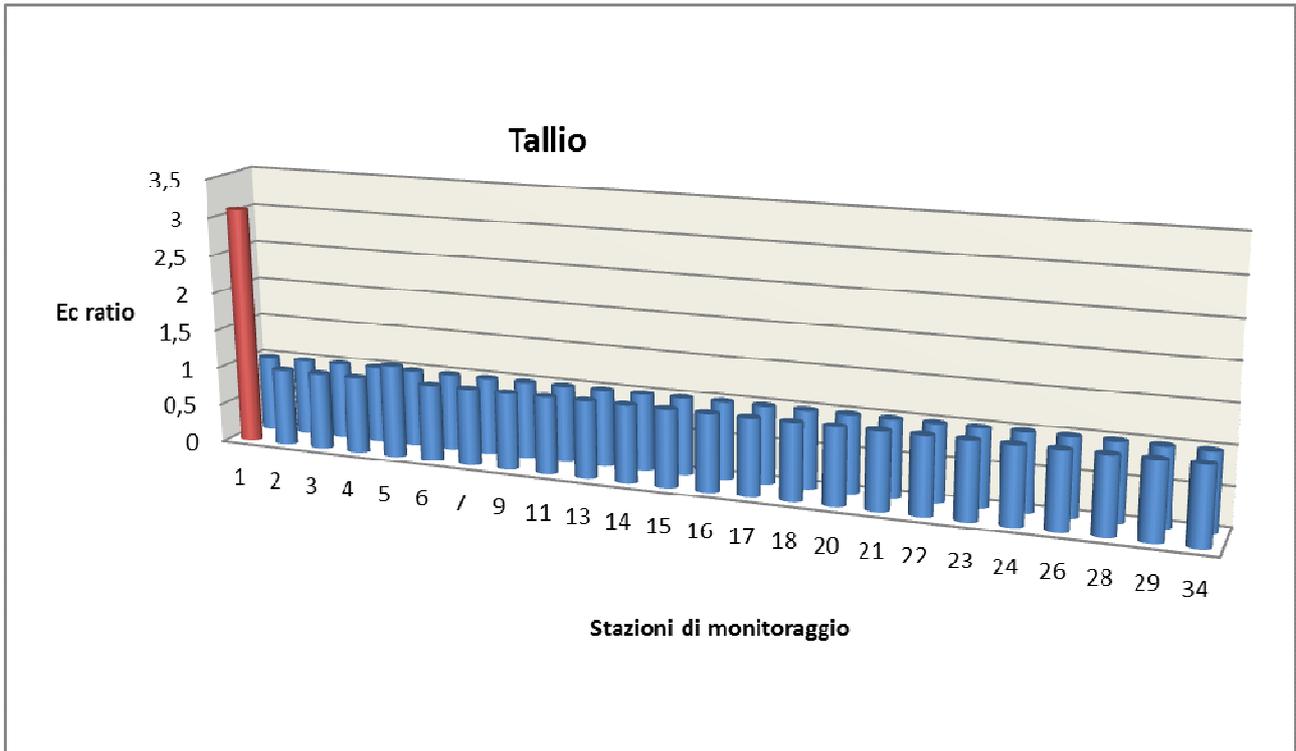
### Antimonio

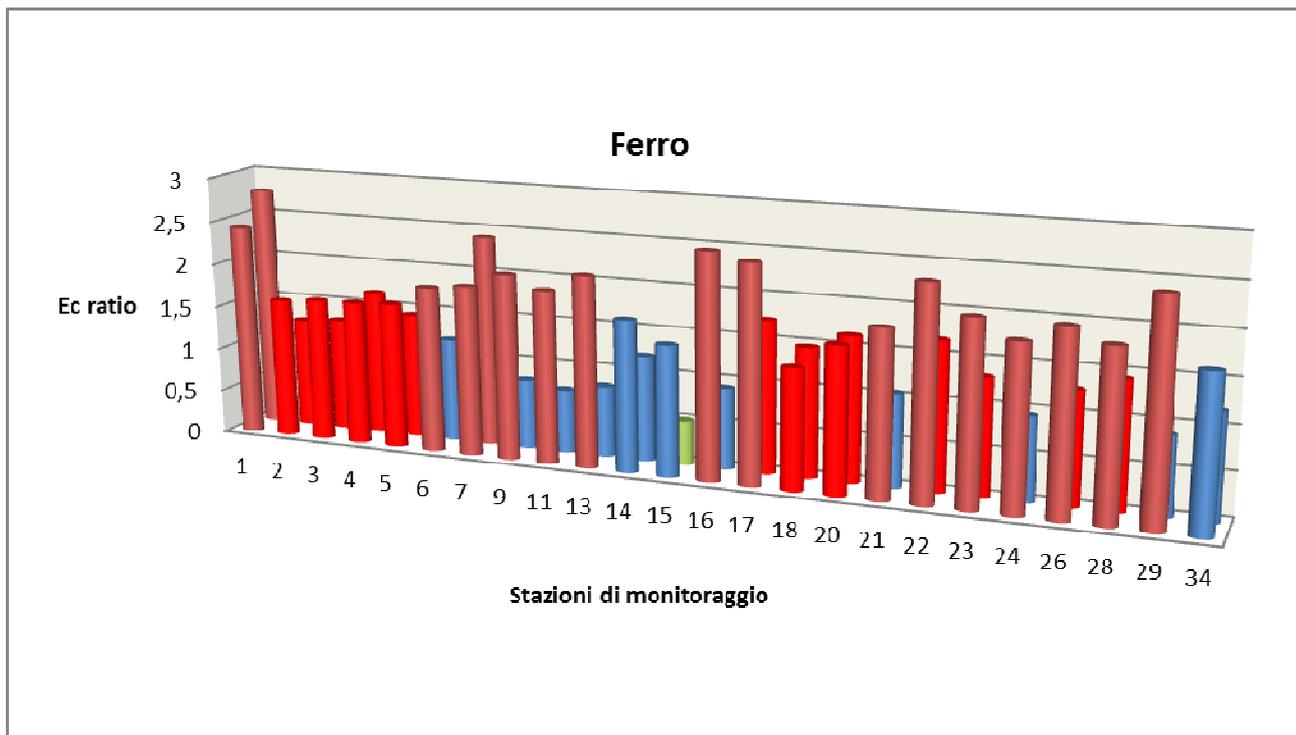


### Arsenico









#### 4.2 Analisi dei risultati

Il confronto dei valori del rapporto fra la concentrazione degli elementi dopo l'esposizione e la concentrazione dei campioni di controllo (EC) nelle due campagne di monitoraggio rappresentati nei grafici precedenti, consente di riepilogare l'andamento specifico dell'accumulo di ogni metallo nel corso degli anni.

**Cadmio (Cd)** – E' un metallo usato per la produzione di batterie, per placcature e rivestimenti, in diversi pigmenti e come stabilizzatore per la plastica.

La prima campagna di indagine non aveva manifestato accumulo di questo elemento in nessuna delle 25 stazioni di monitoraggio, al contrario della seconda che presenta valori dell'EC ratio maggiori di 1,75 in 10 stazioni (1,5,6,7,12,15,24,26,29,34).

Il valore medio dell'EC ratio nelle 25 stazioni passa da 0,99 a 1,31, a conferma di un maggiore accumulo nel secondo anno.

**Cromo (Cr)** – Si usa in metallurgia sotto forma di bicromato di potassio per la produzione dell'acciaio inossidabile, per fornire resistenza alla corrosione, per la produzione di tinture e vernici, nell'industria del vetro.

Il valore medio dell'EC Ratio in tutte le stazioni dell'area di studio è passato da 1,18 a 1,37, a conferma dello scarso accumulo dell'elemento in tutti e due gli anni di monitoraggio. Unico dato anomalo che si presenta con un livello di accumulo elevato dell'elemento è quello relativo alla stazione 17, con un valore analitico di 5,58 mg/Kg SS (Tabella 2).

**Rame (Cu)** – L'utilizzo e la produzione mondiale di rame è in continua crescita, per cui il rischio di inquinamento ambientale da questo metallo è in aumento. Il rame è utilizzato negli apparati

elettrici, nel campo dell'edilizia, nell'industria metallurgica e in agricoltura. Fonte di emissione del rame è anche la combustione dei combustibili fossili.

Il valore medio dell'EC Ratio è sceso da 1,85 nel primo anno a 1,22 nel secondo, manifestando una riduzione generalizzata di accumulo in tutta l'area di studio. Gli unici valori che denotano accumulo nel secondo anno di indagine sono riscontrabili nelle stazioni 22, 23 e 28, confermando, tra l'altro, valori dell'EC ratio maggiori di 1,75 nei due anni di studio.

**Manganese (Mn)** – Il manganese è un metallo molto diffuso in natura e molto usato in numerose attività umane tra cui la siderurgia, la chimica, la medicina e l'agricoltura come fertilizzante.

Il valore medio dell'EC Ratio per l'area di studio è passato da 2,48 a 3,77 nel corso dei due anni di indagine, nonostante il numero complessivo di stazioni con valori dell'EC ratio maggiori di 1,75 sia sceso dalle 21 del 2010/11 a 13 del 2011/12.

Questo dato può essere giustificato dal fatto che, pur calando il numero complessivo di stazioni con valori dell'EC ratio maggiori di 1,75, è incrementato in modo netto lo stesso rapporto nelle poche stazioni che manifestano accumulo (grafico relativo al manganese).

I valori più elevati possono essere riscontrati nelle stazioni 1, 2, 3, 4, 9, 13, 18.

**Nichel (Ni)** – L'industria siderurgica utilizza una larga quantità del nichel estratto per realizzare l'acciaio inossidabile, la restante parte è utilizzata per la realizzazione di batterie, catalizzatori e prodotti chimici.

Nei talli di *Evernia prunastri* trapiantati si osserva, nella maggior parte delle stazioni, una riduzione di accumulo dell'elemento rispetto al primo anno di monitoraggio. Il dato medio dell'EC Ratio è passato dal valore di 1,46 nel primo anno al valore di 1,10 nel secondo, mentre il numero di stazioni con valori dell'EC ratio maggiori di 1,75 è sceso da 7 a 1 (stazione 17).

**Piombo (Pb)** – E' un metallo usato come componente per batterie, come colorante nei vetri ceramici e nei circuiti elettronici. La presenza del piombo nell'ambiente è in calo, per via della sua sostituzione come componente delle benzine.

Il confronto dei valori del piombo nei due anni di monitoraggio pone in evidenza un sostanziale aumento dei livelli di accumulo dell'elemento in numerose stazioni dell'area di studio. Il numero di stazioni di monitoraggio che denotano valori dell'EC ratio maggiori di 1,75 sono aumentate da 1 a 10, e lo stesso valore medio è passato da 1,17 a 2,89.

Le concentrazioni massime riscontrate nei talli lichenici si presentano (Tabella 2), inoltre, con valori molto più elevati rispetto al primo anno di monitoraggio. Le stazioni in cui si riscontra il rapporto EC più elevato sono: 1, 5, 6, 7, 14, 15, 29, 34.

**Antimonio (Sb)** – L'antimonio viene utilizzato soprattutto in leghe con diversi metalli poiché ne migliora la durezza e altre proprietà, ha notevole impiego in campo bellico e come componente per dispositivi a semiconduttore come diodi e rilevatori ad infrarossi.

Nella maggior parte dei talli lichenici trapiantati nell'area di studio si evidenzia una perdita di antimonio rispetto ai valori riscontrati nei campioni di controllo, nonostante alcune stazioni manifestino valori significativi di accumulo, tali da far aumentare lievemente il valore medio dell'EC ratio da 1.03 a 1.09 nei due anni successivi di monitoraggio. Le stazioni che presentano un trend di accumulo significativo sono quattro: 4, 13, 14, 18.

**Arsenico (As)** – E' un elemento molto usato in numerosi settori quali l'industria vetraria, l'industria della ceramica, farmaceutica, conciaria.

Un accumulo di questo elemento è stato evidenziato soltanto nelle stazioni 1, 24, 26, 29, 34, ad evidenza di una riduzione della presenza nell'area di studio rispetto alle 14 stazioni riscontrate nel primo anno di monitoraggio. Il valore medio dell'EC Ratio per l'area di studio è passato dal valore di 2,54 nel primo anno al valore di 1,56 nel secondo.

**Cobalto (Co)** – E' un elemento molto utile e diffuso, soprattutto per la realizzazione di leghe metalliche, come pigmento nell'industria del vetro e della ceramica, come catalizzatore nell'industria chimica. Importante l'uso del cobalto anche come agente essiccante in vernici, smalti, lacche e inchiostri da stampa.

Il valore medio dell'EC Ratio sceso da 1,42 a 1,29, denota scarsa contaminazione nell'area di studio dove sono presenti, nella seconda campagna di monitoraggio, solo 3 stazioni (23, 24, 26) con accumulo significativo dell'elemento rispetto ai campioni di controllo. Unico dato di rilievo è la tendenza all'accumulo nei due anni di indagine per le stazioni 24 e 26.

**Vanadio (V)** – E' usato come additivo negli acciai e in altre leghe non ferrose. Il vanadio metallico puro è utilizzato anche nei settori aerospaziale e nucleare (per la sua elevata resistenza alla corrosione), mentre alcuni suoi composti (ossidi, sali, alogenuri) hanno impieghi come catalizzatori di processi chimici e come pigmenti nell'industria ceramica e vetraria.

La presenza del vanadio nell'area di studio è evidente in entrambe gli anni di monitoraggio, con una tendenza al calo rispetto al numero di stazioni coinvolte, sceso da 22 a 12, ma in aumento rispetto al valore medio dell'EC ratio che si incrementa da 2,40 a 3,40, per effetto dei valori molto più elevati riscontrati nelle stazioni di monitoraggio 1, 4, 14, 18, 20, 21, 22, 28.

**Tallio (Tl)** – Il tallio è usato dall'industria chimica ed elettronica, oltre che da quella vetraria per la realizzazione di vetri a basso punto di fusione e di lenti speciali altamente riflettenti.

In nessuna delle stazioni di monitoraggio è stato osservato accumulo dell'elemento rispetto ai campioni di controllo. La situazione dell'area di studio si conferma simile alla campagna di monitoraggio 2010/11.

**Mercurio (Hg)** – E' un elemento comune e molto usato in numerose attività umane. La maggior parte del mercurio liberato dalle attività umane è scaricato nell'atmosfera attraverso l'estrazione mineraria, i combustibili fossili e la combustione dei rifiuti solidi. Altri composti a base di mercurio che possono inquinare direttamente il suolo e le acque superficiali derivano dalle attività agricole.

Forme volatili di Hg, As e Sb, sono state rilevate anche in aree interessate dalla presenza di sorgenti geotermiche, veicolate nell'ambiente attraverso i fluidi e i vapori liberati lungo i condotti di risalita presenti nella crosta terrestre.

La presenza di questo elemento nell'area di studio è evidente anche nella seconda campagna di monitoraggio 2011/12. Il dato medio dell'EC Ratio è sceso da 10,3 a 6,7, mentre il rapporto EC con valore maggiore di 1,75 risulta evidente in tutte le 25 stazioni di monitoraggio. Il trend di accumulo generalizzato dell'elemento si conferma, dunque, in tutte le stazioni di monitoraggio. La figura 16 relativa alla rappresentazione grafica dei tassi di accumulo dell'Hg, evidenzia le maggiori concentrazioni dell'elemento nelle stazioni a sud ovest dell'area di studio, dove è stato

possibile rilevare l'affioramento di una serie di sorgenti geotermiche attive. La presenza di queste sorgenti termali nella valle e all'interno dell'area di studio potrebbe essere causa di emissione continua e diffusa di elementi inquinanti che si rende necessario discriminare, rispetto alle potenziali fonti emissive di origine antropica.

Gli elementi raccolti impongono una riflessione ulteriore e la necessità di raccogliere elementi di indagine aggiuntivi al fine di chiarire, definitivamente, l'origine del mercurio nell'area di studio.

**Ferro (Fe)** – E' uno degli elementi più comuni sulla Terra, di cui costituisce circa il 5% della crosta. La maggior parte di esso si trova in minerali costituiti da suoi vari ossidi, tra cui l'ematite, la magnetite, la limonite, la taconite e risulta essere in assoluto il metallo più utilizzato dall'uomo.

La presenza dell'elemento nell'area di studio manifesta una diminuzione di accumulo rispetto alla prima campagna di monitoraggio 2010/11, confermando solo due delle 16 stazioni con valore dell'EC ratio maggiore di 1,75 presenti nel primo anno di indagine e precisamente la stazione 1 e la stazione 7.

Il dato medio dell'EC Ratio nelle 25 stazioni di monitoraggio è calato dal valore di 1,96 nel primo anno di monitoraggio al valore di 1,31 nel secondo.

#### 4.3 Correlazioni fra gli elementi misurati nei licheni

L'analisi delle correlazioni reciproche tra gli elementi in tracce misurati in tutte le stazioni dell'area di studio rappresentate in tabella 6 evidenzia, per ciascun elemento inquinante monitorato, la distribuzione dei dati nell'intervallo 1 – 1.

Le correlazioni statisticamente significative (coefficiente di correlazione di Pearson  $P < 0.001$ ) fra gli elementi misurati in tutte le stazioni di monitoraggio, sono evidenziate in rosso. Dalla tabella è possibile evidenziare la mancanza dell'elemento tallio (Tl) tra le correlazioni, dovuta all'assenza dell'elemento nei campioni esposti di tutte le 25 stazioni di monitoraggio. Come accaduto nel primo anno di monitoraggio (2010-2011), anche l'analisi attuale non evidenzia correlazione sostanziale tra gruppi di sostanze inquinanti monitorate, tale da poter essere associata a specifiche fonti di inquinamento presenti nell'area di studio.

Tabella 6: Coefficienti di correlazione di Spearman tra gli elementi in tracce misurati sul lichene *Evernia prunastri*

	Cd	Cr	Cu	Mn	Ni	Pb	Sb	As	Co	V	Hg	Fe
Cd	-											
Cr	-0,29	-										
Cu	-0,18	0,27	-									
Mn	-0,30	-0,01	-0,24	-								
Ni	-0,23	<b>0,81</b>	0,49	-0,37	-							
Pb	<b>0,65</b>	-0,20	-0,18	-0,22	-0,27	-						
Sb	-0,22	0,02	-0,01	0,56	-0,10	-0,09	-					
As	0,56	-0,20	-0,10	-0,22	-0,05	0,20	-0,24	-				
Co	0,02	-0,11	0,21	-0,30	0,03	-0,25	-0,25	0,46	-			
V	-0,27	0,10	0,52	-0,01	0,37	-0,11	0,27	-0,11	-0,07	-		
Hg	0,04	-0,20	0,42	0,09	-0,07	-0,13	-0,17	0,18	0,24	0,38	-	
Fe	-0,05	0,44	0,50	0,06	0,40	0,18	0,15	0,11	-0,02	0,40	0,13	-

## 5 Conclusioni

Questo secondo anno di monitoraggio dell'area interessata dalle ricadute dello Stabilimento Energonut tramite l'utilizzo dei licheni epifiti, conferma le opportunità di utilizzo di questi organismi come bioaccumulatori, evidenziando la necessità di realizzare indagini territoriali da condurre in più anni successivi, al fine di segnalare il trend di accumulo delle sostanze inquinanti veicolate nell'atmosfera e depositate nei talli durante i periodi di esposizione.

La campagna 2011/12 evidenzia un livello di contaminazione in calo per numerosi elementi inquinanti come il vanadio, il manganese, il ferro, l'arsenico, e il rame, al contrario di quanto accaduto per il cadmio ed il piombo che manifestano un incremento generalizzato nella maggior parte delle 25 stazioni di monitoraggio.

Il mercurio, pur manifestando un lieve calo nella media dei valori analitici, conferma la sua presenza in tutte le 25 stazioni di monitoraggio, come avvento nella campagna 2010/11, nell'ambito della quale tutti i valori del rapporto fra la concentrazione degli elementi dopo l'esposizione e la concentrazione dei campioni di controllo (EC), sono risultati maggiori di 1,75, a conferma di un significativo accumulo nei talli esposti di *Evernia prunastri*.

I dati raccolti, comunque, non forniscono una valutazione quantitativa delle concentrazioni in atmosfera, ma consentono di valutare l'entità delle deposizioni in termini comparativi riscontrabili in più anni di indagine, dando informazioni sulla loro eventuale variazione nel tempo.

La presenza del mercurio in tutte le stazioni di monitoraggio e nei due anni di indagine, rende necessario mantenere alto il livello di attenzione per l'intera area, al fine di identificare in modo esaustivo la fonte emissiva.

Per dare definitiva soluzione al problema sarà necessario effettuare ulteriori indagini territoriali, orientando in modo diverso la ricerca dell'elemento inquinante, intensificando il monitoraggio in un'area più ristretta intorno allo Stabilimento Energonut e alle sorgenti geotermiche del sito di Acqua Sulfurea, allargando, contemporaneamente, l'indagine su un territorio più ampio rispetto quello individuato nel piano di monitoraggio appena concluso, a sud verso il territorio di Presenzano, ad ovest verso l'abitato di Venafro e a nord-est verso il comune di Isernia.

La tecnica di indagine potrebbe ancora avvalersi di trapianti lichenici della specie *Evernia prunastri* fino ad oggi utilizzata, a supporto di una rete di misura dei tassi di deposizione del mercurio con deposimetri per la raccolta passiva delle frazioni atmosferiche umide e secche dell'inquinante.

La conferma della validità di tale tecnica di indagine per la rilevazione del mercurio disperso in atmosfera viene anche da numerosi studi scientifici compiuti in Italia e all'estero che mostrato come il lichene *Evernia prunastri* sia in grado di concentrare i vapori di mercurio metallico  $Hg^0$  in maniera irreversibile, vale a dire senza una fase di disaccumulo una volta rimossa la fonte di emissione (Nicolardi, 2006).

Lo stesso fenomeno è riportato per le foglie delle piante superiori (Du & Fang, 1982; 1983). Infatti, caratteristica comune a licheni e foglie delle piante è quella di legare il mercurio atmosferico  $Hg^0$  in maniera indissolubile, grazie all'attività dell'enzima catalasi, in grado di ossidare  $Hg^0$  in  $Hg^{2+}$ , il quale ha un'alta affinità per i gruppi tiolici (-SH) della cisteina (Du & Fang, 1982; 1983). L'accumulo è quindi in forma di  $Hg^{2+}$ , che viene assorbito come  $Hg^0$ , considerando che il mercurio è trasportato in atmosfera quasi totalmente come  $Hg^0$  in fase gassosa, mentre la sua deposizione umida è minima (Schroeder et al., 1991).

## 6 Bibliografia

- Agenzia Nazionale per la Protezione dell'Ambiente. Biomonitoraggio della qualità dell'aria sul territorio nazionale. Serie Atti 2/1999: 241-263 pp.
- Atti Workshop "Biomonitoraggio della qualità dell'aria sul territorio nazionale". Roma, 26-27 Novembre 1998. ANPA, 2 / 1999: 123-144.
- Bargagli R., 1990. Mercury emission in an abandoned mining area: assessment by epiphytic lichens. In Cheremisinoff P.N. (Ed.), Encyclopedia of Environmental Control Technology, Vol. IV. Hazardous Waste Containment and Treatment. Gulf Publishing Co, Houston, pp. 613-640.
- Bargagli R., Barghigiani C., 1991. Lichen biomonitoring of mercury emission and deposition in mining, geothermal and volcanic areas of Italy. Environmental Monitoring and Assessment, 16: 265-275.
- Bargagli R., Iosco F.P., Barghigiani C., 1987. Assessment of mercury dispersal in an abandoned mining area by soil and lichens analysis Water Air and Soil Pollution, 36: 219-225.
- Bargagli R., 1998. Trace elements in terrestrial plants. Springer, 324 pp.
- Bargagli R., Barghigiani C., 1991. Lichen biomonitoring of mercury emission and deposition in mining, geothermal and volcanic areas of Italy. Environmental Monitoring and Assessment, 16: 265-275.
- Bargagli R., Monaci F., Borghini F., Bravi F., Agnorelli C., 2002. Mosses and lichens as biomonitors of trace metals. A comparison study on *Hypnum cupressiforme* and *Parmelia caperata* in a former mining district in Italy. Environmental Pollution, 116: 279-287.
- Bargagli R., Nimis P.L., 2002. Guidelines for the use of epiphytic lichens as biomonitors of atmospheric deposition of trace elements. In: Nimis, P.L., Scheidegger C., Wolseley P.A. (Eds.), Monitoring with Lichens – Monitoring Lichens. Kluwer Academic Publishers, 295-299.
- Bargagli R., Nimis, P.L., 2002. Guidelines for the use of epiphytic lichens as biomonitors of atmospheric depositino of trace elements. In: Nimis, P.L., Scheidegger, C., Wolseley, P.A. (Eds.), Monitoring with Lichens–Monitoring Lichens. Kluwer Academic Publishers, 295-299.
- Fрати L., Brunialti G., Loppi S., 2005. Problems related to lichen transplant to monitor trace element depositino in repeated surveys: a case study from Central Italy. Journal of Atmospheric Chemistry 52, 221 – 230.
- Giordano S., Adamo P., Sorbo S., Vingiani S., 2005. Atmospheric trace metal pollution in Naples urban area based on results from moss and lichen bags. Environmental Pollution, 136: 431-442.
- Guttová A., Loppi S., Paoli L., Pisani T., Sardella G., 2010 - Monitoraggio biologico dell'inquinamento atmosferico nell'area interessata dalla presenza del nucleo industriale della Valle del Biferno (Campobasso) – Arpa Molise.
- Loppi S., 1999 - Licheni come bioaccumulatori di elementi in traccia: stato dell'arte in Italia.
- Loppi S., Frati L., Brunialti G., 2007 – Biomonitoraggio della qualità dell'aria tramite licheni epifiti nel territorio interessato dalla Centrale Turbogas presso lo zuccherificio Sadam (Comune di Jesi). Università degli studi di Siena

- Loppi S., Giomarelli B., Bargagli, R., 1999. Lichens and mosses as biomonitors of trace elements in a geothermal area (Mt. Amiata, Central Italy). *Cryptogamie, Mycologie*, 20: 119–126.
- Loppi S., Paoli L., Gaggi C., 2006. Diversity of epiphytic lichens and mercury contents of *Xanthoria parietina* thalli as monitors of geothermal air pollution in the Mt. Amiata area (central Italy). *Journal of Atmospheric Chemistry*, 53: 93-105.
- Loppi S., Putortì E., De Dominicis V., Barbaro A., 1995. Lichens as bioindicators of air quality near a municipal solid waste incinerator (Central Italy). *Allionia*, 33: 121–129.
- Loppi S., Putortì E., Pirintsos S.A., De Dominicis V., 2000. Accumulation of heavy metals in epiphytic lichens near a municipal solid waste incinerator (Central Italy). *Environmental Monitoring and Assessment*, 61: 361–371.
- Meneses M., Llobet J.M., Granero S., Schuhmacher M., Domingo J.L, 1999. Monitoring metals in the vicinity of a municipal waste incinerator: temporal variation in soils and vegetation. *The Science of the Total Environment* 226: 157-164.
- Nicolardi V., 2006. Utilizzo delle foglie delle piante superiori e del lichene epifita *Evernia prunastri* per la misura indiretta di vapori di mercurio metallico in aria. Tesi di Dottorato. Università degli Studi di Siena.
- Nieboer, E., Richardson, D.H.S., 1981. Lichens as monitors of atmospheric deposition. In: Eisenreich, S.J., (Ed.), *Atmospheric pollutants in natural waters*, Ann. Arbor Science Publications, Ann. Arbor, pp. 339–388.
- Piccini C., Salvati S. 1999 - Atti Workshop "Biomonitoraggio della qualità dell'aria sul territorio nazionale", Roma, 26-27 Novembre 1998. ANPA, 2 /1999.
- Spagnuolo V., Zampella M., Giordano S., Adamo P., 2011. Cytological stress and element uptake in moss and lichens exposed in bags in a urban area. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 74: 1434–1443.
- Tretiach, M., Candotto Carniel, F., Loppi, S., Carniel, A., Bortolussi, A., Mazzilis, D., Del Bianco, C., 2011. Lichen transplants as a suitable tool to identify mercury pollution from waste incinerator: a case study from NE Italy. *Environmental Monitoring and Assessment*, 175: 589–600.