



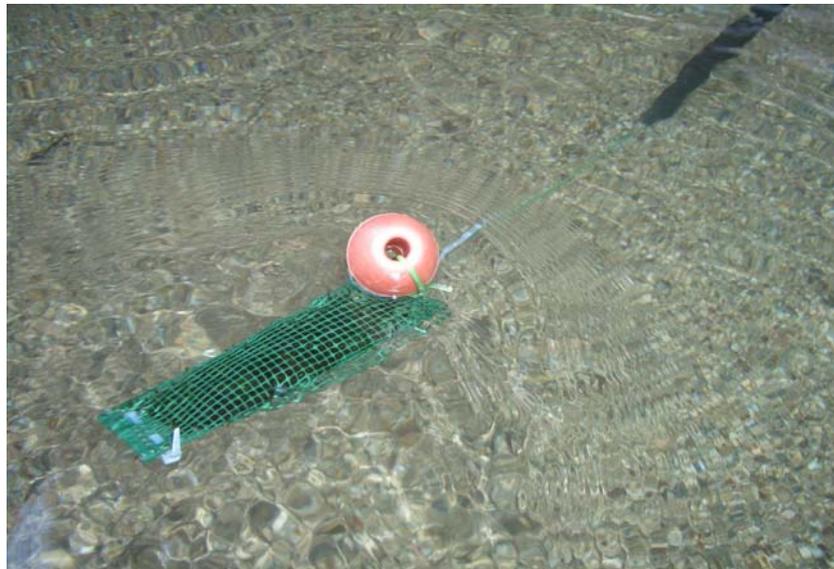
UNIVERSITÀ
DEGLI STUDI DI TRIESTE



DIPARTIMENTO DI
SCIENZE DELLA VITA

**BIOMONITORAGGIO DEGLI ELEMENTI IN TRACCIA
NEI CORSI D'ACQUA DEL COMUNE DI PORCIA
TRAMITE MOSS BAGS**

***Rio S. Rocco, Rogge Barossa e Molinata
Ottobre 2011 – Marzo 2012
Relazione finale***



Studio commissionato da





INDICE GENERALE

<i>Indice generale</i>	2
<i>Presentazione</i>	3
1 Introduzione	4
1.1 <i>Gli elementi in traccia nei corsi d'acqua</i>	4
1.2 <i>Il biomonitoraggio con muschi acquatici</i>	6
1.3 <i>Lo sviluppo della tecnica moss bags in Italia</i>	8
1.4 <i>Scopo del lavoro</i>	8
2 Materiali e Metodi	10
2.1 <i>Area di studio</i>	10
2.2 <i>Elementi ricercati</i>	11
2.3 <i>Realizzazione del biomonitoraggio</i>	13
2.3.1 <i>Strategia degli interventi</i>	13
2.3.2 <i>Preparazione dei moss bags</i>	13
2.3.3 <i>Allestimento delle stazioni</i>	15
2.4 <i>Preparazione e analisi dei campioni</i>	16
2.4.1 <i>Recupero dei moss bags</i>	16
2.4.2 <i>Selezione del materiale e trattamento</i>	16
2.4.3 <i>Mineralizzazione e analisi</i>	17
2.5 <i>Interpretazione dei dati</i>	17
3 Risultati e Discussione	18
3.1 <i>Confronto prima e dopo l'esposizione</i>	19
3.2 <i>Confronto fra le due stazioni</i>	20
3.3 <i>Confronto con altre aree di studio</i>	21
4 Conclusioni	24
<i>Bibliografia</i>	26

PRESENTAZIONE

Alcune delle sostanze classificate come pericolose dall'Unione Europea (Direttiva 2008/105/CE) sono elementi in traccia quali cadmio, mercurio, nichel e piombo, la cui sorveglianza nei corsi d'acqua assume carattere prioritario, essendo persistenti nell'ambiente e cancerogene per gli esseri umani.

La minaccia rappresentata da queste sostanze è attuale ed in continua evoluzione, per la varietà dei processi che contribuiscono alla loro emissione, così come per le modalità con cui esse vengono a contatto con la popolazione.

La Direttiva quadro sulle acque 2000/60/CE, recepita in Italia con il D.Lgs. 152/2006, pur suggerendo di considerare i dati sulla persistenza ed il bioaccumulo delle sostanze pericolose nel derivare il valore finale dello standard di qualità ambientale, non annovera fra gli indici biologici (macroinvertebrati bentonici, fitoplancton, macrofite e fitobentos, fauna ittica) alcun metodo specificamente basato sui bioaccumulatori, nonostante questi (i muschi, in particolare) siano considerati dagli esperti di tutto il mondo i migliori monitor biologici di elementi in traccia, le cui concentrazioni spesso presentano problemi di rilevabilità strumentale oppure mutano rapidamente nel tempo e nello spazio.

Il presente documento costituisce il rapporto finale sulla prima sessione di biomonitoraggio effettuato mediante trapianti di muschi acquatici (moss bags) per il Comune di Porcia e svolta dal Dipartimento di Scienze della Vita dell'Università degli Studi di Trieste su iniziativa dall'Agenzia Regionale per la Protezione Ambientale (ARPA) del Friuli - Venezia Giulia.

Le attività di monitoraggio, condotte lungo il Rio S. Rocco e le Rogge Barossa e Molinata a monte della rispettiva confluenza, hanno avuto inizio il 25/10/2011 e sono terminate il 12/03/2012.

Questi risultati forniscono ai portatori d'interesse per la gestione ambientale e la tutela della risorsa idrica un quadro abbastanza rappresentativo delle attuali condizioni ambientali dei siti in esame: i dati si prestano come valori di riferimento per future valutazioni d'impatto ambientale o periodiche osservazioni sulla tendenza a medio-lungo termine di eventuali contaminazioni.

1 INTRODUZIONE

Si introducono nei paragrafi seguenti la problematica della contaminazione da elementi in traccia nei corsi d'acqua, la soluzione offerta dai muschi acquatici, le esperienze del nostro gruppo di ricerca e gli scopi del lavoro.

1.1 *Gli elementi in traccia nei corsi d'acqua*

I corsi d'acqua superficiali contengono una frazione inorganica di soluti in concentrazioni che variano da qualche decina o decimo di milligrammo al milionesimo di grammo in un litro, o meno. Tutti derivano per via naturale dalla dissoluzione delle rocce presenti nel bacino idrografico, dalle deposizioni atmosferiche solide (polveri) o liquide (precipitazioni) e dagli scambi gassosi con l'aria. A questi veicoli di arricchimento naturale delle acque si aggiungono le immissioni di origine antropica, che da qualche decennio rappresentano un significativo fattore di alterazione ambientale. Le attività estrattive dei metalli ed il loro impiego a livello industriale trasferiscono infatti notevoli masse di elementi dalla litosfera, ove sono immobilizzati allo stato minerale, ad aria, acqua, suolo e biosfera.

Fra gli elementi chimici presenti in quantità maggiori nei corsi d'acqua vi sono metalli come Sodio, Potassio, Calcio e Magnesio. Le loro concentrazioni, insieme a quelle dei principali anioni disciolti, pH, conduttività, durezza ed alcalinità, sono i parametri analitici fondamentali o accessori per la caratterizzazione chimica dell'acqua, in quanto intimamente legati agli equilibri in soluzione e particolarmente a quelli di saturazione dei carbonati e dissoluzione della CO₂.

Accanto ai metalli sopra citati, solitamente presenti in concentrazioni determinabili (dell'ordine del mg/L) e costanti nel tempo, vi sono molti altri elementi, soprattutto metalli e metalloidi, le cui concentrazioni (dell'ordine del µg/L) possono presentare problemi di rilevabilità strumentale oppure ampie variazioni nel tempo e nello spazio. Sono gli elementi in traccia.

Nonostante l'aspetto quantitativo induca a ritenere questi elementi poco importanti, la loro valenza ecologica e sanitaria è enorme. Molti elementi in traccia sono micronutrienti fondamentali per piante ed animali, essendo costituenti di molecole organiche quali vitamine od enzimi, ma la loro assunzione in concentrazioni superiori al fabbisogno può determinare fenomeni di inibizione od intossicazione (Cromo, Nichel, Rame, Zinco). Altri elementi, noti come metalli pesanti (Antimonio, Cadmio, Mercurio, Piombo), non hanno alcuna funzionalità utile all'organismo, ma al contrario, si legano alle molecole funzionali come proteine ed acidi nucleici, denaturandole.

La disponibilità biologica, o biodisponibilità, di un elemento, cioè la frazione assimilabile degli organismi viventi, è un fattore cruciale per la tossicità dell'elemento stesso. La concentrazione totale nella matrice non è

infatti molto predittiva dell'effetto su un organismo, in quanto è solo la frazione assimilabile quella coinvolta nei processi biologici.

Gli elementi chimici sono per loro natura non degradabili, quindi persistenti. Questo ha delle ricadute molto serie a livello ecologico, in quanto le emissioni degli inquinanti determinano un incremento poco reversibile delle loro concentrazioni in ambiente, ma anche biologico, poiché diversi elementi possono essere accumulati dagli organismi ma vengono rilasciati molto lentamente. La persistenza nell'organismo è un fattore cruciale per la tossicità di un elemento.

Il fenomeno per cui la concentrazione di un elemento negli esseri viventi è superiore a quella nel mezzo ambiente si definisce bioconcentrazione o bioaccumulo. La sua entità si misura generalmente attraverso il rapporto fra la concentrazione nell'organismo e quella nel mezzo circostante.

Quando l'accumulo di un elemento si verifica attraverso livelli trofici successivi e non vi sono meccanismi efficienti di escrezione o di controllo, si ha il fenomeno della biomagnificazione. Essa coinvolge la catena alimentare o la rete trofica nel loro insieme. Mentre il bioaccumulo si osserva per numerosi elementi in diversi tipi di organismi viventi, la biomagnificazione è stata finora dimostrata solo per il Mercurio.

La concentrazione degli elementi in traccia nell'ambiente è notevolmente aumentata negli ultimi decenni in seguito allo sviluppo di attività umane quali ad esempio l'estrazione mineraria, la lavorazione dei metalli, il consumo di combustibili fossili e la sintesi di composti chimici. Le patologie direttamente collegate o riconducibili a questi contaminanti sono in costante aumento, sia per la scoperta di nuove correlazioni fra esposizione ed aumento del rischio, sia per la maggiore frequenza, durata ed entità del contatto. Ciò ha indotto un'attenzione sempre maggiore verso gli elementi in traccia, tanto da spingere le autorità nazionali ed internazionali ad istituire gruppi di lavoro, commissioni ed organizzazioni governative per lo studio ed il controllo di questi contaminanti.

La Direttiva Quadro Acque 2000/60/CE del Parlamento Europeo (recepita in Italia con il D.Lgs. 152/2006 e successive modifiche) impone il raggiungimento del "buono stato ambientale" per tutte le acque dolci, sotterranee e marino-costiere europee entro il 2015 ed un sostanziale contributo a protezione, prevenzione dal deterioramento e miglioramento dei corpi idrici di tutta l'Unione. La qualità dell'acqua deve essere monitorata attraverso metodi innanzitutto biologici, successivamente integrati da quelli idro-morfologici, chimici e fisici, che devono essere conformi a Standard di Qualità prefissati.

Riguardo il monitoraggio di tipo chimico, la Direttiva fornisce un elenco delle sostanze prioritarie, la cui sorveglianza è obbligatoria: la lista comprende metalli quali Nichel, Piombo, Cadmio e Mercurio, gli ultimi due dei quali classificati come pericolosi. Per questi si è posto l'obiettivo di



cessarne l'utilizzo e l'emissione entro il 2020.

1.2 Il biomonitoraggio con muschi acquatici

La Direttiva 2000/60/CE non indica alcun metodo particolare per il monitoraggio degli inquinanti chimici ed il prelievo di campioni estemporanei è tuttora quello maggiormente praticato, pur essendo noti i limiti della rappresentatività dello stato ambientale procurata da misure sporadiche ed istantanee. L'efficacia di questo tipo di sorveglianza è assai limitata: la rappresentatività di un campione estemporaneo è praticamente nulla quando le concentrazioni dell'elemento ricercato subiscono fluttuazioni anche repentine, come ad esempio in siti interessati da contaminazione intermittente. Il metodo si rivela utile piuttosto nella segnalazione di eventi cronici od estesi.

Per supplire a questo deficit, un gruppo di lavoro coordinato da Italia, Francia e Centro Comune di Ricerche, che ha coinvolto una cerchia di esperti di altri Paesi Membri ed organizzazioni attive nel settore ambientale, ha prodotto nel 2010 la Guida n. 25 sul monitoraggio chimico di sedimenti ed organismi viventi nell'ambito della Direttiva Quadro.

Un supporto non biologico abbondantemente utilizzato per il monitoraggio chimico è infatti costituito dai sedimenti. Essi sono considerati il ricettacolo ultimo dei micro-contaminanti, i quali tendono ad associarsi alla materia in sospensione e quindi precipitare verso il fondo. I sedimenti presentano una forte capacità di assorbimento dei contaminanti e forniscono un'indicazione cumulativa della contaminazione in un certo periodo di tempo. Purtroppo, la loro estrema diversificazione dal punto di vista della granulometria, composizione e quantità disponibile per il campionamento, rende arduo il confronto fra i risultati ottenuti in punti diversi anche dello stesso corso d'acqua. A ciò si aggiunge il problema della rappresentatività del campione, sia temporale (come riferirlo ad un periodo di tempo) sia spaziale (il sedimento può essere trasportato molto più a valle del punto di contaminazione durante le piene).

Il monitoraggio può essere effettuato però anche attraverso accumulatori di tipo biologico. Questi, a differenza dei sedimenti, forniscono un'indicazione media integrata nel tempo. I pesci possono concentrare in alcuni organi del corpo (soprattutto fegato e reni) gli elementi in traccia che assumono con la dieta, ma presentano alcune caratteristiche che rendono il loro utilizzo poco adatto a questo scopo. Essi non sono sedentari, quindi le misure analitiche non possono essere riferite a tratti ristretti di un corso d'acqua, la loro cattura può essere delicata e costosa, non resistono a concentrazioni elevate di elementi tossici ed infine presentano una grande variabilità a seconda della specie, l'età, il sesso o l'organo considerato.

L'utilizzo di molluschi, soprattutto bivalvi, sembra promettente alla luce della loro capacità di accumulo per alcuni elementi, ma le differenze fra classi d'età oppure fra le diverse parti molli analizzate o le conchiglie,

comportano un lungo lavoro di cernita e preparazione dei campioni. Inoltre, anche questi organismi sono poco resistenti alle sostanze tossiche. Altri invertebrati come nematodi, oligocheti, aracnidi, efemerotteri, plecoteri, coleotteri, megalotteri, tricoteri e ditteri presentano evidenze di bioaccumulo, ma la loro sensibilità alle concentrazioni elevate rende difficile stabilire una correlazione fra il contenuto nell'organismo e la contaminazione dell'acqua. Esistono inoltre meccanismi di arresto dell'accumulo dei metalli e delle variazioni importanti nella risposta legate allo stadio di sviluppo.

Gli svantaggi legati all'uso di animali acquatici nel monitoraggio degli elementi in traccia non consentono di soddisfare i criteri di un buon bioaccumulatore, che per definizione deve essere resistente all'inquinamento e presentare concentrazioni proporzionali a quelle nel mezzo ambiente. E' raccomandabile inoltre che esso sia stanziale e la sua risposta poco influenzabile dallo stato fisiologico o dall'età. Un'alternativa all'uso di animali è rappresentata dai vegetali acquatici, che però non sempre offrono migliori prestazioni. Il plancton vegetale ad esempio è abbondante, ubiquitario e caratterizzato da elevati fattori di concentrazione, ha però uno sviluppo stagionale, presenta deriva spaziale, inoltre è molto sensibile agli agenti tossici, delicato da prelevare ed indissociabile dal particolato minerale.

Le piante superiori, sono essenzialmente stanziali, facili da determinare e semplici da prelevare, ma presentano forti differenze di accumulo inter-individuali ed interspecifiche, oppure in funzione dell'organo analizzato, e relazioni complesse e variabili a seconda dell'elemento fra la concentrazione nella pianta e quella nel sedimento o nell'acqua. Le alghe microscopiche offrono numerosi vantaggi, come l'identificazione semplice, la stanzialità, elevati fattori di concentrazione, abbondanza ed ubiquitariet , resistenza all'inquinamento e presenza in ambienti molto degradati, corrispondenza fra le concentrazioni nell'organismo e quelle in acqua, ma il loro sviluppo è molto stagionale e sono sensibili alle condizioni idrologiche.

Gli organismi migliori oggi a disposizione sono le briofite (muschi ed epatiche), in quanto presentano tutti i vantaggi in termini di semplicit  di identificazione, abbondanza ed ubiquitariet  anche in ambienti degradati, resistenza agli agenti tossici, stanzialit , risposta d'accumulo e correlazione con le concentrazioni in acqua. In assenza di briofite autoctone, queste possono essere facilmente introdotte nel corso d'acqua oggetto di studio mediante la tecnica dei trapianti, i *moss bags* (trad. 'sacchetti di muschio').

I trapianti permettono di stimare il grado di alterazione ambientale da metalli in traccia nella sola forma biodisponibile ed esclusivamente per il periodo di esposizione scelto. Essi consentono quindi di individuare fonti di emissione anche puntiformi e/o intermittenti e di caratterizzare nello spazio e nel tempo l'alterazione ambientale rilevata.



1.3 Lo sviluppo della tecnica *moss bags* in Italia

Dal 2002 esiste una proficua collaborazione fra Università di Trieste, Provincia di Vicenza, Agenzia Regionale per la Prevenzione e la Protezione Ambientale del Veneto e numerosi Enti locali ed Associazioni, per adattare l'uso dei trapianti al peculiare contesto urbano-produttivo del Nord-est d'Italia.

Le potenzialità offerte dai trapianti di muschi acquatici sono state saggiate preliminarmente nel 2003 attraverso alcuni siti pilota presso scarichi di depuratori, rogge interessate da reflui dell'industria galvanica (Cesa et al., 2006) e torrenti prealpini (Cesa et al., 2009a), individuando e caratterizzando nello spazio e nel tempo i diversi pattern di contaminazione da metalli.

A seguito di ciò è stato varato nel 2005 il Progetto "Vicenza Moss Bags" che ha permesso di approfondire mediante numerosi studi di laboratorio le conoscenze sui meccanismi di bioaccumulo (Cesa et al., 2008, 2009b, 2011) e di calibrare l'uso dei trapianti di muschio sul territorio vicentino a servizio della vigilanza ambientale (Cesa, 2008). Nel biennio 2009-2011 sono stati oltre mille gli interventi di biomonitoraggio condotti dall'Università di Trieste: essi hanno consentito di caratterizzare numerosi corsi d'acqua della provincia di Vicenza, di analizzare i trend spaziali e temporali di contaminazioni note o sospette, ma anche di individuare nuove criticità (per approfondimenti e relazioni tecniche consultare il sito <http://www.mossbags.it>). Grazie a questi risultati sono state progettate e messe in opera due reti di vigilanza ambientale: la prima a tutela delle opere di ricarica delle falde acquifere nell'ambito del Progetto 'AQUOR' LIFE10 ENV/IT/380, la seconda a presidio del polo della concia di Arzignano/Valchiampo su commissione dell'Agenzia Giada (già Progetto 'GIADA' LIFE00 ENV/IT/184).

Sebbene l'uso di muschi acquatici per il monitoraggio dei metalli in traccia sia da circa 40 anni oggetto di studio da parte di molti ricercatori in tutto il mondo, i lavori condotti dall'Università di Trieste e pubblicati su riviste scientifiche specializzate sono originali ed innovativi: in particolare, l'indice di alterazione ambientale Palladio esclusivamente basato sull'uso sui trapianti rappresenta un caso unico (Cesa et al., 2010) nel panorama internazionale. La letteratura italiana annovera pochissime altre esperienze: la prima condotta dal Centro Comune di Ricerche Europee di Ispra, Varese (Cenci, 1993), la seconda dal Dipartimento di Biologia dell'Università di Trieste e dall'Osservatorio Regionale Acque Interne di A.R.P.A.V. (Nimis et al., 2002), la terza dall'Istituto per lo Studio degli Ecosistemi del C.N.R. di Verbania-Pallanza (Baudo & Beltrami, 2004).

1.4 Scopo del lavoro

La tecnica *moss bags* è stata recentemente proposta dall'Agenzia Regionale per la Protezione Ambientale del Friuli - Venezia Giulia ad alcune



amministrazioni locali della Regione come strumento integrativo o sostitutivo delle metodiche tradizionali di sorveglianza ambientale per una serie corsi d'acqua soggetti ad impatto antropico.

Il Comune di Porcia, di concerto con ARPA, ha richiesto una valutazione dello stato di naturalità/alterazione ambientale del Rio S. Rocco in due punti collocati a valle di alcune potenziali fonti di contaminazione: un terreno contaminato ed un allevamento di trote, che interessano l'asta principale del fiume, ed un piccolo impianto di trattamento di acque reflue nell'area industriale di Baros e Talponedo, recapitante nelle Rogge Barossa e Molinata.

Su mandato dell'Amministrazione Comunale, ARPA ha stipulato una convenzione con il Dipartimento di Scienze della Vita dell'Università di Trieste per l'installazione di 2 stazioni *moss bags* lungo questi corsi d'acqua e lo svolgimento di 5 interventi di biomonitoraggio nel periodo ottobre 2011 – marzo 2012. L'importo lordo corrisposto all'Ente di ricerca per lo svolgimento del lavoro e l'elaborazione dei risultati è di 4000,00 euro.

2 MATERIALI E METODI

2.1 Area di studio

Sono oggetto di studio del presente lavoro il corso d'acqua denominato Rio S. Rocco, fiumicello di risorgiva che lambisce l'area urbana del capoluogo ed una piscicoltura, e le Rogge Molinata e Barossa che ricevono le acque trattate da un piccolo impianto di depurazione posto nella zona industriale di Baros e Talponedo per poi confluire nel Rio S. Rocco.

Per il corso d'acqua principale (Rio S. Rocco) si ipotizza un impatto derivante da 1) dilavamento di un terreno inquinato fra Talponedo e Porcia, 2) scarichi urbani e 3) trattamenti sanitari praticati nell'allevamento ittico. Per le due rogge l'unica fonte di impatto ambientale è rappresentata dalle attività produttive ad essa prospicienti che vi riversano acque meteoriche ed acque reflue trattate. Più o meno diffusi nel tratto superiore di questi corsi d'acqua sono ovviamente i collettori della acque di dilavamento stradale.

Allo scopo di osservare lo stato di naturalità/alterazione dei corsi d'acqua determinato dalle possibili fonti di pressione sopra elencate (in termini di biodisponibilità degli elementi in traccia), sono state attivate due stazioni *moss bags* (Tabella 1):

- ▲ PRC-A (Figura 1), lungo il Rio S. Rocco, pochi metri a monte della confluenza con le Rogge Molinata e Barossa.
- ▲ PRC-B (Figura 1), nel tratto in cui le due rogge si uniscono prima di confluire nel Rio S. Rocco.

L'attivazione di una stazione d'indagine, PRC-C, a monte della piscicoltura si è resa infine necessaria per localizzare una sorgente di alterazione durante lo studio.

STAZIONE	ATTIVAZIONE	DISATTIVAZIONE	LAT. (°N)	LONG. (°E)
PRC-A	25/10/2011	12/03/2012	45.95180	12.60289
PRC-B	25/10/2011	12/03/2012	45.95170	12.60253
PRC-C	14/02/2012	12/03/2012	45.96060	12.60577

Tabella 1: cronologia e geolocalizzazione del biomonitoraggio.

Le stazioni sono state attivate in data 25/10/2011 e regolarmente visitate ogni 4 settimane per effettuare il recupero del *moss bag* esposto al flusso della corrente e collocarne uno nuovo. Il lavoro è terminato in data 12/03/2012 con la convalida di tutti i campioni.



Figura 1: ortofoto dell'area di studio: in rosso sono evidenziate le fonti di pressione note più prossime alle stazioni *moss bags*; le frecce indicano la posizione delle stazioni mostrate in fotografia.

2.2 Elementi ricercati

Gli elementi chimici ricercati nei campioni di muschio sono 10 (Tabella 2). Nickel e metalli pesanti quali Cadmio, Mercurio e Piombo sono classificati come sostanze prioritarie (e - in due casi - pericolose) dalla normativa vigente (2008/105/CE, D.Lgs. 152/2006), dunque meritevoli di attenzioni particolari in caso di alterazione ambientale rilevata dai muschi.

ELEMENTO	VALENZA NUTRIZIONALE	FONTI DI INQUINAMENTO	EFFETTI TOSSICI PER GLI ESSERI UMANI
As - arsenico	nessuna	combustibili fossili e cromature (60%); produzione di acciaio e fonderie in genere, produzione di vetro, termodistruzione rifiuti, lavorazione cemento, disinfettanti, pesticidi, farmaci, conservanti per legno, coloranti, decoloranti, tinture, componenti elettronici	avvelenamento



ELEMENTO	VALENZA NUTRIZIONALE	SORSE DI INQUINAMENTO	EFFETTI TOSSICI PER GLI ESSERI UMANI
Cd - cadmio	nessuna	accumulatori (75%), pigmenti, stabilizzanti nel PVC (25%); inoltre leghe metalliche in gioielleria, placcatura, mordenti, pneumatici, oli lubrificanti, miniere, combustibili diesel, concimi, antiparassitari, fumo di sigaretta	accumulo in reni ed ossa, ipertensione, aumento incidenza malattie cardio-vascolari sostanza pericolosa prioritaria
Cr - cromo	micronutriente (Cr III) cofattore dell'insulina	produzione acciaio inox e leghe, industria galvanica (Cr VI), industria conciaria e tessile (Cr III)	cancerogenesi (Cr VI), eruzioni cutanee, ulcere, danni a vie respiratorie e polmoni
Cu - rame	micronutriente componente di molti enzimi	reflui zootecnici; produzione materiale elettrico, leghe, pigmenti, insetticidi, anticrittogamici, placcature	irritazioni a naso, bocca e occhi, emicranie, dolori di stomaco, stordimento, vomito e diarrea, malattie professionali (morbo di Wilson e morbo di Menkes)
Hg - mercurio	nessuna	industria cloro-soda, vernici, materiale elettrico, plastiche, cellulosa, catalizzatori, amalgame, luci fluorescenti	accumulo in fegato e reni, danni al sistema nervoso centrale sostanza pericolosa prioritaria
Ni - nickel	micronutriente componente di enzimi, fra cui le idrogenasi	produzione acciaio inox e leghe, industria galvanica, additivi per carburanti, pitture e inchiostri, magneti, elettrodi catalizzatori per l'idrogenazione degli olii, cosmetici, tubazioni, monete e corazze, vetro colorato, combustibili	cancerogenesi, reazioni allergiche, disfunzioni renali e cardiache sostanza prioritaria
Pb - piombo	nessuna	combustibili raffinati (ora non più), accumulatori, munizioni, tubature, materiali fonoassorbenti e scudi per radiazioni, vernici e pitture, cristallo e vetro per lenti, leghe per saldature, fertilizzanti chimici, fonderie	disturbi al SNC e saturnismo, accumulo in reni, midollo osseo, ossa e denti (sostituisce il Ca) sostanza prioritaria

ELEMENTO	VALENZA NUTRIZIONALE	FONTI DI INQUINAMENTO	EFFETTI TOSSICI PER GLI ESSERI UMANI
Sb - antimonio	nessuna	produzione leghe a basso attrito, leghe per la produzione di caratteri tipografici, proiettili traccianti, guaine per cavi, fiammiferi, farmaci, tubature senza piombo, composti ignifughi, smalti, vetri, ceramiche, semiconduttori	avvelenamento simile a quello da As
V - vanadio	micronutriente componente di enzimi (metabolismo zuccheri)	produzione di acciaio e leghe, superconduttori, magneti, ceramiche e vetro, combustibili fossili	cancerogenesi, disturbi neurologici, ai muscoli, a fegato e reni, irritazioni
Zn - zinco	micronutriente componente di insulina e molti enzimi (produzione dello sperma)	reflui zootecnici; produzione della gomma, leghe, accumulatori, disinfestanti, pitture, cosmetici, farmaci, vernici, adesivi industria galvanica e cartaria, raffinazione del petrolio	disturbi neurologici, alimentari ed alla pelle

Tabella 2: elementi ricercati nel presente studio ed informazioni utili.

2.3 Realizzazione del biomonitoraggio

2.3.1 Strategia degli interventi

Conformemente a quanto suggerito dalle linee guida europee per il monitoraggio dei metalli nell'ambito della Direttiva 2000/60/CE ed in linea con le procedure sin qui adottate dall'Università di Trieste per questo tipo di studi (Cesa et al., 2010), il tempo di esposizione è stato fissato in 4 settimane. Ciò consente un elevato accumulo di metalli da parte del muschio, comprende 4 cicli lavorativi settimanali e costituisce un ragionevole compromesso fra il livello di dettaglio dell'indagine e la numerosità dei campioni da analizzare. L'osservazione su scala mensile è inoltre coerente con le disposizioni dell'attuale legislazione in riferimento alle sostanze prioritarie (D.Lgs. 152/2006).

Durante ciascun intervento si è provveduto a:

- ✦ raccogliere il *moss bag* posizionato la volta precedente,
- ✦ riassetare e pulire la stazione da eventuali ramaglie ed immondizie trasportate dalla corrente,
- ✦ posizionare il nuovo *moss bag*.

2.3.2 Preparazione dei moss bags

Il muschio utilizzato per il biomonitoraggio appartiene alla comune specie acquatica *Rhynchostegium riparioides* (Hedw.) C.E.O. Jensen (= *Platyhypnidium riparioides* (Hedw.) Dixon), una fra quelle maggiormente impiegate in lavori di questo genere (Figura 3).

Gli esemplari destinati alla realizzazione dei *moss bags* sono stati raccolti presso le sorgenti del Fiume Livenza (Figura 2), loc. La Santissima, in Comune di Polcenigo (PN).

Il muschio necessario al confezionamento di 3 sacchetti (uno per ciascuna stazione più il bianco, campione per il controllo delle concentrazioni di pre-esposizione) veniva raccolto ed omogeneizzato per smembramento, quindi suddiviso nelle tre aliquote stabilite (7-8 g di peso umido ognuna). I *moss bags* sono stati realizzati mediante comune rete di plastica per voliere (Figura 4), con fori di 4x4 mm, ritagliata in quadrati da 20x20 cm, ripiegata a tubo e chiusa alle estremità con fascette da cablaggio per elettricisti. Una volta inserito nel sacchetto, il muschio veniva immediatamente trasportato nel sito di studio all'interno di un bidoncino d'acqua di sorgente (Figura 5).



Figura 2: le sorgenti del Livenza in loc. La Santissima di Polcenigo (PN)

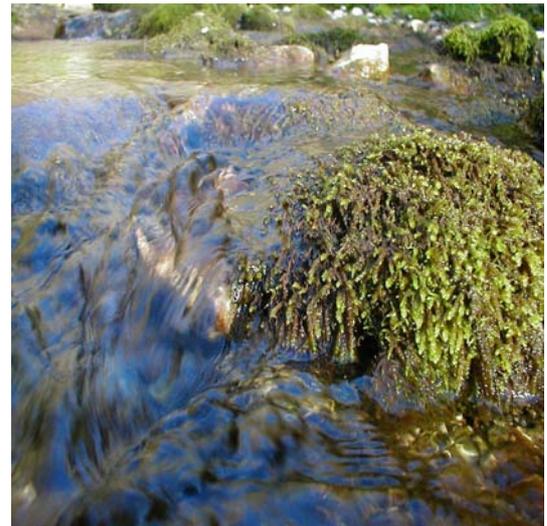


Figura 3: porzione sub-emersa del muschio *R. riparioides*.



Figura 4: particolare della rete con cui sono stati realizzati i *moss bags*.



Figura 5: *moss bags* pronti all'uso nell'area di studio.

2.3.3 Allestimento delle stazioni

Le stazioni erano costituite di un paletto di ferro appuntito (16x1400 mm) infisso nell'alveo, ricoperto da un tubo di plastica da elettricista (diam. 32 mm), cui veniva legato il *moss bag* mediante un cordino di *nylon* della lunghezza di 1.5 m; il cordino fuoriusciva dal tubo alla base del palo e recava il sacchetto flottante alla sua estremità, unitamente ad un piccolo galleggiante che ne impediva il contatto con il fondo (Figura 6).

L'esatto punto di localizzazione di una stazione dipende dalla velocità della corrente (se troppo bassa determina stagnazione, scarsa circolazione dei contaminanti e proliferazione abnorme di alghe, se troppo elevata minaccia la permanenza stessa del supporto), della profondità dell'acqua (se limitata, vi è il rischio di sepoltura del sacchetto da parte del sedimento o della sua parziale emersione), del percorso del materiale solido come ramaglia o immondizia in transito (potrebbero abbattere la stazione o ricoprirla), dell'accessibilità in qualsiasi condizione idrologica (per sicurezza dell'operatore) e della presenza di potenziali pericoli.

In ambiente naturale si prediligono le barre fluviali, con posizione decentrata abbastanza prossima alla riva. In corsi d'acqua canalizzati e cementificati si ricorre solitamente ad una la legatura, che dovrebbe possibilmente mantenere il *moss bag* staccato da sponde od altri manufatti.

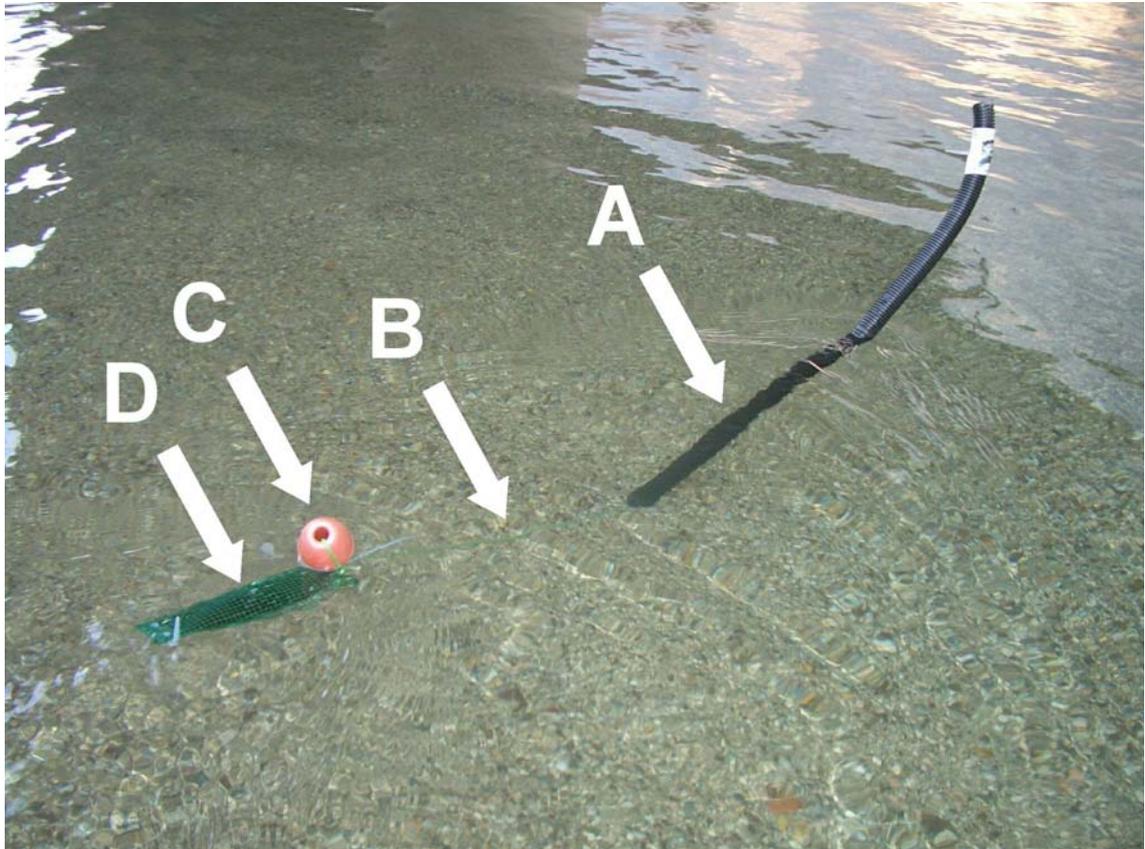


Figura 6: stazione *moss bags* composta da: A) paletto di ancoraggio ricoperto da tubo in plastica e B) cordino di nylon che reca C) galleggiante e D) sacchetto di muschio.

2.4 Preparazione e analisi dei campioni

2.4.1 Recupero dei *moss bags*

Una volta estratto dal *moss bag*, il muschio veniva strizzato e risciacquato nell'acqua corrente, per una preliminare rimozione dello sporco grossolano, quindi collocato in un sacchetto di plastica pulito e trasportato in giornata alla sede di preparazione e analisi dei campioni (laboratorio ARPA di Pordenone).

2.4.2 Selezione del materiale e trattamento

Il muschio veniva lavato accuratamente con circa 500 mL di acqua bidistillata per rimuovere il materiale grossolano in superficie (sedimento, epifauna, alghe) ed i metalli non adsorbiti. Si procedeva poi con l'asportazione degli apici vegetativi più ricchi di foglioline, che costituiscono per convenzione il materiale utile alle analisi: si tratta della parte più giovane, le cui concentrazioni sono maggiormente riferibili al periodo d'esposizione, e con maggiore superficie di scambio.



Gli apici così selezionati erano avvolti in carta assorbente e collocati in stufa termostata alla temperatura di 40 °C, dove si lasciavano essiccare per 2-3 giorni. Al termine dell'essiccazione, ogni campione veniva conservato in contenitori puliti e chiusi sino alla fase di mineralizzazione.

2.4.3 Mineralizzazione e analisi

I campioni di muschio esattamente pesati (circa 300 mg) sono stati mineralizzati attraverso digestione acida in contenitori al Teflon con 6 mL HNO₃ 65%, 1 mL H₂O₂ 30% e 0.2 mL HF 50%.

La soluzione così ottenuta è stata analizzata mediante ICP-OES (*inductively coupled plasma optical emission spectrometry*) per determinarne il contenuto in metalli.

L'accuratezza del dato analitico è stata monitorata dagli analisti nelle varie sessioni di lavoro mediante l'uso di materiale standard di riferimento BCR n°482 (*Trace Elements in Lichen Pseudoevernina furfuracea*) certificato dal *Community Bureau of Ref.* della CE per i seguenti elementi: As, Cd, Cr, Cu, Hg, Ni, Pb e Zn. La percentuale dei recuperi era compresa nell'intervallo 80%-98%.

2.5 Interpretazione dei dati

Mentre il biomonitoraggio con muschi acquatici nei corsi d'acqua vicentini appartenenti al bacino del Bacchiglione si avvale dal 2008 di un apposito indice di naturalità-alterazione calibrato per quest'area, Palladio (Cesa et al. 2010), i riscontri derivanti dal biomonitoraggio del Rio S. Rocco e suoi affluenti sono stati sottoposti ad un semplice criterio di comparazione con

1. le concentrazioni di pre-esposizione,
2. le concentrazioni nella stazione limitrofa (A per B e viceversa) o quelle nella stazione d'indagine posta a monte del sito di studio (PRC-C, un solo intervento),
3. le concentrazioni osservate in altre aree di studio, particolarmente i corsi d'acqua affetti da criticità di natura prevalentemente industriale oggetto di studio da parte dello scrivente nella provincia di Vicenza.

3 RISULTATI E DISCUSSIONE

L'assenza di eventi meteorologici intensi ha permesso di mantenere in uno stato ottimale ai fini dello studio entrambe le stazioni *moss bags* e di convalidare tutti gli interventi di monitoraggio, che si sono svolti nei tempi e nelle condizioni più favorevoli alla comparazione dei risultati: si notava solamente una limitata copertura di ramaglie e fogliame addossati alla stazione PRC-A, senza però il coinvolgimento del sacchetto, che rimaneva sgombro ed esposto al flusso della corrente. Le concentrazioni misurate nei muschi prima e dopo l'esposizione sono riportate dalla Tabella 3.

MOSS BAG	PERIODO DI ESPOSIZIONE		As	Cd	Cr	Cu	Hg	Ni	Pb	Sb	V	Zn
PRC-A-09	25/10 /2011	22/11 /2011	0.48	1.05	8.60	374	<0.03	2.73	4.82	0.24	4.18	63.1
PRC-B-09	25/10 /2011	22/11 /2011	0.83	1.08	10.6	16.2	0.04	6.33	5.00	<0.2	7.50	107
PRC-A-10	22/11 /2011	19/12 /2011	0.55	1.02	9.73	396	<0.03	3.92	6.28	0.78	5.41	85.0
PRC-B-10	22/11 /2011	19/12 /2011	1.08	1.16	16.4	19.2	<0.03	7.95	6.62	0.25	10.4	123
PRC-A-11	19/12 /2011	17/01 /2012	1.08	1.08	8.28	251	<0.03	3.15	4.97	0.66	4.39	86.0
PRC-B-11	19/12 /2011	17/01 /2012	<0.25	1.08	16.5	16.3	<0.03	7.70	4.14	<0.2	9.85	92.2
PRC-A-aut	autoc tono	14/02 /2012	0.91	0.49	8.41	186	0.04	2.80	6.60	0.66	4.78	77.4
PRC-A-12	17/01 /2012	14/02 /2012	0.41	0.99	11.2	224	0.03	3.30	5.77	0.25	5.28	71.0
PRC-B-12	17/01 /2012	14/02 /2012	0.50	0.99	12.3	16.4	<0.03	6.55	5.80	<0.2	8.20	78.5
PRC-C-13	14/02 /2012	12/03 /2012	0.42	1.08	8.49	20.5	<0.03	4.41	<2.5	<0.2	6.07	48.8
PRC-A-13	14/02 /2012	12/03 /2012	<0.25	1.00	10.1	208	<0.03	2.41	4.99	<0.2	2.91	145
PRC-B-13	14/02 /2012	12/03 /2012	0.84	1.01	13.3	16.2	<0.03	6.72	5.88	<0.2	8.24	112
Pre-esposizione (med±sd, n=5)			1.11 ±	1.38 ±	7.14 ±	8.77 ±	n.d.	8.62 ±	1.41 ±	n.d.	8.30 ±	52.8 ±
[lab. ARPAV Vicenza]			0.24	0.59	1.76	0.71		2.00	0.39		1.86	16.0

Tabella 3 Concentrazioni (mg/kg) dei metalli nei *moss bags* (analizzati dal lab. ARPA di Pordenone) e nei muschi prima dell'esposizione (analizzati dal lab. ARPAV di Vicenza). Il campione 'PRC-A-aut' è un muschio autoctono raccolto dal fiume presso la stazione PRC-A ed appartenente alla stessa specie di quelli utilizzati nei *moss bags*.

Poiché i campioni di bianco (muschi prima dell'esposizione) di questo studio sono stati inviati ad altro laboratorio per prove tecniche di intercalibrazione ed i dati non sono attualmente disponibili, Tabella 3 riporta le concentrazioni analizzate dal lab. ARPAV di Vicenza su 5 campioni di muschio raccolti dalla stessa sorgente negli stessi giorni. Nonostante i laboratori di Pordenone e Vicenza presentino un accettabile grado di accuratezza sulle determinazioni analitiche al vaglio dei rispettivi materiali standard di riferimento (differenti), non si possono escludere distorsioni nel confronto prima/dopo esposizione dovute a fattori analitici.

3.1 Confronto prima e dopo l'esposizione

Un confronto statistico delle concentrazioni nei muschi prima e dopo l'esposizione (Figura 7) è stato effettuato mediante i test non parametrici di Kruskal-Wallis e di Mann-Whitney, per stabilire dove e per quali elementi vi fosse stato accumulo significativo ($p < 0.05$).

Nella stazione **PRC-A**, differenze statisticamente significative indicano quanto segue:

- ♣ accumulo di Rame, la cui provenienza è circoscritta all'area dell'allevamento ittico non essendo stato riscontrato accumulo apprezzabile nella stazione d'indagine (PRC-C) collocata a monte (il solfato di rame viene comunemente impiegato in acquacoltura come presidio medico antialgale ed antiparassitario nei bagni medicati; l'uso di tale sostanza è ammesso dal regolamento 2377/90/CEE – allegato II per tutte le specie per produzione alimentare e non è soggetto a limiti massimi residuali nell'alimento),
 - la cronicità di queste condizioni di alterazione è comprovata dal dato di concentrazione del Cu nel campione di muschio autoctono nei pressi della stazione PRC-A,
- ♣ accumulo di (Cromo), Piombo e Zinco, anch'essi non riscontrati nella stazione PRC-C a monte e per i quali si ipotizza dunque una provenienza analoga a quella del Rame (pescicoltura) o al più legata ad eventuali scarichi urbani di tipo puntiforme nel tratto compreso fra PRC-C e PRC-A,
- ♣ rilascio di Arsenico, Nickel e Vanadio, elementi che possono aver risentito della forte competizione esercitata dal Rame, come già osservato da Cesa et al. (2008) in studi di laboratorio.

Nella stazione **PRC-B**:

- ♣ accumulo di Cromo, Rame, Piombo e Zinco, metalli compatibili con le attività produttive insediate nella zona industriale a monte
- ♣ rilascio di Arsenico

Il Cadmio non è stato invece accumulato dai trapianti. Il mancato accumulo – o più spesso il rilascio – è un comportamento tipico di questo

metallo quando la concentrazione in acqua non presenta livelli di contaminazione apprezzabili. Anche questo fenomeno è legato ad interferenze di tipo negativo con altri elementi disciolti. Nell'esperienza del nostro gruppo di ricerca in Veneto, l'accumulo di Cd si è verificato solo in rarissimi casi e solo a valle di scarichi industriali di orafe e galvaniche.

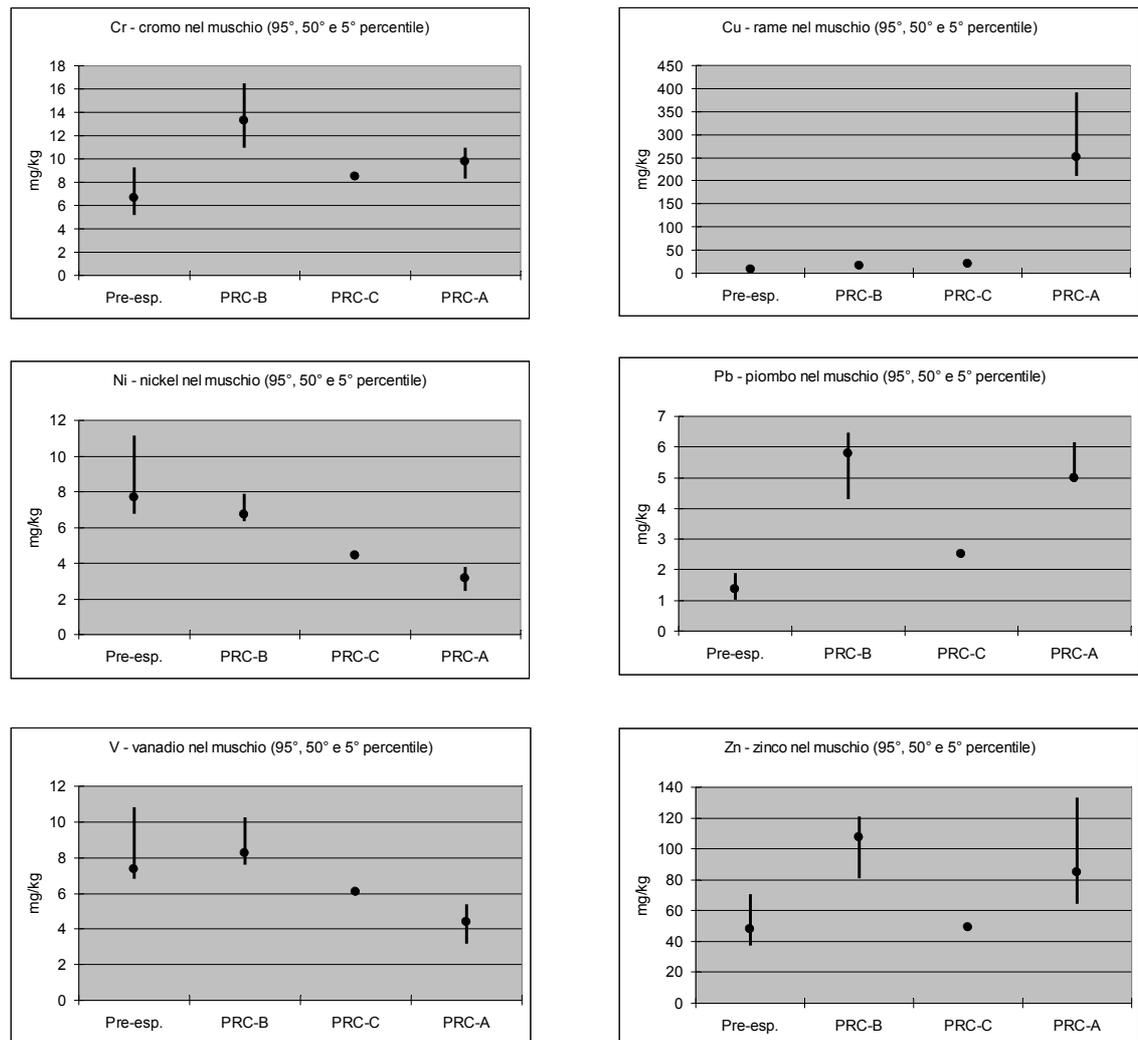


Figura 7: diagrammi a scatole e baffi delle concentrazioni di alcuni metalli nel muschio prima e dopo l'esposizione.

3.2 Confronto fra le due stazioni

Un ulteriore confronto è stato effettuato con i medesimi strumenti statistici per ricercare le maggiori differenze fra le stazioni PRC-A e PRC-B (ancora Figura 7). A questo specifico scopo e ponendoci nell'atteggiamento

di massima garanzia nei confronti dell'ipotesi di lavoro del test (quella secondo cui le differenze di concentrazione fra i due gruppi sono limitate e casuali), i singoli valori di As (2 casi) e (Pb, 1 caso) inferiori al limite di quantificazione strumentale (QL) sono stati elevati al QL così da non dover scartare nessun caso osservato. Per Sb e Hg, i troppi casi di concentrazioni inferiori al QL hanno impedito un confronto statistico. I metalli per i quali queste differenze risultano significative ($p < 0.05$) sono:

- ⤴ Rame, che nella stazione PRC-A si presenta in concentrazioni superiori di un ordine di grandezza,
- ⤴ Cromo, Nickel e Vanadio, accumulati in lievi quantità nella stazione PRC-B (Cr), oppure rilasciati in PRC-A (Ni, V),
- ⤴ Antimonio, essendo le concentrazioni in PRC-B quasi sempre inferiori al QL (0.2 mg/kg), mentre in PRC-A quasi sempre superiori (0.2-1 mg/kg)

3.3 Confronto con altre aree di studio

Al confronto con i riscontri ottenuti dal monitoraggio della Fossa Biuba fra Cordignano e Sacile (2011, primo studio da noi condotto in Friuli), dove non si rilevava alterazione ambientale passando da monte a valle del depuratore consortile di Cordignano, le concentrazioni dei metalli accumulati nelle stazioni di Porcia si presentano lievemente maggiori solamente per lo Zinco (Figura 8), di provenienza domestica o industriale.

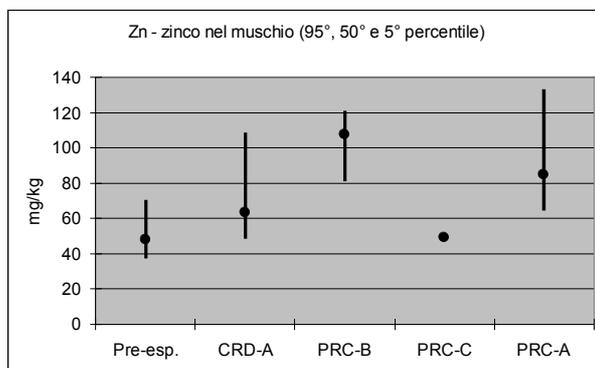


Figura 8: diagramma a scatole e baffi delle concentrazioni di Zn prima e dopo l'esposizione nei muschi di Porcia (PRC) e di Cordignano (CRD-A, Fossa Biuba, 2010).

Per concludere, le concentrazioni di Cr, Cu, Ni, Pb, Sb e Zn a Porcia sono state confrontate con le medie osservate in 101 stazioni della provincia di Vicenza nel biennio 2009-2011 (il V non era ricercato), per attribuire loro un'eventuale significato di alterazione ambientale. La specie di muschio utilizzata è la stessa. I grafici in Figura 9 mostrano con chiarezza che solo il Cu lungo il Rio S. Rocco è presente in concentrazioni 'non naturali'.

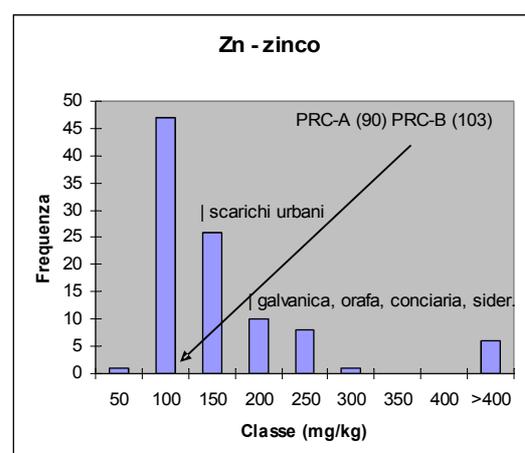
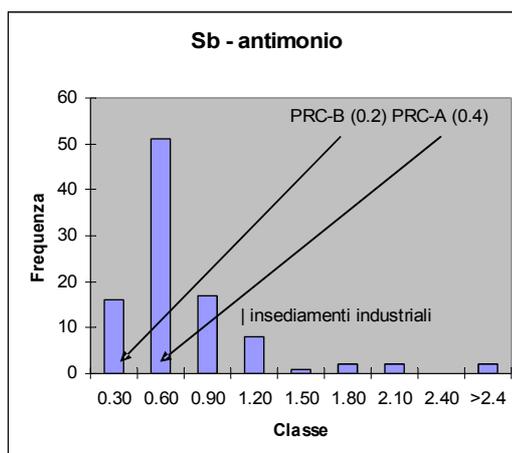
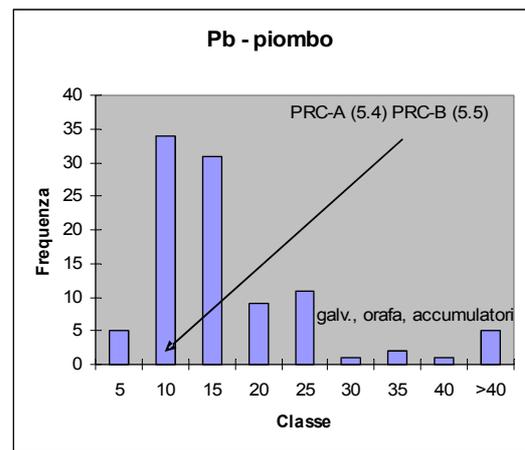
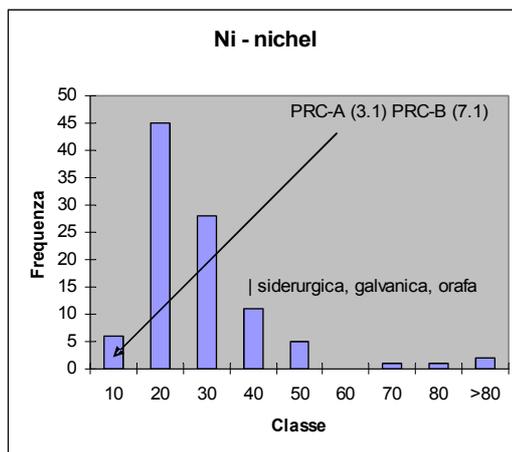
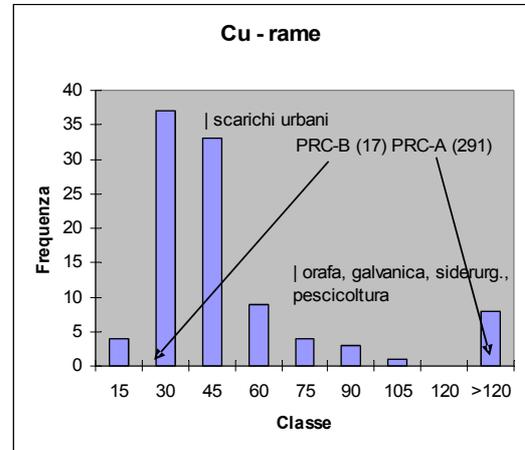
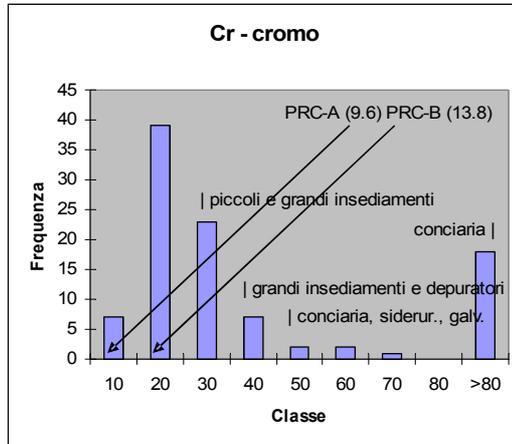


Figura 9: Distribuzione di frequenza delle concentrazioni medie nel muschio in 101 stazioni del Progetto Vicenza Moss Bags 2009-2011. Sono specificate alcune tipologie di attività industriali che solitamente determinano alterazione ambientale per questi inquinanti. Le frecce indicano la posizione in cui si troverebbero i valori riscontrati a Porcia.



A supporto di ciò si riportano anche le concentrazioni di naturalità (mg/kg) calcolate per il bacino del Bacchiglione e per i Fiumi Agno e Chiampo, nel cui intervallo si trovano comprese le concentrazioni raggiunte lungo il Rio S. Rocco e le rogge Barossa e Molinata (Rame a parte):

Cr, 6.95-14.5

Cu, 16.3-23.3

Ni, 8.06-20.6

Pb, 2.40-5.01

Sb, 0.35

Zn, 74.6-79.7



4 CONCLUSIONI

Il biomonitoraggio degli elementi in traccia tramite *moss bags* lungo il Rio S. Rocco e le rogge Barossa e Molinata è avvenuto senza soluzione di continuità nel periodo di studio, in condizioni sperimentali ideali e senza ostacoli, fornendo dati comparabili tra loro ed utili ad una valutazione specifica dell'impatto ambientale esercitato dalle fonti di pressione. In particolare, il tempo d'esposizione fissato a 4 settimane è in armonia con le disposizioni del D.Lgs. 152/2006 in materia di monitoraggio chimico delle sostanze prioritarie in fiumi, laghi, acque di transizione e marino-costiere, da effettuarsi con cadenza mensile (attraverso campionamento dell'acqua).

Il confronto delle concentrazioni prima e dopo l'esposizione dei muschi lungo il [Rio S. Rocco](#) evidenzia un accumulo molto forte di Rame e piuttosto limitato di Cromo, Piombo e Zinco, tutti provenienti dall'area della piscicoltura (come indica l'indagine condotta mediante il posizionamento di una stazione a monte, dove non si registra accumulo) ed in modo cronico o molto frequente (come indicano le concentrazioni rilevate nel muschio autoctono raccolto dal fiume, pressoché equivalenti a quelle nei trapianti).

Il confronto delle concentrazioni di questi metalli con quelle misurate negli stessi muschi in altre aree di studio del Veneto e del Friuli Venezia Giulia indica tuttavia che solo il Rame si discosta in modo apprezzabile dalla moda. La sua presenza in questo sito è in ogni caso giustificata dall'attività di allevamento che lo impiega come presidio medico per il trattamento di infestazioni da alghe e parassitosi. Il biomonitoraggio non può invece rispondere alla domanda se la concentrazione di Rame in uscita dall'allevamento siano o meno conformi ad eventuali limiti di legge imposti per quel tipo di attività (accertabile solo mediante campionamento fiscale), né se la concentrazione nel fiume induca danni alle forme di vita acquatiche (accertabili tramite test tossicologici).

Allo stato attuale non risulta che il corso d'acqua subisca in questo sito impatti ambientali da metalli di origine diversa da quella dell'allevamento, ad es. dilavamento da terreni inquinati posti a monte, come ipotizzato dai committenti.

Alla confluenza delle [Rogge Barossa e Molinata](#) si è riscontrato un accumulo di Cromo, Rame, Piombo e Zinco, leggermente superiore a quello misurato nella stazione lungo il Rio S. Rocco (tranne ovviamente per il Rame), che indica probabilmente il transito di microinquinanti provenienti dalla piccola zona industriale di Baros e Talponedo. Il confronto delle concentrazioni di questi metalli con quelle misurate negli stessi muschi in altre aree di studio del Veneto e del Friuli Venezia Giulia indica tuttavia che i valori riscontrati nelle rogge sono accomunabili a quelli di corsi d'acqua che subiscono un limitato o nullo impatto ambientale.

I presenti dati forniscono al Comune di Porcia e ad ARPA una prima



caratterizzazione dello stato di naturalità/alterazione di questi corsi d'acqua, seppur limitata a 5 mesi di osservazioni. Essi definiscono le condizioni al 'tempo zero' di un'osservazione che potrebbe divenire periodica e funzionale all'analisi delle tendenze a lungo termine, secondo i principi della Direttiva Quadro per le Acque. Sugeriamo pertanto di monitorare attraverso i *moss bags* lo stato di alterazione ambientale di questi siti con cadenza biennale/triennale per lo stesso gruppo di inquinanti indagati nel presente studio.

Si ringrazia il Dott. Pierluigi Verardo del Dip. ARPA Prov. di Pordenone per il costante supporto logistico in ogni fase del lavoro.

Trieste, 18/06/2012

il ricercatore

Dott. Mattia Cesa

il responsabile scientifico

Prof. Pier Luigi Nimis



BIBLIOGRAFIA

Baudo R., Beltrami M., 2004. Utilizzo di bioindicatori per la valutazione del rischio potenziale dei tributari del Lago Maggiore. In: Bertoni R., 2004 (Ed.), Ricerche sull'evoluzione del Lago Maggiore. Aspetti limnologici. Programma quinquennale 1998-2002. Campagna 2002. Consiglio Nazionale delle Ricerche, Istituto per lo Studio degli Ecosistemi, Sezione di Idrobiologia ed Ecologia delle Acque Interne, Verbania Pallanza: 37-68.

Cenci R.M., 1993. Muschi acquatici quali bioindicatori della contaminazione da elementi in tracce. *Cultura e Scuola* 126: 234-266.

Cesa M., 2008. I muschi acquatici come sentinelle dei fiumi. *Biomonitoraggio dei metalli in traccia nella Provincia di Vicenza*. Provincia di Vicenza, Assessorato alle Risorse Idriche (Ed.): 67 pp.

Cesa M., Azzalini G., De Toffol V., Fontanive M., Fumagalli F., Nimis P.L., Riva G., 2009a. Moss bags as indicators of trace metal contamination in pre-alpine streams. *Plant Biosystems* 143 (1): 173-180.

Cesa M., Bizzotto A., Ferraro C., Fumagalli F., Nimis P.L., 2006. Assessment of intermittent trace element pollution by moss bags. *Environmental Pollution* 144 (3): 886-892.

Cesa M., Bizzotto A., Ferraro C., Fumagalli F., Nimis P.L., 2009b. S.T.R.E.A.M., System for Trace Element Assessment with Mosses. An equation to estimate mercury concentration in freshwaters. *Chemosphere* 75: 858-865.

Cesa M., Bizzotto A., Ferraro C., Fumagalli F., Nimis P.L., 2010. Palladio, an index of trace element alteration for the River Bacchiglione based on *Rhynchostegium riparioides* moss bags. *Water, Air and Soil Pollution* 208: 59-77.

Cesa M., Bizzotto A., Ferraro C., Fumagalli F., Nimis P.L., 2011. Oven-dried mosses as tools of trace element detection in polluted waters: a preliminary study under laboratory conditions. *Plant Biosystems* 145 (4): 832-840.

Cesa M., Campisi., Bizzotto A., Ferraro C., Fumagalli F., Nimis P.L., 2008. A factor influence study of trace element bioaccumulation in moss bags. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology* 55 (3): 386-396.

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.