

**MECCANISMI DI BIOACCUMULO NEI LICHENI**

Paolo MODENESI

*Dip. Te. Ris, Dipartimento per lo Studio del Territorio e  
delle sue Risorse-Sede di Botanica, Università degli Studi di Genova,  
Corso Dogali 1/m, I - 16136 Genova*

Gli elementi in traccia, presenti come contaminanti nell'atmosfera, possono arrivare al tallo lichenico come deposizioni secche ed umide. Esistono dati per descrivere tre differenti modalità di immobilizzazione nel tallo: l'intrappolamento di particolato, la complessazione ionica extracellulare e la complessazione ionica intracellulare.

**L'intrappolamento di particolato** riguarda l'intercettazione di piccoli pezzi di materia solida di natura eterogenea, a variabile contenuto metallico, disperse nell'atmosfera in forma di fumi, ceneri, polveri, aerosol di origine sia naturale sia antropogenica. Le dimensioni del particolato sono comprese tra la frazione fino al centinaio di  $\mu\text{m}$ . Per gli studi di bioaccumulo Garty & Ammann (1987) suggeriscono che il coefficiente di variazione del contenuto dei metalli in campioni di licheni di una determinata area può essere considerato come una misura delle dimensioni del particolato presente. Un basso coefficiente di variazione indicherebbe una distribuzione omogenea di piccole particelle, mentre un alto coefficiente indicherebbe una deposizione non omogenea dovuta alla presenza di grandi particelle.

Il particolato è osservabile sia all'esterno che all'interno dei talli (Bargagli & Mikhailova, 2002).

Nel primo caso l'intercettazione è favorita dalla forma di crescita tallina che nella serie crostosa, fogliosa, fruticosa, presenta una progressione verso il massimo dispiegamento di superficie a contatto con l'atmosfera. L'intercettazione è inoltre favorita da superfici scabre ed irregolari per la presenza di strutture vegetative, di propagazione, di riproduzione e di cristalli superficiali di ossalato di calcio (pruina), prodotti dall'attività metabolica del micobionte. Questi, per la notevole rugosità della superficie che determinano, favoriscono l'intercettazione del particolato, sia integri sia con le forme di dissoluzione della weddellite, una delle due forme di cristallizzazione dell'ossalato di calcio.

La penetrazione delle particelle all'interno del tallo, verificata con osservazioni in microscopia elettronica ed in microanalisi (Garty, 2000), è favorita da interruzioni della continuità corticale come pseudocifelle, pori,

sorali, rotture traumatiche o predisposte per la dispersione di strutture di propagazione quali isidi, blastidi, fillidi e schizidi.

**La complessazione ionica extracellulare** riguarda l'immobilizzazione operata da componenti apoplastiche di entrambi i partner simbiotici. Essenzialmente essa riguarda il micobionte che rappresenta la biomassa prevalente del tallo. Il meccanismo di complessazione ha le caratteristiche di un processo chimico-fisico, basato su uno scambio ionico (vengono liberati protoni): esso è passivo, rapido e reversibile. I metalli vengono complessati a gruppi funzionali carbossilici, aminici e sulfidrilici in ragione della diversa affinità per l'elemento (O, N, S) donatore di protoni, così è possibile costruire scale di affinità che raggruppano gli elementi in tre classi principali: A ( $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Ba}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ), B ( $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Hg}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ) e quella dei metalli di transizione ad affinità intermedia (Nieboer & Richardson, 1980).

La reversibilità del legame permette fenomeni di competizione e di sostituzione nei siti di complessazione. Questo ha importanti conseguenze negli studi di bioaccumulo, poiché di conseguenza il contenuto degli elementi legati nel tallo riflette principalmente la deposizione atmosferica recente.

Le componenti apoplastiche coinvolte nella complessazione ionica extracellulare sono:

- componenti di parete e di matrice cementanti le pareti fungine: si tratta di polisaccaridi acidi di tipo pectico che presentano cariche negative di gruppi carbossilici ionizzati (pH dipendenti) periodicamente disposte. Rappresentano la maggior componente in termini di massa e di superficie disponibile per la complessazione. Esperienze di analisi mirate alla speciazione dei ligandi di Zn e Pb (Sarret *et al.*, 1998) mostrano che in *Xanthoria parietina* tali metalli sono prevalentemente complessati a queste sostanze. Analoghi risultati sono stati ottenuti per il Mn in *Hypogymnia physodes* (Paul *et al.*, 2003)
- componenti di interfaccia parete-membrana: si tratta di proteine in cui gli elementi donatori sono l'N amminico e lo S dei gruppi sulfidrilici della cisteina. Si ipotizza che essi siano coinvolti nella complessazione, ma la loro funzione è di difficile distinzione da quella di analoghi ligandi proteici intracellulari (Brown, 1987).
- prodotti del metabolismo secondario del fungo: si tratta di sostanze di tipo fenolico che presentano gruppi funzionali ossidrilici e carbossilici capaci di fenomeni di chelazione. Sono presenti nell'apoplasto corticale e medullare in forme pseudocristalline solide, ed hanno una bassa solubilità, che dipende dalla presenza di gruppi funzionali idrofili. L'acido psoromico e l'acido norstictico, appartenenti al gruppo dei depsidoni, sono stati descritti come composti apoplastici complessanti il rame in diverse specie di licheni (Purvis *et al.*, 1987, 1990). In recenti studi di speciazione chimica dei composti complessanti i metalli, la parietina, un antrachinone, sembra avere un ruolo minore per la complessazione del Pb in *X. parietina* (Sarret *et al.*, 1998). Esperienze di diversi autori (Brown, 1987; Modenesi, osserv. pers.) sembrano evidenziare un miglioramento della capacità di

accumulo di elementi in traccia in diverse specie di licheni dopo trattamento con acetone, una sostanza che solubilizza questi composti.

- acidi organici secreti dal fungo: diversi acidi organici vengono secreti dal micobionte : malico, citrico, malonico, ossalico. L'acido ossalico riveste una particolare importanza perché forma sali insolubili con diversi elementi quali Ca, Mg, Fe, Pb ecc. I cristalli che derivano dalla complessazione sono a deposizione sia corticale sia medullare. Studi recenti (Sarret *et al.* 1998) hanno mostrato che in *Diploschistes muscorum*, un iperaccumulatore di Zn, il 90% del metallo è complessato come ossalato e che le capacità iperaccumulatrici sono dovute all'aumentata produzione di acido ossalico per l'esposizione in siti contaminati.

**La complessazione ionica intracellulare**, ancora poco nota, riguarda l'immobilizzazione di ioni, prevalentemente cationi, da parte di componenti simplastiche di entrambi i partner simbiotici. Si tratta di un processo lento, selettivo, energia-dipendente e controllato da canali ionici posti sulla membrana cellulare. Riguarda solo alcuni degli elementi metallici in grado di competere con elementi come Ca e Mg, o gli ioni  $\text{PO}_4^{3-}$ ,  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{NO}_3^-$ , ecc. Una volta nel simplasto esistono evidenze recenti di sequestro da parte di ligandi quali il fosfato e le fitochelatine.

- Gruppi fosfato sono presenti come polimeri lineari condensati in forma di granuli detti granuli di polifosfati in cui i residui di ortofosfato sono legati da legami fosfo-anidride (tipo ATP) ad alta energia. Questi granuli sono una forma di riserva di fosforo comune nelle crittogame. I polifosfati sono capaci di complessare cationi (generalmente Ca, K, Mg) e svolgono un ruolo importante nei processi di immobilizzazione di elementi metallici tossici (Giordani & Brunialti, 2002). Polifosfati sono presenti nel tallo dei licheni in entrambe i simbionti nelle zone di attiva crescita (margini, strutture di propagazione e di riproduzione). *Lecanora conizaeoides* e *Hypogymnia physodes* accumulano Mn nei polifosfati (Paul *et al.*, 2003).

- Le fitochelatine, sono peptidi contenenti S aventi da 2 a 11 molecole di cisteina. Sono note in alcuni funghi, alghe e piante superiori, la loro sintesi avviene in risposta alla presenza di vari metalli e metalloidi con cui formano complessi che, almeno nelle piante superiori vengono sequestrati nei vacuoli (Grill *et al.*, 1985). Recentemente è stato osservato che Cd, Pb e Zn inducono la sintesi, in bassa concentrazione, di fitochelatine solo nel fotobionte (*Trebouxia*) di *X. parietina*, *Physconia grisea* e *Physcia adscendens* (Pawlik-Skowronska *et al.* 2002). L'accumulo dei metalli da parte di questi peptidi, rispetto alla porzione accumulata dal micobionte, risulta quasi trascurabile, sia per la bassa concentrazione delle fitochelatine sia per la bassa biomassa (<10%) della popolazione algale, ma ha un significato funzionale importante per l'alga poiché in questo modo vengono bloccati metalli tossici per enzimi plastidiali sensibili quali la Rubisco, l'enzima chiave del processo fotosintetico.

In conclusione, se da una parte i licheni presentano comuni meccanismi di accumulo dei metalli, che sono riconducibili alle modalità descritte, dall'altra appare variabile e specie-specifico il peso che le tre modalità hanno nella capacità di accumulo. Questa osservazione è in accordo con un recente lavoro presentato a Padova al convegno della SLI nell'ottobre 2002 (Minganti *et al.*, 2003), in cui si confrontava le capacità di accumulo di 4 specie del genere *Parmelia*, nell'ambito di uno studio applicativo nel ponente genovese. Questo lavoro dimostra come le capacità di accumulo siano diverse e differenziate per elemento.

## Bibliografia

- BARGAGLI R. AND MIKHAILOVA I., 2002 – Accumulation of inorganic contaminants. In: P.L. Nimis, C. Scheidegger and P.A. Wolseley (eds.), *Monitoring with Lichens – Monitoring Lichens*. 65-84. Kluwer Academic Publishers, Amsterdam.
- BROWN D.H., 1987 – The location of mineral elements in lichens; implication for metabolism. In: E. Peveling (ed.), *Progress and problems in Lichenology in the Eighties*, *Bibliotheca Lichenologica*, 25: 361-375.
- GARTY J., 2000 – Environment and elemental content of lichens. In: B. Markert and K. Friese (eds.) *Trace element – Their distribution and effects in the environment*. Elsevier, Amsterdam, pp. 245-276.
- GARTY J. AND AMMANN K., 1987 – The amounts of Ni, Cr, Zn, Pb, Cu, Fe, and Mn in some lichens growing in Switzerland. *Environmental Experimental Botany* 27: 127-138.
- GIORDANI P. and BRUNIALTI G., 2002 – Anatomical and histochemical differentiation in lobes of the lichen *Lobaria pulmonaria*. *Mycological Progress*, 1: 131-136.
- GRILL E., WINNACKER E.L., ZENK M.H., 1985 – Phytochelatins the principal heavy-metal complexing peptides of higher plants. *Science*, 230: 674-676.
- MINGANTI V., CAPELLI R., DRAVA G., DE PELLEGRINI R., BRUNIALTI G., GIORDANI P., MODENESI P., 2003 – Biomonitoring of trace metals by different species of lichens (*Parmelia*) in north-west Italy. *Journal of Atmospheric Chemistry*, in stampa.
- NIEBOER E. & RICHARDSON D.H.S., 1980 – The replacement of nondescript term 'heavy metals' by a biologically and chemically significant classification of metal ions. *Environmental Pollution*, 1: 3-26.
- PAUL A, HAUCK M., FRITZ E., 2003 – Effects of manganese on the element distribution and on the structure in thalli of the epiphytic lichens *Hypogymnia physodes* and *Lecanora conizeoides*. *Environmental and Experimental Botany*, in press.
- PAWLIK-SKOWRONSKA B., SANITÀ DI TOPPI L., FAVALI M.A., FOSSATI F., PIRSZEL J. and SKOWRONSKI T., 2002 – Lichens respond to heavy metals by phytochelatin synthesis. *New Phytologist*, 156: 95-102.

- PURVIS O.W., ELIX J.A., BROOMHEAD J.A. and JONES G.C., 1987 – The occurrence of copper-norstictic acid in lichens from cupriferous substrata. *Lichenologist*, 19:193-203.
- PURVIS O.W., ELIX J.A., GAUL K.L., 1990 – The occurrence of copper-psoromic acid in lichens from cupriferous substrata. *Lichenologist*, 22: 345-354.
- SARRET G., MANCEAU A., CUNY D., VAN HALUWIN C., DERUELLE S., HAZEMANN J. L. SOLDÓ Y., EYBERT-BERARD L. and MENTHONNEX J.J., 1998 – Mechanism of lichen resistance to metallic pollution. *Environmental Science and Technology*, 32: 3325-3330.