

Monitoraggio degli inquinanti atmosferici persistenti mediante i muschi e le piante superiori

Roberto Bargagli

Dipartimento di Scienze Ambientali, Università di Siena, Via P.A. Mattioli, 4 - 53100 Siena (fax 0577 232930; bargagli@unisi.it)

Pervenuto il 7.9.2006; accettato il 1.10.2006

RIASSUNTO

Da circa 2.000 anni l'uomo ha cominciato a determinare inquinamento atmosferico su larga scala ed a rilevare alcuni degli effetti biologici degli inquinanti. Nel secolo scorso sono state messe a punto molte metodologie per la rilevazione degli effetti degli inquinanti (fitotossici) mediante piante vascolari e crittogame. L'applicazione di questi metodi è piuttosto semplice e poco costosa; risulta quindi estremamente utile nei paesi in via di sviluppo. Nei paesi "industrializzati" invece, gli interventi normativi e tecnologici degli ultimi decenni hanno determinato una netta riduzione delle concentrazioni di molti inquinanti fitotossici (ad eccezione dell'ozono troposferico) ed occorre sviluppare bioindicatori più sensibili. Tuttavia, il problema dell'inquinamento atmosferico in Europa e negli Stati Uniti non è risolto. Anche se in minime concentrazioni, il numero dei contaminanti atmosferici persistenti sta aumentando ed i sistemi automatici di controllo non consentono di escludere possibili rischi biologici di lungo termine.

Mediante una breve rassegna dei risultati acquisiti con studi condotti impiegando foglie di leccio e *moss bags* come bioaccumulatori di elementi in tracce, in aree urbane ed industriali italiane, viene sottolineata l'importanza delle informazioni fornite da queste metodologie (complementari ai dati dei sistemi automatici di monitoraggio). La nostra epoca è caratterizzata da una crescente dispersione su scala globale degli inquinanti atmosferici persistenti, con grave impatto negli ecosistemi delle regioni polari. I risultati acquisiti recentemente, impiegando i muschi come bioaccumulatori, nelle aree deglacciate dell'Antartide, dimostrano il ruolo insostituibile di questi organismi nello studio dei *patterns* (spazio-temporali) di trasporto e deposizione degli inquinanti nelle aree remote.

PAROLE CHIAVE: inquinamento atmosferico/ biorilevamento/ piante vascolari / muschi / moss bags / aree urbane / regioni polari

Monitoring of persistent atmospheric pollutants with mosses and higher plants

Large-scale atmospheric pollution by human activities began about 2,000 years ago and some biological effects of pollutants are recorded from that time. During the last century several methods were developed to detect the effects of phytotoxic pollutants through higher plants. As these methods are simple and cheap, their use is very helpful in developing countries whereas, in "industrialized" countries their significance is decreasing because legislative and technological measures are reducing atmospheric concentrations of several phytotoxic pollutants (except tropospheric ozone). Thus, there is a need of more sensitive bioindicators. However, atmospheric pollution is still an unresolved problem in Europe and USA. Although atmospheric persistent pollutants occur in low concentrations, their number is increasing and automatic systems for the control of air quality do not allow to exclude long-term biological risks.

Through a short review of the results achieved by using holm-oak leaves and moss bags as bioaccumulators of trace elements in Italian urban and industrial environments, this paper emphasizes the significance of information (which are complementary to data from automatic monitoring devices) provided by bioaccumulators. The age we live is characterized by an increasing global-scale transport of persistent atmospheric pollutants which determine remarkable impacts in polar ecosystems. The results of moss biomonitoring throughout Antarctic ice-free areas show the fundamental role of cryptogamic organisms to study spatio-temporal patterns of pollutant transport and deposition in remote regions.

KEY WORDS: atmospheric pollution / biomonitoring / higher plants / mosses / moss bags / urban areas / polar regions

INTRODUZIONE

L'acqua e l'aria sono comparti abiotici degli ecosistemi con caratteristiche chimico-fisiche estremamente variabili nello spazio e nel tempo. Da lungo tempo le attività dell'uomo stanno determinando modificazioni

sempre più profonde nella composizione di questi comparti, spesso con gravi effetti per l'ambiente e la salute dell'uomo. Per il controllo della qualità dell'aria e delle acque, generalmente vengono allestite reti di monito-

raggio basate sulla misura delle concentrazioni dei principali inquinanti mediante metodi fisico-chimici. Tali metodi possono fornire dati precisi ed accurati, ma questi sono di tipo puntiforme, riguardano un numero limitato di inquinanti e non possono fornire informazioni retrospettive sull'inquinamento ambientale. Comunque, il limite principale di questi dati è che essi non consentono di prevedere i possibili effetti biologici derivanti dall'esposizione ad una miscela molto più complessa di sostanze, con composizione e concentrazioni molto variabili nello spazio e nel tempo. Per questo motivo, negli ultimi decenni, ai sistemi convenzionali di monitoraggio, sempre più spesso vengono affiancati dei sistemi di bio-rilevamento in grado di fornire informazioni sui trend spazio-temporali delle concentrazioni di inquinanti e sui loro effetti sugli organismi. Da alcuni anni, l'impiego di bioaccumulatori, indici biotici e saggi di tossicità, al pari dei metodi fisico-chimici, è espressamente previsto dalle normative vigenti per il controllo ed il raggiungimento degli obiettivi di qualità delle acque. Nel caso dell'inquinamento atmosferico, le normative non prescrivono ancora l'impiego di tecniche di bio-rilevamento, ma tra i responsabili del controllo, è cresciuta la consapevolezza che le informazioni fornite da muschi, licheni e piante superiori sulla deposizione e gli effetti degli inquinanti atmosferici costituiscono un indispensabile complemento ai dati acquisiti con i sistemi automatici di monitoraggio. La distribuzione di specie arboree o di crittogame su scala regionale, nazionale o sovranazionale, consente infatti di tracciare, con poca spesa ed in tempi brevi, mappe di diffusione e di deposizione degli inquinanti persistenti o degli effetti dell'ozono troposferico ed altri composti fitotossici.

Nel caso dei muschi, le tecniche di biomonitoraggio delle deposizioni di elementi in tracce e radionuclidi messe a punto dai ricercatori svedesi negli anni '70 (RÜHLING e TYLER, 1971) sono state applicate con successo nella maggior parte dei paesi europei (vedi ad es., RÜHLING *et al.*, 1987; 1996; BARGAGLI *et al.*, 1994; ZECHMEISTER, 1994; MARKERT *et al.*, 1996, HERPIN *et al.*, 1996; 2004; GALSOMIÈS *et al.*, 1999; FERNÁNDEZ *et al.*, 2000; POIKOLAINEN *et al.*, 2004; ÖTVÖS *et al.*, 2004) e nelle regioni remote (es., PILEGAARD, 1987; WIERSMA *et al.*, 1990; FORD *et al.*, 1995; BARGAGLI *et al.*, 1995; 2005; BORGHINI *et al.*, 2005; AMAP, 2005). In Italia sono stati eseguiti biomonitoraggi negli ecosistemi terrestri ed in quelli acquatici (vedi ad es., GIOVANI *et al.*, 1994; BARGAGLI *et al.*, 1997; CENCI e PALMIERI, 1997; GERDOL *et al.*, 2000; 2002; GENONI *et al.*, 2000; NIMIS *et al.*, 2002; CESA *et al.*, 2006) e sono state avanzate proposte operative per la realizzazione di una rete di biomonitoraggio sul territorio nazionale (CASTELLO *et al.*, 1999). In molti di questi studi,

vengono descritte le procedure standard per la raccolta, preparazione ed analisi delle concentrazioni di elementi in tracce, radionuclidi ed idrocarburi clorurati nei campioni di briofite. Molti altri lavori sono stati pubblicati sull'ecofisiologia dei muschi ed i processi di ad/assorbimento ed accumulo dei contaminanti in forma gassosa, solubile e particellata (es. BROWN e BATES, 1990; STEINNES, 1995; CRIST *et al.*, 1996; BARGAGLI, 1998; GERDOL e CENCI 1999; ONIANWA, 2001).

Nelle regioni boreali a clima freddo, i tessuti dei muschi (soprattutto quelli del genere *Sphagnum*) non si decompongono e si accumulano dando origine alle torbiere. Quando gli sfagni si accrescono esclusivamente con gli apporti delle deposizioni atmosferiche, danno luogo ad accumuli di materiali organici (torbiere ombrotrofiche), i quali rappresentano uno dei principali archivi delle condizioni climatiche ed ambientali pregresse. L'analisi di sezioni di carote prelevate in questi ambienti costituisce uno degli approcci più affidabili per ricostruire le variazioni di composizione dell'atmosfera nel corso degli ultimi secoli (es., MARTINEZ-CORTIZAS *et al.*, 2002; SHOTYK *et al.*, 2003; BERG *et al.*, 2006).

Se le metodologie per il monitoraggio delle deposizioni atmosferiche di contaminanti mediante muschi sono state messe a punto solo negli ultimi decenni, alcuni dei possibili effetti biologici degli inquinanti atmosferici, emessi dalle attività antropiche o da sorgenti naturali, come le emanazioni vulcaniche, erano noti sin dall'antichità. LORENZINI e NALI (2005), per esempio, nel sostenere che è un diffuso luogo comune quello di far iniziare la storia dell'inquinamento atmosferico e dei suoi effetti biologici con la Rivoluzione Industriale, riferiscono quanto riportato dallo storico e geografo greco Strabone a proposito della costruzione di alti camini nei forni per la metallurgia dell'argento "*affinché i vapori prodotti dalle pietre fossero immessi alti nell'aria, dal momento che sono soffocanti e mortali*". Altri documenti sull'inquinamento atmosferico erano apparsi anche in Asia e Plinio il Vecchio (23-79 d.C.) riportava i danni di eventi di pioggia sulle coltivazioni. I risultati delle analisi eseguite su carote di ghiaccio prelevate in Groenlandia indicano che le attività metallurgiche del tempo stavano determinando inquinamento atmosferico non solo intorno agli impianti, ma in tutto l'emisfero settentrionale. Nel caso del rame, per esempio, HONG *et al.* (1996) rilevarono che le concentrazioni del metallo aumentavano significativamente negli strati di ghiaccio vecchi di 2000 anni, in coincidenza con lo sviluppo delle attività estrattive in Europa (soprattutto in Spagna) ed in Cina. Con la caduta dell'Impero Romano, per diversi secoli si verificò una marcata riduzione dell'inquinamento atmosferico, ma le concentrazioni del rame ripresero ad aumentare nel

Medioevo. Non a caso, già nel XIII secolo, sotto il regno di Edoardo I° d'Inghilterra furono emanati i primi provvedimenti per ridurre gli effetti della combustione del carbone. Nei secoli successivi, durante la Rivoluzione Industriale, nonostante le proteste dei cittadini, dei coltivatori e la comparsa dei primi trattati sui danni provocati dai prodotti della combustione del carbone (vedi ad es. quello di John Evelyn nel 1661 sulla condizione dei bambini e delle piante a Londra), le emissioni di fumo, polveri, anidride solforosa e molti altri inquinanti atmosferici aumentarono ancora. Purtroppo, come nel caso di molti altri disastri ambientali, i primi provvedimenti veramente efficaci per migliorare la qualità dell'aria nelle aree urbane ed industriali furono adottati solo dopo che a Londra lo *smog*, tra il 5 ed il 9 dicembre 1952, aveva determinato la morte di oltre 4000 persone. L'introduzione di interventi normativi e tecnologici contribuì a ridurre i rischi di inquinamento di tipo acuto in molte aree urbane ed industriali, ma la progressiva sostituzione del carbone con i derivati del petrolio, l'enorme incremento degli autoveicoli (sorgenti mobili di emissione), lo sviluppo dell'energia nucleare, la scoperta e la commercializzazione di molti composti organici di sintesi stavano determinando un incremento nella diffusione del piombo, di inquinanti secondari come l'ozono troposferico e la comparsa di molti altri inquinanti persistenti come i radionuclidi, gli idrocarburi clorurati ed i clorofluorocarburi.

Sin dagli inizi del secolo scorso, sia mediante esperienze sul campo, che in camere di fumigazione, era stato individuato un gran numero di specie vegetali (e/o cultivar) sensibili ai più diffusi inquinanti atmosferici ed erano stati studiati gli effetti (acuti e cronici) di composti fitotossici sulle produzioni agronomiche e sulle interazioni tra le piante ed i loro parassiti. Nel periodo compreso tra il 1970 ed il 1985 furono pubblicati molti libri ed atlanti (es., LACASSE e MOROZ, 1969; VAN HAUST e STRATMAN, 1970; MUDD e KOZLOWSKI, 1975; MANSFIELD, 1976; MANNING e FEDER, 1980; POSTHUMUS, 1980; LEVITT, 1980; STEUBING e JÄGER, 1982; THRESHOW, 1984) sulle risposte delle piante agli inquinanti atmosferici, sulla diagnosi dei danni provocati dai vari fattori di stress, sulla scelta delle specie e delle metodologie più appropriate per valutare indirettamente i livelli in aria degli inquinanti fitotossici (metodo dei bioindicatori). La diffusione delle tecniche spettrofotometriche e gas-cromatografiche consentì anche un rapido sviluppo dei metodi per la determinazione delle concentrazioni di contaminanti atmosferici (inorganici ed organici) accumulati nelle foglie degli alberi ed in molte altre matrici ambientali (metodo dei bioaccumulatori). Nello stesso periodo, soprattutto nei paesi dell'Europa occidentale ed in quelli del Nord America,

venivano adottati strumenti legislativi e tecnologici per proibire l'uso o ridurre le emissioni di molte sostanze inquinanti. In questi paesi si verificarono significative riduzioni delle concentrazioni di anidride solforosa, piombo, di molti inquinanti organici persistenti e degli episodi di inquinamento atmosferico di tipo acuto. Tuttavia, i frequenti superamenti dei livelli di allarme del particolato fine o di altri inquinanti che ancora si verificano in molti centri urbani, specialmente in concomitanza con avverse condizioni meteorologiche, indicano che il problema dell'inquinamento atmosferico non è risolto. La riduzione delle concentrazioni di alcuni elementi o composti è stata controbilanciata dall'aumento del numero dei contaminanti. Basti pensare alla progressiva diffusione nell'ambiente di elementi piuttosto rari in natura e sicuramente estranei al metabolismo degli organismi come platino, palladio, rodio, osmio (nelle marmitte catalitiche degli autoveicoli) o samario ed ittrio impiegati nella produzione di materiali magnetici e superconduttori.

I limiti di accettabilità delle concentrazioni di inquinanti sono definiti sulla base di studi condotti sugli effetti biologici delle singole sostanze e ben poco è noto sui possibili rischi derivanti dall'esposizione cronica a centinaia di inquinanti (primari e secondari), spesso presenti nell'aria delle città in concentrazioni minime e difficilmente rilevabili. Queste sostanze possono dar luogo ad effetti combinati (sinergici, additivi o antagonistici) e, nonostante un recente rapporto dell'Organizzazione Mondiale della Sanità (MARTUZZI *et al.*, 2006) stimi in oltre 8000 l'anno i decessi in 13 grandi città italiane per gli effetti del particolato fine (PM₁₀) e dell'ozono, nella pratica medica, i danni alla salute che possono manifestarsi dopo molti anni di esposizione agli inquinanti atmosferici, vengono generalmente attribuiti ad altri fattori eziologici.

Per la loro affidabilità ed i costi contenuti, i vecchi metodi basati sui bioindicatori (cioè specie sensibili di crittogame o di piante superiori) possono trovare importanti applicazioni nei paesi in via di sviluppo, ma in quelli europei o del Nord America dove si sono verificate sostanziali riduzioni delle concentrazioni di molti inquinanti fitotossici è opportuno sviluppare nuovi biosensori, in grado di fornire specifiche risposte per condizioni di esposizione a più basse concentrazioni degli inquinanti. Di notevole importanza, comunque, risulta la realizzazione di reti di biomonitoraggio dell'ozono troposferico con piante di tabacco e/o cloni di trifoglio, per le quali sono già state standardizzate le procedure (LORENZINI, 1999), o il telerilevamento da satellite di condizioni di stress nella vegetazione (es. MANES, 1999).

Allo scopo di illustrare le opportunità offerte dai muschi e dalle foglie delle piante superiori come bioac-

cumulatori di contaminanti persistenti di rilevanza tossicologica ed ambientale, ma non considerati nelle reti automatiche di monitoraggio, verranno riportati i risultati di alcune ricerche condotte recentemente nei nostri laboratori per la caratterizzazione dell'inquinamento da elementi in tracce in alcuni centri urbani italiani mediante foglie di leccio e "moss bags".

Nonostante gli effetti disastrosi della Rivoluzione Industriale, le legittime aspirazioni di sviluppo dei paesi più poveri si stanno perseguendo con le stesse modalità seguite in passato dai paesi più ricchi. Se non interverranno forme di cooperazione e di sostegno economico e tecnologico per realizzare ovunque forme di sviluppo sostenibile, molti degli sforzi dei paesi ricchi per migliorare la qualità dell'aria risulteranno vani. Oltre agli effetti sul clima, il trasporto a lunga distanza degli inquinanti atmosferici persistenti sta determinando un impatto crescente su tutti gli ecosistemi, compresi quelli delle regioni polari. Una breve rassegna dei risultati recentemente acquisiti con i muschi, nelle aree deglaciata della Terra Vittoria (Antartide continentale), metterà in evidenza il ruolo determinante delle crittogame nello sviluppo di reti di biomonitoraggio di sorveglianza nelle aree remote.

MATERIALI E METODI

Biomonitoraggio delle deposizioni di elementi in tracce in ambiente urbano

Nonostante gli allarmanti rapporti dell'OMS sul numero di decessi attribuibili agli effetti del particolato atmosferico, nei paesi della CE la maggior parte delle stazioni automatiche di monitoraggio della qualità dell'aria misura la quantità di particelle inalabili (cioè la frazione con diametro $< 10 \mu\text{m}$; PM_{10}) e non di quelle effettivamente respirabili (diametro $< 2,5 \mu\text{m}$; $\text{PM}_{2,5}$). Quasi mai viene analizzata la composizione delle particelle fini, ad esclusione delle concentrazioni del Pb. Le particelle di maggiori dimensioni hanno spesso un'origine naturale (polveri di suolo, spray marino, pollini), mentre la maggior parte di quelle respirabili è prodotta dalle combustioni o si forma in atmosfera e presenta proprietà fisiche, chimiche e biologiche che possono rendersi responsabili di processi patologici a livello polmonare e sistemico. I metalli di transizione sono tra i costituenti del particolato atmosferico di maggior rilevanza tossicologica (es. MAYNARD, 2004) e la stima delle loro concentrazioni nel particolato (inclusi gli elementi rari usati nei convertitori catalitici degli autoveicoli) è un presupposto indispensabile per poter valutare i rischi potenziali per i gruppi di popolazione più esposti.

Le foglie di alcune specie arboree, particolarmente diffuse negli ambienti urbani, sono in grado di accu-

mulare, in funzione del tempo di esposizione, i contaminanti persistenti in concentrazioni facilmente determinabili con la strumentazione analitica disponibile in molti laboratori. L'accumulo dei contaminanti sulle foglie avviene mediante processi di intercettazione (sedimentazione, precipitazione ed effetti di superficie influenzati dalla morfologia, umidità, forze elettrostatiche e di van der Waals) e questi processi non possono essere riprodotti nei sistemi comunemente impiegati per la raccolta del particolato atmosferico. A differenza dei sistemi automatici di monitoraggio, i bioaccumulatori consentono un'elevata densità spaziale di misurazione ed, in tempi brevi e con spesa contenuta, consentono di tracciare mappe di deposizione di molti contaminanti persistenti. Tali mappe sono utili all'individuazione delle principali sorgenti di emissione dei contaminanti e delle aree urbane a maggior livello di inquinamento e possono essere utilizzate per la corretta localizzazione delle centraline di monitoraggio, la verifica di eventuali modelli di diffusione e deposizione degli inquinanti, la realizzazione di studi epidemiologici.

In passato sono state utilizzate oltre 2000 specie di piante vascolari come bioaccumulatori. Le conifere sono state spesso preferite ad altre specie arboree perché alcune di esse hanno ampia diffusione, i loro aghi persistono sui rami per diversi anni e sono ricchi di cere (costituiscono cioè, degli efficienti integratori naturali di lungo termine dei contaminanti atmosferici, specialmente di molti composti organici persistenti con spiccata lipoaffinità). Oltre alle foglie, in molti biomonitoraggi sono state analizzate anche le scorze degli alberi o gli anelli di accrescimento del tronco (es., KIMBERLY e ANDERSON 2002; SAARELA *et al.*, 2005). La scelta delle specie e dei materiali da analizzare dipende essenzialmente dalle caratteristiche dell'area di studio e dagli obiettivi della ricerca (BARGAGLI, 1999).

Il leccio (*Quercus ilex*) ha foglie rugose e ricche di tricomi che persistono sui rami per almeno 3 anni, è una specie particolarmente diffusa in molte città italiane ed è stato spesso utilizzato come biomonitor delle deposizioni di elementi in tracce (es. VALERIO *et al.*, 1989; ALFANI *et al.*, 1989; MONACI e BARGAGLI, 1997). Foglie di leccio della stessa età, forma e dimensioni e con la stessa posizione nella chioma furono raccolte nel periodo 1995-2001 a Siena e Firenze (in estate e ad almeno due settimane di distanza dall'ultimo evento di pioggia). A Firenze i campionamenti furono effettuati in due stazioni (una in un viale ad elevata intensità di traffico e l'altra in un parco cittadino), situate in prossimità di due centraline automatiche di monitoraggio. In laboratorio le foglie erano essiccate in termostato, finemente triturate, mineralizzate con HNO_3 concentrato in contenitori di Teflon sotto pressione a 120°C e le concentrazioni totali degli elementi erano

determinate in spettrofotometria ad assorbimento atomico o con spettrometro di emissione al plasma. Con le stesse procedure di mineralizzazione ed analisi (MONACI *et al.*, 2000) venivano determinate le concentrazioni degli elementi in tracce in numerosi campioni di PM₁₀, raccolti in diverse stagioni, nelle due stazioni di monitoraggio.

Nelle città medievali ed in molte aree urbane con pochi parchi e viali alberati, l'esposizione di reticelle di nylon contenenti muschi (tecnica dei *moss bags*) rappresenta una delle poche possibilità di biorilevamento delle deposizioni atmosferiche (seche ed umide) di contaminanti persistenti. Come i licheni, anche i muschi presentano molte specie cosmopolite, non hanno cere epicuticolari ed un apparato radicale, la loro superficie ha molti siti di scambio cationico per assorbire direttamente dall'atmosfera la maggior parte dell'acqua e degli ioni indispensabili al loro metabolismo. Tuttavia, come bioaccumulatori, i muschi presentano diversi vantaggi rispetto ai licheni: sono più resistenti agli inquinanti, hanno una struttura molto più adatta all'intercettazione ed all'accumulo del particolato atmosferico, in alcune specie è possibile individuare l'età dei diversi segmenti dei caulidi e, soprattutto, sviluppano un rapporto superficie/volume nettamente superiore a quello dei licheni. Gli sfagni, per esempio, hanno la più elevata concentrazione in natura (per unità di peso) di siti di scambio cationico, sono costituiti per circa due terzi da foglioline (rapporto foglioline/rametti circa 6:1), le quali sono formate da un unico strato di cellule, spesso disposte a spirale lungo il caulidio (BARGAGLI, 1998).

Nonostante l'uso delle *moss bags* per i biomonitoraggi nelle aree urbane ed industriali sia stato introdotto da molti anni e sia stato largamente impiegato (es. LITTLE e MARTIN, 1974; TEMPLE *et al.*, 1981; GAILEY e LLOYD, 1986; 1993), la maggior parte degli studi è stata eseguita in modo empirico, impiegando specie diverse ed una vasta gamma di procedure per la preparazione e l'esposizione dei muschi. In collaborazione con ricercatori delle Università di Genova, Napoli e Trieste, nel biennio 2003-04 sono state esposte nelle aree urbane di Napoli e Trieste, in prossimità di stazioni automatiche di monitoraggio dei principali inquinanti atmosferici, *bags* contenenti muschi e licheni allo scopo di individuare le metodologie più appropriate per la preparazione ed esposizione dei materiali; acquisire una migliore conoscenza sui meccanismi (attivi e passivi) di assorbimento degli elementi in tracce; verificare i vantaggi nell'uso dei muschi o dei licheni, in termini di efficienza di accumulo, praticità d'uso ed accuratezza dei risultati (anche in relazione alla composizione dei campioni di PM₁₀, raccolti nelle stesse stazioni). Per la preparazione delle *bags* furono raccolti

in zone remote del Friuli, campioni di *Hypnum cupressiforme*, una delle specie più diffuse ed impiegate in Italia per i biomonitoraggi. In laboratorio, i muschi furono accuratamente lavati e su dei sottocampioni furono eseguiti vari pre-trattamenti (TRETACH *et al.*, 2006), quindi 500 mg di muschio erano inseriti in reticelle di nylon con maglia di circa 2 mm ed esposti nei due centri urbani, per diversi periodi di tempo, nella primavera 2003 e 2004. Sui materiali da esporre ed in quelli esposti venivano condotte osservazioni in microscopia ottica ed elettronica, stime della vitalità (intensità degli scambi gassosi, contenuti di clorofille, pigmenti accessori e di C, N, S; TRETACH *et al.*, 2006) e l'analisi della composizione elementare, previa mineralizzazione in "bomba al teflon" (ADAMO *et al.*, 2006).

Biomonitoraggi nelle aree remote

La flora di molti ambienti di tundra e di deserto freddo è costituita soprattutto da specie cosmopolite o bipolari di muschi e licheni. In queste regioni, a causa delle difficoltà logistiche ed ambientali, il biomonitoraggio delle deposizioni atmosferiche di elementi in tracce, composti organoclorurati e radionuclidi mediante crittogame assume un ruolo di primaria importanza. L'analisi dei muschi e dei licheni consente di tracciare le mappe di deposizione e di studiare il trasporto a lunga distanza dei contaminanti atmosferici persistenti ed il loro impatto sugli ecosistemi terrestri (AMAP, 2005; BARGAGLI, 2005). Nonostante le regioni polari e di alta montagna non siano direttamente interessate dalle attività antropiche, è stato rilevato che molti contaminanti organici persistenti (POPs), impiegati per lo più nelle regioni tropicali e temperate, vanno incontro al processo di "global distillation"; cioè, attraverso successive evaporazioni e condensazioni, vengono progressivamente trasferiti verso le regioni più fredde, dove, a causa delle basse temperature, non potranno più passare alla fase vapore (es. WANIA e MACKAY, 1999; SCHERINGER *et al.*, 2000). Per la loro lipoaffinità i POPs attraversano le membrane cellulari e si accumulano nelle componenti biotiche degli ecosistemi determinando, soprattutto in quelli acquatici, processi di biomagnificazione lungo le catene trofiche, con danni al sistema immunitario ed a quello ormonale dei consumatori terminali. Particolarmente esposte agli effetti dei POPs risultano alcune popolazioni di eschimesi (Inuit) che si nutrono di organismi marini (HANSEN, 2000) e quelle di alcuni predatori carnivori come gli orsi polari che, a causa delle elevate concentrazioni di POPs nel grasso di foca, possono manifestare pseudoermafroditismo (WIG *et al.*, 1998).

Il ciclo biogeochimico del Hg presenta molti aspetti in comune con quello dei POPs poiché il metallo si trova in atmosfera quasi esclusivamente in forma di

vapore e può permanere per molti mesi, dando luogo a processi di trasporto a lunga distanza. Attraverso processi naturali, parte del mercurio presente negli ecosistemi può essere trasformato in metilmercurio che, come i POPs, è lipoaffine e dà luogo a processi di biomagnificazione nelle catene trofiche acquatiche. Dopo i disastri verificatisi in Giappone (Minamata) ed in altre località, negli ultimi due decenni si è avuta una netta riduzione delle emissioni antropiche del metallo. Tuttavia, recentemente, il Hg è tornato nuovamente di attualità, specialmente tra i ricercatori interessati ai processi di trasporto, deposizione e biomagnificazione degli inquinanti nelle catene trofiche dell'Artico. Infatti, concentrazioni particolarmente elevate di metilmercurio sono state rilevate in molti consumatori terminali delle catene trofiche acquatiche (AMAP, 2005).

A differenza degli organismi dell'Artico, quelli antartici non mostrano accumuli altrettanto elevati di mercurio. L'emisfero meridionale è occupato prevalentemente dagli oceani e le emissioni antropiche di metalli sono state nettamente inferiori a quelle verificatesi in passato nel nostro emisfero. Tuttavia, un primo monitoraggio mediante muschi e licheni, nelle aree costiere deglaciata della Terra Vittoria (Antartide orientale; BARGAGLI *et al.*, 1993) mise in evidenza nei campioni raccolti davanti a Terra Nova Bay, concentrazioni di Hg significativamente più elevate dei tipici valori di riferimento per il continente antartico. Le concentrazioni del metallo erano dello stesso ordine di grandezza di quelle misurabili in muschi e licheni raccolti in Europa, in prossimità di sorgenti di emissione del Hg. Questo risultato era piuttosto sorprendente ed a quel tempo fu impossibile trovare una spiegazione soddisfacente. Ma nel 1998, nel corso di misurazioni delle concentrazioni di Hg gassoso ad Alert (Canada,

82°30'N), SCHROEDER *et al.* (1998) scoprirono che al termine dell'inverno, con la ricomparsa del sole, si verificano improvvise deposizioni del Hg atmosferico (*mercury depletion events*). In seguito furono individuate altre regioni costiere dell'Artico dove, a primavera, aveva luogo lo stesso fenomeno e fu scoperto che la deposizione del Hg era dovuta a reazioni fotochimiche nelle quali erano coinvolti composti del Br (es. LINDBERG *et al.*, 2002).

Sulla base di queste osservazioni, era supponibile che anche in alcune zone costiere dell'Antartide potessero realizzarsi condizioni ambientali adatte per il verificarsi di *mercury depletion events*. Quindi, nell'estate australe 2003/04, furono raccolti nella fascia costiera della Terra Vittoria (tra 72° e 77°S), campioni del muschio *Bryum pseudotriquetrum* per eseguire un biomonitoraggio su larga scala delle deposizioni atmosferiche del Hg. I campioni, accuratamente ripuliti dalle particelle di suolo e seccati in termostato a 30°C nei laboratori della base italiana in Antartide, una volta trasportati in Italia, furono mineralizzati ed analizzati con uno spettrofotometro di assorbimento atomico (Perkin-Elmer FIAS 400) mediante la tecnica dei vapori freddi (BARGAGLI *et al.*, 2005).

RISULTATI

Le foglie di leccio come biomonitor degli elementi in tracce negli ambienti urbani

In tabella I sono riportate le concentrazioni medie di Ca, K, Mg e degli elementi in tracce nei campioni di foglie di leccio di 2 anni di età, raccolte in aree di riferimento (alcune leccete della Toscana meridionale), a Siena (sia in alcune strade periferiche che in viali con densità di traffico piuttosto elevata) e Firenze

Tab. I. Concentrazioni medie (\pm DS) di macro (%) e micronutrienti ($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$) nelle foglie di leccio (2 anni di età) raccolte in stazioni di controllo e nelle aree urbane di Siena e Firenze nell'estate 1997.

Elemento	Controllo	Siena periferia	Siena Centro	Firenze Viale Gramsci	Firenze Giardino Boboli
Al	178 \pm 82	388 \pm 157	376 \pm 286	218 \pm 160	193 \pm 58
Ba	8,9 \pm 4,4	14 \pm 5	16 \pm 7	26 \pm 7	16 \pm 4
Ca (%)	1,2 \pm 0,5	1,2 \pm 0,6	1,4 \pm 0,6	1,3 \pm 0,3	1,2 \pm 0,3
Cd	0,012 \pm 0,006	0,060 \pm 0,003	0,050 \pm 0,010	0,030 \pm 0,010	0,030 \pm 0,008
Cr	1,2 \pm 0,4	2,8 \pm 1,8	3,2 \pm 2,1	4,4 \pm 2,1	2,1 \pm 0,8
Cu	10 \pm 2,3	17 \pm 12	18 \pm 8	17 \pm 7	14 \pm 6
Fe	88 \pm 25	340 \pm 172	541 \pm 239	345 \pm 192	215 \pm 40
K (%)	0,57 \pm 0,15	0,55 \pm 0,13	0,48 \pm 0,25	0,50 \pm 0,25	0,50 \pm 0,27
Mg	0,16 \pm 0,06	0,12 \pm 0,05	0,25 \pm 0,16	0,16 \pm 0,05	0,18 \pm 0,06
Mn	53 \pm 14	95 \pm 82	157 \pm 96	280 \pm 217	175 \pm 67
Ni	0,80 \pm 0,32	1,2 \pm 0,6	1,5 \pm 1,1	1,6 \pm 0,7	1,2 \pm 0,8
Pb	0,68 \pm 0,26	3,2 \pm 1,2	25 \pm 11	54 \pm 19	13 \pm 3
V	0,72 \pm 0,24	0,84 \pm 0,40	1,1 \pm 0,3	0,77 \pm 0,33	0,59 \pm 0,21
Zn	30 \pm 7	78 \pm 21	42 \pm 14	47 \pm 22	35 \pm 14

(Viale Gramsci e Giardino di Boboli). I dati dimostrano un incremento delle concentrazioni medie di diversi elementi in tracce nei campioni raccolti nei viali urbani a maggior intensità di traffico ed indicano che nel 1997, sebbene stesse aumentando il numero di autoveicoli con marmitta catalitica, la diffusione del Pb negli ambienti urbani era ancora elevata. Comunque, biomonitoraggi con foglie di leccio eseguiti a Siena tra il 1995 ed il 2000 (Fig. 1) misero in evidenza una sostanziale riduzione delle concentrazioni del Pb, conseguente sia all'introduzione di nuovi carburanti, sia ad alcuni interventi sul traffico come ad esempio, l'ampliamento della zona a traffico limitato. La costruzione di alcuni parcheggi in periferia invece, probabilmente contribuì a mantenere inalterati i tenori di Pb in strade secondarie che nel frattempo, erano diventate importanti vie di accesso al centro storico.

L'incremento delle concentrazioni degli elementi in tracce in funzione dell'età (tempo di esposizione) delle foglie di leccio (Fig. 2) è un indice della loro affidabilità come biomonitors delle deposizioni atmosferiche di elementi in tracce. Inoltre, il fatto che il *pattern* di accumulo degli elementi (Fe>Al>Pb>Zn>Ba>Cr>V) nei campioni raccolti nell'estate 1997 a Firenze riflettesse quello rilevato con l'analisi di 48 campioni di PM₁₀ (raccolti in primavera/estate, nelle stesse stazioni di campionamento; Fig. 3), indicava che molte delle particelle adsorbite alle foglie erano probabilmente di piccole dimensioni. Ovviamente, in entrambe le stazioni, alcuni elementi essenziali al metabolismo delle piante, ed in particolar modo il Mn, mostravano delle concentrazioni nelle foglie particolarmente elevate rispetto a quelle misurate nel PM₁₀. È noto, infatti, che il Mn svolge un ruolo importante nella sintesi degli acidi nucleici, la

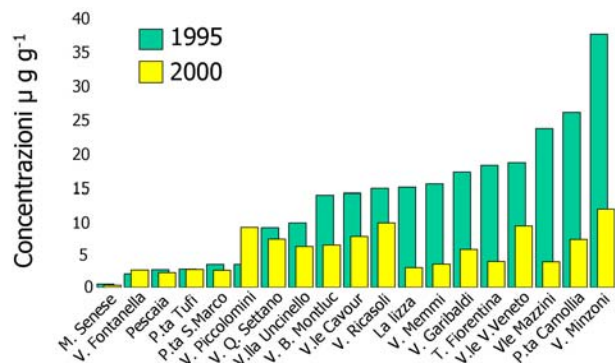


Fig. 1. Variazioni (1995-2000) delle concentrazioni medie di Pb nelle foglie di *Q. ilex* raccolte a Siena, in strade con diversa intensità di traffico.

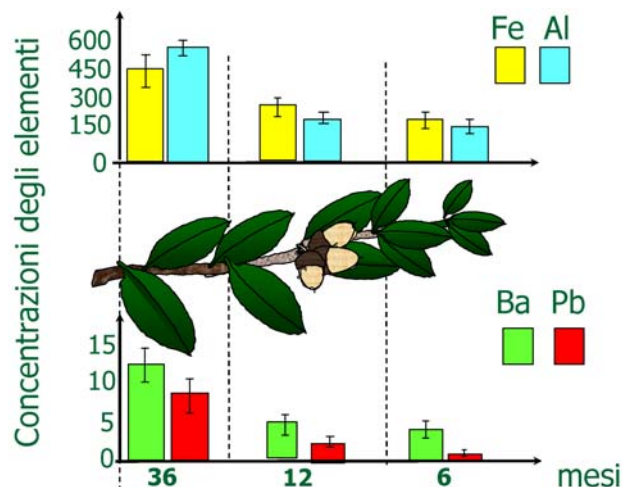


Fig. 2. Variazioni delle concentrazioni ($\mu\text{g g}^{-1}$ peso secco) di alcuni elementi nelle foglie di leccio in funzione della loro età (BARGAGLI, 1998).

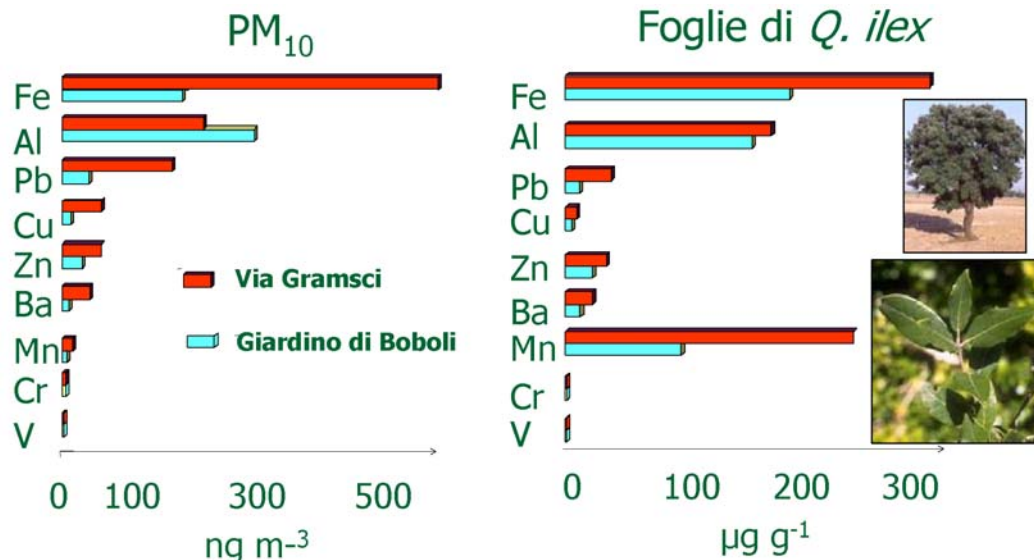


Fig. 3. Concentrazioni medie degli elementi in tracce nel PM₁₀ e nelle foglie di leccio in due stazioni situate nell'area urbana di Firenze.

fotolisi dell'acqua durante la fotosintesi e la stabilizzazione dei cloroplasti.

Nel periodo 1996-2001, i decrementi (%) delle concentrazioni del Pb e di altri elementi nelle foglie dei lecci di Firenze riflettevano quelli mediamente rilevati nei campioni di PM₁₀ (Fig. 4), analizzati sia nei nostri laboratori che in quelli dell'Università di Firenze con metodi fisici non distruttivi (PIXE, PIGE; LUCARELLI *et al.*, 2000; ARIOLA *et al.*, 2002).

Muschi come biomonitor dei contaminanti atmosferici nelle aree urbane ed in quelle remote

L'esposizione di *moss bags* nelle aree urbane di Trieste e Napoli, accanto a centraline automatiche di monitoraggio, ha consentito di acquisire importanti

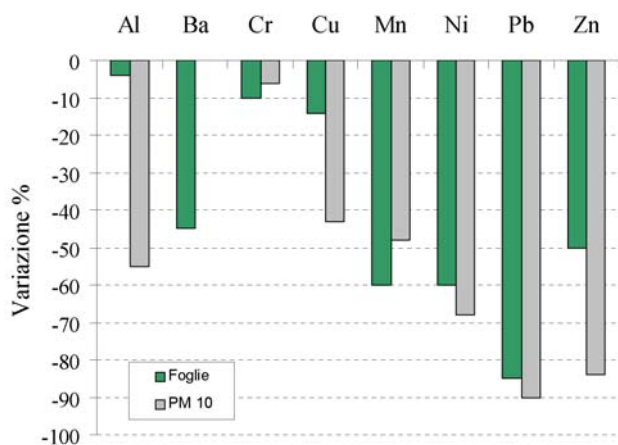


Fig. 4. Decrementi (%) delle concentrazioni medie di elementi in tracce nelle foglie di leccio e nel PM₁₀ nelle due stazioni di Firenze, dal 1995 al 2001.

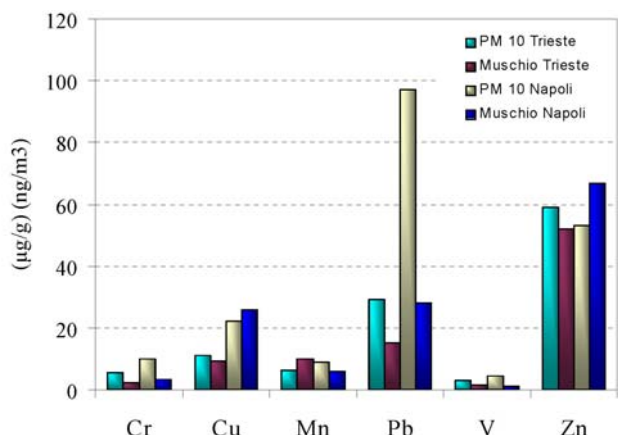


Fig. 5. Concentrazioni medie dei principali inquinanti metallici nelle *moss bags* (µg g⁻¹ peso secco), esposte per 6 settimane nella primavera 2003 a Trieste e Napoli e nei campioni di PM₁₀ (ng m⁻³) raccolti durante l'esposizione.

informazioni sulle opportunità offerte da questa tecnica di biomonitoraggio. In generale, i risultati hanno dimostrato che i muschi esposti, anche se non sottoposti a pre-trattamenti, vanno rapidamente incontro a marcate riduzioni del tasso di fotosintesi e degli scambi gassosi. La perdita di vitalità dei materiali esposti indica che l'accumulo degli elementi in tracce nelle *bags* avviene quasi esclusivamente mediante processi passivi come l'adsorbimento del particolato e processi di scambio cationico. Le osservazioni in microscopia elettronica hanno dimostrato che la maggior parte delle particelle adsorbite aveva un diametro < 10 µm. Tali particelle erano costituite sia da materiali di origine litogena che da prodotti della combustione. Il lavaggio in acqua dei materiali esposti determinava notevoli riduzioni delle concentrazioni di molti degli elementi accumulati; quindi le condizioni meteorologiche durante l'esposizione delle *bags* possono influire sui risultati. L'analisi dei campioni di PM₁₀ raccolti a Trieste e Napoli ha rivelato che nella primavera 2003 i principali contaminanti metallici nelle due aree urbane erano Pb, Cu, Zn, Mn, V e Cr. In figura 5 vengono riportate

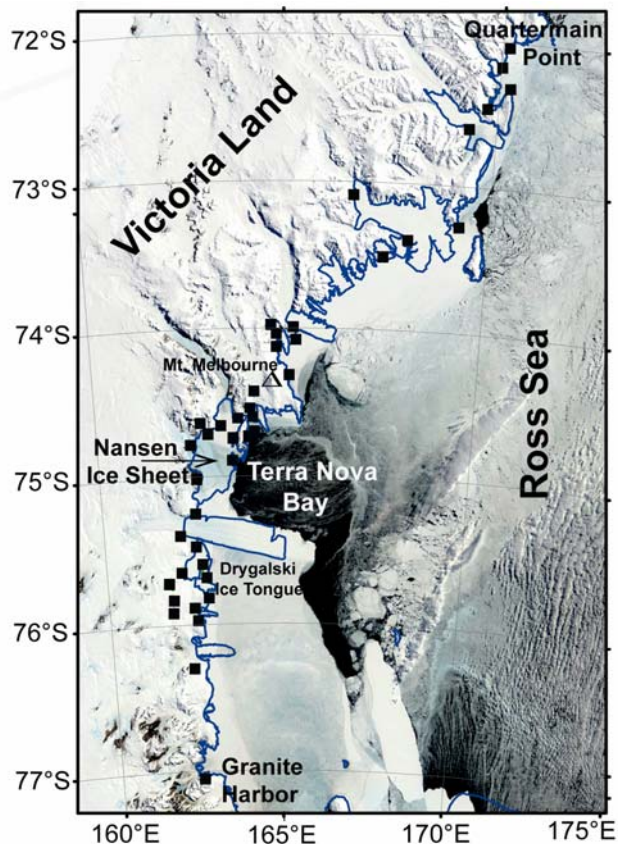


Fig. 6. Immagine satellitare della Terra Vittoria (Antartide), della *polynya* situata nella Terra Nova Bay e localizzazione delle stazioni di raccolta dei muschi (BARGAGLI *et al.*, 2005).

le concentrazioni medie (ng m^{-3}) di questi elementi nel PM_{10} delle due città e gli incrementi medi ($\mu\text{g g}^{-1}$ peso secco) delle loro concentrazioni nelle *bags* contenenti *H. cupressiforme*, dopo 6 settimane di esposizione.

L'analisi delle concentrazioni di Hg totale nei campioni di *B. pseudotriquetrum* raccolti nelle aree deglacciate costiere della Terra Vittoria (Fig. 6) ha messo in evidenza valori molto bassi in tutti i campioni raccolti nelle porzioni settentrionale ed in quella meridionale dell'area di studio (media \pm DS = $0,068 \pm 0,028 \mu\text{g g}^{-1}$ peso secco). Questi valori sono tra i più bassi mai misurati in campioni di muschio e risultano 4-5 volte inferiori alle concentrazioni ($0,316 \pm 0,122$) rilevate nei campioni raccolti tra $74^{\circ}30'S$ e $75^{\circ}30'S$, davanti a Terra Nova Bay (Fig. 7).

DISCUSSIONE

La composizione dell'atmosfera ed il clima sono sempre stati soggetti a variazioni, sia prima che dopo la comparsa dell'uomo. Per migliaia di anni le comunità umane hanno mantenuto con il loro ambiente un rapporto di "mutua compatibilità", ma negli ultimi 2000

anni, con la nascita dei primi agglomerati urbani e l'acquisizione di strumenti e tecnologie sempre più sofisticati, le attività dell'uomo hanno inciso in misura crescente sulla composizione dell'atmosfera determinando, soprattutto negli ultimi secoli, una sorprendente accelerazione nell'aumento di concentrazione di elementi e composti naturali come anidride carbonica e solforosa, metano, ossidi di azoto, aerosol e metalli. Nel corso dell'ultimo secolo l'uomo ha cominciato ad utilizzare e liberare nell'ambiente quasi tutti gli elementi della tavola periodica e migliaia di composti "xenobiotici" come radionuclidi, pesticidi organoclorurati e clorofluocarburi. Molti di questi composti hanno lunghi tempi di permanenza in atmosfera e possono assumere circolazione globale, determinando nella composizione dell'atmosfera cambiamenti (e/o velocità di cambiamento) mai sperimentati in passato. Tutto ciò rende molto difficile la previsione dei possibili effetti sul clima, sull'ambiente e la salute dell'uomo. Ne sono dei validi esempi la ricorrente formazione del "buco" nella fascia di ozono stratosferico sopra l'Antartide ad opera dei clorofluorocarburi (prodotti ed impiegati in passato, soprattutto nell'emisfero settentrionale) ed i danni al sistema ormonale ed immunitario dei consumatori terminali delle catene trofiche dell'Artico, ad opera di inquinanti atmosferici impiegati soprattutto nelle regioni tropicali.

I provvedimenti normativi e le innovazioni tecnologiche introdotte negli ultimi decenni in Europa e nell'America settentrionale hanno ridotto significativamente le concentrazioni di molti inquinanti "convenzionali" e risolto molte delle problematiche di tipo acuto in molti centri urbani ed industriali. Ma il problema dell'inquinamento atmosferico non è risolto, è solo cambiato. Oltre il 60% dell'inquinamento atmosferico globale viene attualmente prodotto in Asia ed anche nelle aree più remote del pianeta si assiste all'esposizione cronica degli organismi ad una complessa miscela di sostanze, spesso presenti in concentrazioni minime, ma che possono dar luogo a complesse interazioni e ad effetti biologici difficilmente prevedibili. In questo contesto, l'uso di organismi ad ampia distribuzione ed in grado manifestare gli effetti e/o di accumulare gli inquinanti atmosferici persistenti assume una notevole importanza.

Le esperienze condotte con le foglie di leccio come bioaccumulatori, nelle aree urbane di Siena e Firenze, dimostrano che questo approccio costituisce un valido complemento ai sistemi automatici di monitoraggio poiché, in poco tempo e con spesa contenuta, fornisce informazioni attendibili sulle variazioni spatio-temporali delle deposizioni di molti contaminanti persistenti che non possono essere misurati nelle centraline automatiche. I confronti tra le concentrazioni dei metalli

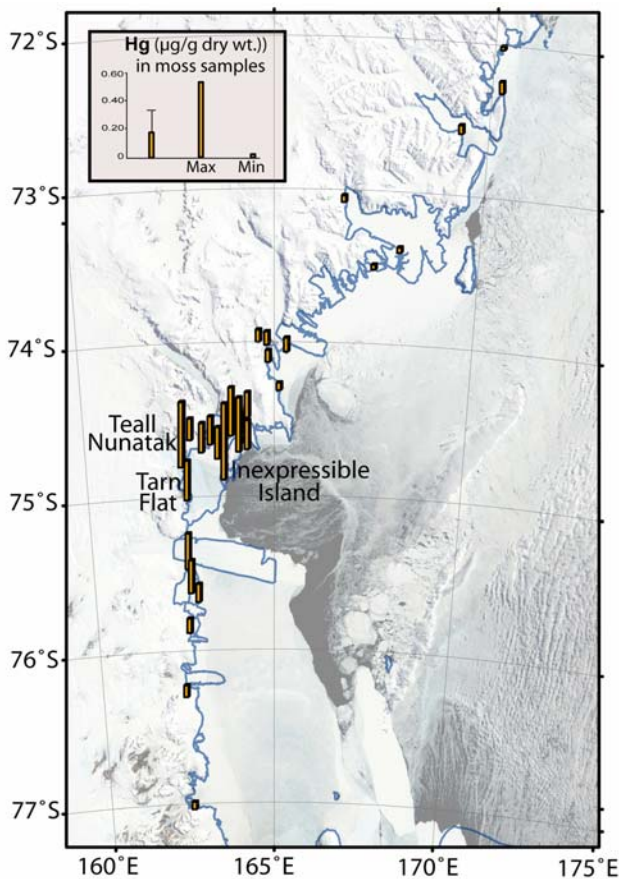


Fig. 7. Bioaccumulo del Hg nei campioni di muschio raccolti davanti alla *polynya* di Terra Nova Bay (BARGAGLI *et al.*, 2005).

nelle foglie di leccio e nel PM_{10} indicano che le foglie sono in grado di intercettare il particolato fine (inalabile e respirabile) e quindi, i risultati dei biomonitoraggi assumono rilevanza anche ai fini di valutazioni di tipo tossicologico. Periodici biomonitoraggi di sorveglianza nei centri urbani sembrano particolarmente opportuni anche alla luce della progressiva diffusione nell'ambiente di elementi rari in natura, come quelli del gruppo del Pt, rilasciati dagli autoveicoli (es. GOMÉZ *et al.*, 2002).

Gli studi condotti in collaborazione con ricercatori delle Università di Genova, Napoli e Trieste, sulle opportunità offerte dalle *moss bags* nel biomonitoraggio delle deposizioni degli elementi in tracce nelle aree urbane di Trieste e Napoli (TRETIACH *et al.*, 2006; ADAMO *et al.*, 2006) dimostrano che questa tecnica, anche se meno pratica della raccolta ed analisi di matrici ambientali già disponibili nell'area di studio, può fornire utili informazioni sulla composizione del particolato atmosferico. I risultati dimostrano che l'accumulo degli elementi in tracce avviene attraverso processi passivi e che quindi, è poco influenzato dalla vitalità dei muschi durante il periodo di esposizione. La specie di muschio prescelta (*Hypnum cupressiforme*) è particolarmente diffusa in Italia e fornisce utili informazioni sull'inquinamento atmosferico da elementi in tracce anche dopo un semplice lavaggio in acqua ed esposizioni di 4-6 settimane. In generale, le *bags* con i muschi accumulano quantità significativamente più elevate di molti elementi, in confronto a quelle contenenti licheni o altri materiali. Stime dell'area superficiale specifica (ADAMO *et al.*, 2006) hanno confermato che la maggior efficienza di accumulo dei muschi è dovuta al fatto che questi organismi sviluppano una notevole area superficiale di scambio ed hanno una morfologia più adatta per l'intercettazione del particolato atmosferico.

Negli ultimi anni, il termine globalizzazione è sempre più usato, spesso nell'accezione economica, in riferimento cioè a processi produttivi e mercati sempre più interdipendenti, ma i cambiamenti climatici e molti problemi ambientali dimostrano che da molto tempo il

pianeta soffre della diffusione su scala globale di sostanze immesse in atmosfera dalle attività dell'uomo. In questo contesto, specie cosmopolite di muschio costituiscono una matrice ambientale di estremo interesse per studiare i processi di trasporto e di deposizione a lunga distanza dei contaminanti persistenti. Se nello scorso decennio, l'attenzione di molti ecotossicologi era rivolta soprattutto al bioaccumulo ed ai possibili effetti dei POPs negli organismi delle regioni polari, più recentemente si è scoperto che queste regioni possono costituire una "cold trap" anche per il Hg. Il monitoraggio delle deposizioni del metallo nelle aree deglaciata costiere della Terra Vittoria (dove è impossibile eseguire monitoraggi su larga scala con metodi fisico-chimici) dimostra che, mentre negli ecosistemi terrestri, prospicienti zone marine coperte da ghiaccio per tutto o gran parte dell'anno, i tenori del Hg nei muschi sono molto bassi, i valori aumentano in misura significativa nei campioni raccolti davanti a Terra Nova Bay. Sin dal 1912, quando sei uomini della spedizione di Scott furono costretti a trascorrere diversi mesi in questa zona, è noto che nella baia, durante l'inverno, il vento trasferisce altrove il ghiaccio che si forma continuamente sulla superficie del mare dando luogo alla formazione di una *polynya*. Negli ultimi anni la presenza della *polynya* è stata rilevata con continuità dai satelliti (Fig. 6). I risultati del biomonitoraggio mediante muschi indicano che anche nella Terra Vittoria, come rilevato in alcune regioni costiere dell'Artico, la presenza della *polynya* probabilmente favorisce la formazione di aerosol marini contenenti elevate concentrazioni di composti del Br, i quali, a primavera, con il sorgere del sole, danno luogo a reazioni fotochimiche responsabili della deposizione del Hg gassoso. Questo risultato è importante perché dimostra che il Hg prodotto da sorgenti naturali ed antropiche nelle regioni temperate e tropicali può depositarsi negli ecosistemi terrestri più remoti della Terra ed indica che i cambiamenti climatici e l'eventuale scomparsa del ghiaccio marino in alcune zone costiere dell'Antartide potrebbero incrementare il ruolo del continente come "cold trap" del Hg.

BIBLIOGRAFIA

- ADAMO P., CRISAFULLI P., GIORDANO S., MINGANTI V., MODENESI P., MONACI F., PITTAO E., TRETIACH M., BARGAGLI R., 2006. Lichen and moss bags as monitoring devices in urban areas. Part II: trace element content in living and dead biomonitors and comparisons with synthetic materials. *Environmental Pollution*, (in press, available online).
- ALFANI A., BARTOLI G., VIRZO DE SANTO A., LOMBARDI M., RUTIGLIANO F., FIORETTO A., GARGIULO e., 1989. Leaf ele-

- mental composition of *Quercus ilex* L. in the urban area of Naples. I° Trace elements. In: Atti del convegno "Uomo e ambiente. La componente vegetale nei sistemi antropici". Società Botanica Italiana, Roma 24 ottobre, 121-135.
- AMAP 2005. *AMAP assessment 2002: heavy metals in the Arctic*. Arctic Monitoring and Assessment Programme, Oslo, Norway, 265 pp.
- ARIOLA V., CAMPAJOLA L., D'ALESSANDRO A., DEL CARMINE P.,

- GAGLIARDI F., LUCARELLI F., MANDÒ P.A., MARCAZZAN G., MORO R., NAVA S., PRATI P., VALLI G., VECCHI R., ZUCCHIATTI A., 2002. Aerosol characterisation in Italian towns by IBA techniques. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B*, **190**: 471.
- BARGAGLI R., 1998. *Trace elements in terrestrial plants. An ecophysiological approach to biomonitoring and biorecovery*. Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, 324 pp.
- BARGAGLI R., 1999. Piante vascolari come accumulatori di metalli in traccia: stato dell'arte in Italia. In: Atti workshop "Biomonitoraggio della qualità dell'aria sul territorio nazionale", Roma, 26-27 novembre 1998, ANPA, serie Atti 2, pp. 55-75.
- BARGAGLI R., 2005. *Antarctic ecosystems. Environmental contamination, climate change, and human impact*. Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, 395 pp.
- BARGAGLI R., BATTISTI E., FOCARDI S., FORMICHI P., 1993. Preliminary data on environmental distribution of mercury in northern Victoria Land, Antarctica. *Antarctic Science*, **5**: 3-8.
- BARGAGLI R., BATTISTI E., CARDAIOLI E., FORMICHI P., NELLI L., 1994. La deposizione atmosferica di elementi in tracce in Italia. Prime rilevazioni mediante i muschi. *Inquinamento*, **32**: 48-58.
- BARGAGLI R., BROWN D.H., NELLI L., 1995. Metal biomonitoring with mosses: procedures for correcting for soil contamination. *Environmental Pollution*, **89**: 169-175.
- BARGAGLI R., CATENI D., NELLI L., OLMASTRONI S., ZAGARESE B., 1997. Environmental impact of trace element emissions from geothermal power plants. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*, **33**: 172-181.
- BARGAGLI R., AGNORELLI C., BORGHINI F., MONACI F., 2005. Enhanced deposition and bioaccumulation of mercury in Antarctic terrestrial ecosystems facing a coastal polynya. *Environmental Science & Technology*, **39**: 8150-8155.
- BERG T., FJELD E., STEINNES E., 2006. Atmospheric mercury in Norway: contributions from different sources. *The Science of the Total Environment*, **368**: 3-9.
- BORGHINI F., GRIMALT J.O., SANCHEZ-HERNANDEZ J.C., BARGAGLI R., 2005. Organochlorine pollutants in soils and mosses from Victoria Land (Antarctica). *Chemosphere*, **58**: 271-278.
- BROWN D.H., BATES J.W., 1990. Bryophytes and nutrient cycling. *Botanical Journal of Linnean Society*, **104**: 129-147.
- CASTELLO M., CENCI R.M., GERDOL R., 1999. Proposte metodologiche per l'uso di briofite come bioaccumulatori di metalli in traccia. In: Atti workshop "Biomonitoraggio della qualità dell'aria sul territorio nazionale", Roma, 26-27 novembre 1998, ANPA, serie Atti 2, pp. 233-240.
- CENCI R.M., PALMIERI F., 1997. L'impiego di muschi terrestri e del suolo per valutare le deposizioni atmosferiche di origine antropica. *Inquinamento*, **39**: 36-45.
- CESA M., BIZZOTTO A., FERRARO C., FUMAGALLI F., NIMIS P.L., 2006. Assessment of intermittent trace element pollution by moss bags. *Environmental Pollution*, (in press, available online).
- CRIST R.H., MARTIN J.R., CHONKO J., CRIST D.R., 1996. Uptake of metals on peat moss: an ion-exchange process. *Environmental Science & Technology*, **30**: 2456-2461.
- FERNÁNDEZ J.A., REY A., CARBALLERA A., 2000. An extended study of heavy metal deposition in Galicia (NW Spain) based on moss analysis. *The Science of the Total Environment*, **254**: 31-44.
- FORD J., LANDERS D., KUGLER D., LASORSA B., ALLEN-GIL S., CRECELIUS E., MARTISON J., 1995. Inorganic contaminants in Arctic Alaskan ecosystems: long-range atmospheric transport or local point sources? *The Science of the Total Environment*, **160/161**: 323-335.
- GALSOMIÈS L., LETROUT M.A., DESCAMPS C., SAVANNE D., AVNAIM M., 1999. Atmospheric metal deposition in France: initial results on moss calibration from the 1996 biomonitoring. *The Science of the Total Environment*, **232**: 39-47.
- GAILEY F.A.Y., LLOYD O.L., 1986. Methodological investigations into low technology monitoring of atmospheric metal pollution. Part III. The consistency of the metal concentrations. *Environmental Pollution*, **12**: 85-109.
- GAILEY F.A.Y., LLOYD O.L., 1993. Spatial and temporal patterns of airborne metal pollution: the value of the low technology sampling to an environmental epidemiology study. *The Science of the Total Environment*, **133**: 201-219.
- GENONI P., PARCO V., SANTAGOSTINO A., 2000. Metal biomonitoring with mosses in the surroundings of an oil-fired plant in Italy. *Chemosphere*, **41**: 729-733.
- GERDOL R., CENCI R.M., 1999. Impiego delle briofite per il monitoraggio della qualità dell'aria: problematiche generali e stato dell'arte in Italia. In: Atti workshop "Biomonitoraggio della qualità dell'aria sul territorio nazionale", Roma, 26-27 novembre 1998, ANPA, serie Atti 2, pp. 79-93.
- GERDOL R., BRAGAZZA L., MARCHESINI R., ALBER R., BONETTI L., LORENZONI G., ACHILLI M., BUFFONI A., DE MARCO N., FRANCHI M., PISON S., GIAQUINTA S., PALMIERI F., SPEZZANO P., 2000. Monitoring of heavy metal deposition in Northern Italy by moss analysis. *Environmental Pollution*, **108**: 201-208.
- GERDOL R., BRAGAZZA L., MARCHESINI R., MEDICI A., PEDRINI P., BENEDETTI S., BOVOLENTA A., COPPI S., 2002. Use of mosses (*Tortula muralis* Hedw.) for monitoring organic and inorganic air pollution in urban and rural sites in Northern Italy. *Atmospheric Environment*, **36**: 4069-4075.
- GIOVANI C., NIMIS P.L., BOLOGNINI G., PADOVANI R., USCO A., 1994. Bryophytes as indicators of radiocaesium deposition in northeastern Italy. *The Science of the Total Environment*, **157**: 35-43.
- GOMÉZ B., PALACIOS M.A., GÓMEZ M., SANCHEZ J.L., MORRISON G., RAUCH S., MCLEOD C., MA R., CAROLI S., ALIMONTI A., PETRUCCI F., BOCCA B., SCHRAMMEL P., ZISCHKA M., PETTERSON C., WASS U., 2002. Levels and risk assessment for humans and ecosystems of platinum-group elements in the airborne particles and road dust of some European cities. *The Science of the Total Environment*, **299**: 1-19.
- HANSEN J.C., 2000. Environmental contaminants and human health in the Arctic. *Toxicological Letters*, **112-113**: 119-125.
- HERPIN U., BERLEKAMP J., MARKERT B., WOLTERBEEK B., GRO-

- DZINSKA K., SIEWERS U., LIETH H., WECKERT V., 1996. The distribution of heavy metals in a transect of the three states the Netherlands, Germany and Poland, determined with the aid of moss monitoring. *The Science of the Total Environment*, **187**: 185-198.
- HERPIN U., SIEWERS U., MARKERT B., ROSOLEN V., BREULMANN G., BERNOUX M., 2004. Second German heavy-metal survey by means of mosses, and comparison of the first and second approach in Germany and other European countries. *Environmental Science & Pollution Research*, **11**: 57-66.
- HONG S., CANDELONE J.-P., PATTERSON C.C., BOUTRON C.F. 1996. History of copper smelting pollution during Roman and medieval times recorded in Greenland ice. *Science*, **272**: 246-248.
- KIMBERLY L.P., ANDERSON K.A., 2002. Trace element concentration in tree-rings biomonitoring centuries of environmental changes. *Chemosphere*, **49**: 575-585.
- LACASSE N., MOROZ W. (eds.), 1969. *Handbook of effects, assessment, vegetation damage*. Pennsylvania State University, University Park, Pennsylvania, 183 pp.
- LEVITT J., 1980. *Responses of plants to environmental stresses*. Academic Press, New York and London, 697 pp.
- LINDBERG S.E., BROOKS S., LIN C.-J., SCOTT K.J., LANDIS M.S., STEVENS R.K., GOODSITE M., RICHTER A., 2002. Dynamic oxidation of gaseous mercury in the Arctic troposphere at polar sunrise. *Environmental Science & Technology*, **36**: 1245-1256.
- LITTLE P., MARTIN M., 1974. Biological monitoring of heavy metal pollution. *Environmental Pollution*, **6**: 1-19.
- LORENZINI G., 1999. Piante vascolari come indicatori della qualità dell'aria (inquinamento da ozono): proposte metodologiche. In: Atti workshop "Biomonitoraggio della qualità dell'aria sul territorio nazionale", Roma, 26-27 novembre 1998, ANPA, serie Atti 2, pp. 199-216.
- LORENZINI G., NALI C., 2005. *Le piante e l'inquinamento dell'aria*. Springer-Verlag Italia, Milano, 247 pp.
- LUCARELLI F., MANDÒ P.A., NAVA S., PRATI P., ZUCCHIATTI A., 2000. Elemental composition of urban aerosol collected in Florence. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B*, **161-163**: 819-824.
- MANES F., 1999. Analisi della qualità ambientale mediante studi di bioindicazione e biomonitoraggio su specie vegetali. In: Atti workshop "Biomonitoraggio della qualità dell'aria sul territorio nazionale", Roma, 26-27 novembre 1998, ANPA, serie Atti 2, pp.217-230.
- MANNING W.J., FEDER W.A., 1980. *Biomonitoring air pollutants with plants*. Applied Science Publishers, London, 140 pp.
- MANSFIELD T.A. (ed.), 1976. *Effects of air pollutants on plants*. Cambridge University Press, Cambridge, London, New York, Melbourne, 209 pp.
- MARKERT B., HERPIN U., BERLEKAMP J., OEHLMANN J., GRODZINSKA K., MANKOVSKA B., SUCHARA I., SIEWERS U., WECKERT V., LIETH H., 1996. A comparison of heavy metal deposition in selected Eastern European countries using the moss monitoring method, with special emphasis on the "Black Triangle". *The Science of the Total Environment*, **193**: 85-100.
- MARTINEZ-CORTIZAS A., GARCIA-RODEJA E., PONTEVEDRA P., NOVOA MUNOZ J.C., WEISS D., CHEBURKIN A.K., 2002. Atmospheric Pb deposition in Spain during the last 4600 years recorded by two ombrotrophic peat bogs and implications for the use of peat as archive. *The Science of the Total Environment*, **292**: 33-44.
- MARTUZZI M., MITIS F., IAVARONE I., SERINELLI M., 2006. *Health impact of PM₁₀ and ozone in 13 Italian cities*. World Health Organization, WHO Regional Office for Europe, Copenhagen, 147 pp.
- MAYNARD R., 2004. Key airborne pollutants - the impact on health: *Science of the Total Environment*, **334-335**: 9-13.
- MONACI F., BARGAGLI R., 1997. Barium and other trace elements as indicators of vehicle emissions. *Water, Air and Soil Pollution*, **100**: 89-98.
- MONACI F., MONI F., LANCIOTTI E., GRECHI D., BARGAGLI R., 2000. Biomonitoring of airborne metals in urban environments: new tracers of vehicle emission, in place of lead. *Environmental Pollution*, **107**: 321-327.
- MUDD J.B., KOZLOWSKI T.T. (eds.), 1975. *Responses of plants to air pollution*. Academic Press, New York, San Francisco, London, 383 pp.
- NIMIS P.L., FUMAGALLI F., BIZZOTTO A., CODOGNO M., SKERT N., 2002. Bryophytes as indicators of trace metals pollution in the River Brenta (NE Italy). *The Science of the Total Environment*, **286**: 233-242.
- ONIANWA P.C., 2001. Monitoring atmospheric metal pollution: a review of the use of mosses as indicators. *Environmental Monitoring and Assessment*, **71**: 13-50.
- ÖTVÖS E., KOZAK I.O., FEKETE J., SHARMA V.K., TUBA Z., 2004. Atmospheric deposition of polycyclic aromatic hydrocarbons in mosses (*Hypnum cupressiforme*) in Hungary. *The Science of the Total Environment*, **330**: 89-99.
- PILEGAARD K., 1987. Biological monitoring of airborne deposition within and around the Ilmaussaq intrusion, Southwest Greenland. *Meddelelser om Grønland, Bioscience*, **24**: 1-28.
- POIKOLAINEN J., KUBIN E., PIISPANEN J., KARHU J., 2004. Atmospheric heavy metal deposition in Finland during 1985-2000 using mosses as bioindicators. *The Science of the Total Environment*, **318**: 171-185.
- POSTHUMUS A.C., 1980. *Elaboration of a common methodology for the biological surveillance of air quality by the evaluation of the effects on plants*. Commission of the European Communities (Rep. EUR 6642 EN), Brussels, 40 pp.
- RÜHLING Å., TYLER G., 1971. Regional differences in the deposition of heavy metals over Scandinavia. *Journal of Applied Ecology*, **8**: 497-507.
- RÜHLING Å., RASMUSSEN L., PILEGAARD K., MÄKINEN A., STEINNES E., 1987. Survey of atmospheric heavy metal deposition in the Nordic countries in 1985- monitored by moss analyses. *NORD*, **21**: 1-44.
- RÜHLING Å., STEINNES E., BERG T., 1996. Atmospheric heavy metal deposition in Europe. *NORD*, **37**: 1-46.
- SAARELA K.-E., HARJU L., RAJANDER J., LILL J.-O., HESELIUS S.-J., LINDROOS A., MATTSSON K., 2005. Elemental analyses of pine bark and wood in an environmental study. *The Science of the Total Environment*, **343**: 231-241.
- SCHERINGER M., WEGMANN F., FENNER K., HUNGERBUHLER K.,

2000. Investigation of the cold condensation of persistent organic pollutants with a global multimedia fate model. *Environmental Science & Technology*, **34**:1842-1850.
- SCHROEDER W.H., ANLAUF K.G., BARRIE L.A., LU J.Y., STEFFEN A., SCHNEEBERGER D.R., BERG T., 1998. Arctic springtime depletion of mercury. *Nature*, **394**: 331-332.
- SHOTYK W., GOODSITE M.E., ROOS-BARRACLOUGH F., HEINEMEIER J., FREI R., ASMUND G., LOHSE C., STROYER T.H., 2003. Anthropogenic contributions to atmospheric Hg, Pb, and As deposition recorded by peat cores from Greenland and Denmark dated using the ¹⁴C ams "bomb pulse curve". *Geochimica and Cosmochimica Acta*, **67**: 3991-4011.
- STEINNES E., 1995. A critical evaluation of the use of naturally growing moss to monitor the deposition of atmospheric metals. *Science of the Total Environment*, **160/161**: 243-249.
- STEUING L., JÄGER H.-J. (eds.), 1982. *Monitoring of air pollutants by plants. Methods and problems*. Junk Publishing, The Hague, 268 pp.
- TEMPLE P.J., MCLAUGHLIN D.L., LINZON S.N., WILLS R., 1981. Moss bags as monitors of atmospheric deposition. *Journal of Air Pollution Control Association*, **31**: 668-670.
- TRETIACH M., ADAMO P., BARGAGLI R., BARUFFO L., CARLETTI L., CRISAFULLI P., GIORDANO S., MODENESI P., ORLANDO S., PITTAO E., 2006. Lichen and moss bags as monitoring devices in urban areas. Part I: influence of exposure on sample vitality. *Environmental Pollution*, (in press, available online).
- TRESHOW M. (ed.), 1984. *Air pollution and plant life*. John Wiley & Sons., Chichester, New York, Brisbane, Toronto, Singapore, 486 pp.
- VALERIO F., BRESCIANINI C., LASTRAIOLI S., COCCIA S., 1989. Metals in leaves as indicators of atmospheric pollution in urban areas. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*, **37**:245-251.
- VAN HAUST M., STRATMANN H., 1970. *Color plate atlas of the effects of sulfur dioxide on plants*. Verlag W. Girardet, Essen, 184 pp.
- WANIA F., MACKAY D., 1999. Global chemical fate of a-hexachloro-cyclohexane. 2. Use of a global distribution model for mass balancing, source apportionment, and trend prediction. *Environmental and Toxicological Chemistry*, **18**: 1400-1407.
- WIERSMA D.A., BRUNS D.A., BOELCKE C., WHITWORTH C., MCANULTY L., 1990. Elemental composition of mosses from a remote *Nothofagus* forest site in Southern Chile. *Chemosphere*, **20**: 569-583.
- WIIG Ø., DEROCHE A.E., CRONIN M.M., SKAARE J.U., 1998. Female pseudohermaphrodite polar bears at Svalbard. *Journal of Wildlife Diseases*, **34**: 792-796.
- ZECHMEISTER H., 1994. Biomonitoring der schwermetalldepositionen mittels moosen in Österreich. Bundesministerium für Umwelt, Jugend und Familie, Wien, Monographien n° 42, 168 pp.

