



UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI PALERMO

Facoltà di Farmacia

Dottorato di Ricerca in “Scienze Farmaceutiche”
Bando A.A. 2007-2008 (XXII CICLO) SSD: CHIM-08

ANALISI CHIMICO-TOSSICOLOGICA E CHEMIOMETRICA DI SEDIMENTI MARINO COSTIERI SICILIANI

Dottorando:

Dott. Luigi Tranchina

Docenti guida:

Chiar.mo Prof. Leopoldo Ceraulo

Chiar.mo Prof. Maria Brai

Coordinatore del Dottorato:

Chiar.mo Prof. Girolamo Cirrincione

Dipartimento Farmacochimico Tossicologico e Biologico

INDICE

INTRODUZIONE	1
CROMO (Cr)	5
Produzione ed utilizzo	5
Concentrazioni nell'ambiente	6
Lavoratori Esposti	6
Uptake e metabolismo.	7
Meccanismo di tossicità e cancerogenicità	7
Equilibri in ambiente marino	9
Concentrazione di cromo nei sedimenti	9
Il bioaccumulo del cromo	11
RAME (Cu)	12
Produzione ed Utilizzo	12
Concentrazioni nell'ambiente	13
Lavoratori Esposti	13
Uptake e metabolismo	14
Tossicità e cancerogenicità	14
Equilibri in ambiente marino	16
Concentrazione di rame nei sedimenti	17
Il bioaccumulo del rame	18
MERCURIO (Hg)	20
Rischio per la popolazione	20
Chimica del mercurio nei sedimenti	26
PIOMBO (Pb)	27
Rischio per la popolazione	27
Trattamento dell'avvelenamento	28
Fattori Molecolari: le proteine leganti piombo (PbBPs)	29
Tossicologia del piombo	31
Neuro-comportamentale	31
QI	31
Iperattività	32
Disturbi di apprendimento	33
Modifiche dell'EME	33
acido L-aminolevulinico deidratasi (ALAD) nel sangue	33

Porfirinuria	34
Cancro	34
Equilibri in ambiente marino	35
Concentrazione di piombo nei sedimenti	35
Il bioaccumulo del piombo	37
ZINCO (Zn)	38
Produzione ed utilizzo	38
Concentrazioni nell'ambiente	38
Funzioni fisiologiche	40
Funzioni neuropsicologiche	40
Tossicità	41
DESCRIZIONE DELLE AREE STUDIATE	43
MATERIALI E METODI	45
Metodologie di campionamento e di misura	45
Campionamento	46
Mineralizzazione dei campioni di sedimento per la determinazione di Cr, Cu, Hg, Pb, e Zn totali	50
Considerazioni sulla tipologia di campione da sottoporre a studio	53
Carota di sedimento	55
Datazione della carota prelevata nel Golfo di Palermo	57
Analisi dati e metodi statistici	58
I Fattori di arricchimento	58
Ratio-matching	59
Procedure di clustering	61
Analisi delle serie storiche	61
RISULTATI E DISCUSSIONE	64
Il Golfo di Palermo, il Golfo di Termini e l'Isola di Lampedusa (analisi spaziale)	64
Il golfo di Palermo	67
I Fattori di Arricchimento del Golfo di Palermo	73
Influenze della concentrazione di Cr, Cu, Hg, Pb e Zn sulla comunità bentonica del golfo di Palermo	79
Il Golfo di Termini	86
Carota di sedimento ed analisi temporale	92
CONCLUSIONI	112
APPENDICE	115

BIBLIOGRAFIA CITATA

119

RINGRAZIAMENTI

128

INTRODUZIONE

Lo scopo del progetto di ricerca vuole essere quello di ottenere una stima della qualità delle aree marino costiere oggetto dello studio mediante l'esecuzione di misure analitico-strumentali per determinare le concentrazioni di sostanze "persistenti", ovvero che non vanno incontro con il passare del tempo a trasformazioni chimiche che consentono l'allontanamento dal sito studiato, come i metalli pesanti. Infatti, la valutazione della qualità dell'ambiente in cui viviamo o con cui interagiamo è ritenuta essere di fondamentale importanza in termini di qualità della vita degli individui. Per far questo sono state studiate due aree della costa siciliana: il golfo di Palermo, e parte del golfo di Termini, ed i risultati ottenuti verranno confrontati con quelli di un'area marina protetta quale è l'isola di Lampedusa. In particolare saranno discussi i risultati delle misure di cinque elementi metallici (Cr, Cu, Hg, Pb, e Zn) misurati nella matrice sedimentaria per la valutazione dell'inquinamento da un punto di vista spaziale. Saranno anche discussi i risultati, ottenuti da misure degli stessi agenti inquinanti, su porzioni di una carota di sedimento prelevata nel Golfo di Palermo, al fine di valutare l'andamento dell'inquinamento da un punto di vista temporale.

Il termine inquinamento si riferisce ad un'alterazione di una caratteristica ambientale riconducibile, in particolare, all'attività antropica. Il termine è quanto mai generico e comprende molti tipi di inquinamento. In ambito scientifico si usa parlare di inquinamento quando l'alterazione ambientale compromette l'ecosistema, danneggiando una o più forme di vita. Il termine contaminazione viene riservato semplicemente alla presenza di un determinato agente nel sistema in esame, quando non vi sia evidenza di esiti degni di nota ^[1].

I contaminanti possono essere suddivisi in naturali ed artificiali; i primi, a loro volta, si possono classificare in spontanei (o di fondo) ed in mobilizzati (o indotti). Sono contaminanti "naturali spontanei" quelli che, senza l'intervento dell'uomo, giungono al mare attraverso le normali vie di trasporto, quali la via idrica ed atmosferica, attraverso il dilavamento del terreno e le eruzioni vulcaniche. Essi giungono al mare in quantità praticamente immutabili, in quanto rappresentano l'erosione naturale del suolo.

Gli inquinanti "naturali mobilizzati" sono della stessa natura dei precedenti, ma dipendono quantitativamente dalla quota mobilizzata dall'uomo con opere di estrazione mineraria, con costruzioni costiere e con processi di lavorazione industriale o agricola.

I contaminanti “artificiali” sono, invece, quelli che l'uomo è riuscito a creare ex novo con l'avvento della moderna tecnologia: i detersivi, i pesticidi e le materie plastiche ne sono alcuni esempi. Caratteristica di questo tipo di inquinanti è la loro quasi assoluta stabilità in un ecosistema naturale. Spesso queste sostanze, chiamate per l'appunto non biodegradabili, passano attraverso le catene alimentari, permangono nei cicli biogeochimici, ove non vengono decomposte, e si concentrano. A differenza delle sostanze biodegradabili, l'effetto della diluizione e della dispersione (caratteristiche dell'ambiente marino) di queste sostanze potenzialmente nocive, non toglie nulla alla tossicità che esse recano all'ambiente, sia direttamente, che per effetto dell'accumulo nel tempo. La dispersione non le rende fisiologiche rispetto all'ambiente, ma è un espediente momentaneo per spostare un po' più avanti nel tempo l'emergenza di condizioni patologiche negli ambienti antropizzati, allargando tra l'altro l'area di incidenza. La natura sistemica dell'ambiente esalta poi l'azione degli inquinanti tossici, al punto che gli effetti nocivi peggiori su piante, animali e sulla popolazione umana sono dovuti a relazioni di sinergismo delle varie sostanze inquinanti tra loro ed in rapporto con i fattori fisici e biologici ambientali.

I metalli pesanti possono essere considerati sia come contaminanti naturali spontanei, che come inquinanti mobilizzati. Essi, d'altra parte, possiedono anche le caratteristiche dei contaminanti artificiali in quanto, come questi ultimi, non vengono riconosciuti nei vari processi di autodepurazione naturale, seguendo la via delle sostanze non biodegradabili. I metalli pesanti rappresentano quindi, alla stregua di tutte le sostanze non degradabili, un grave problema di inquinamento ambientale e una seria minaccia per l'ambiente marino, poiché possono rimanere nell'acqua, praticamente immutati, per un periodo di tempo variabile tra le centinaia ed i milioni di anni. In tempi brevi i metalli possono subire diluizione o precipitare (se la loro combinazione con anioni, presenti nel mezzo, supera il prodotto di solubilità del sale che si forma) in ogni caso possono essere poi assunti dagli organismi marini, e attraverso la catena alimentare essere biomagnificati. Studi sull'assunzione da parte di *Mytilus edulis L.* di ^{65}Zn , ^{54}Mn , ^{58}Co , ^{59}Fe , hanno dimostrato, appunto, che l'accumulo di questi radionuclidi avviene attraverso il cibo e che l'assunzione diretta dall'acqua non è significativa ^[2]. La tossicità dei metalli pesanti, secondo alcuni Autori, risulterebbe essere in relazione con lo stato di ossidazione del metallo, con la sua elettronegatività e con la natura dei composti cui può dar luogo. Questo fenomeno si definisce, generalmente, “speciazione” e con esso si intende la distribuzione di un'entità chimica,

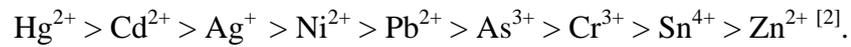
presente in un determinato campione, tra diverse forme o specie. Risulta utile distinguere la speciazione fisica del metallo, intesa come la sua distribuzione tra forme solubili, colloidali o sotto forma di particolato, e la speciazione chimica, intesa come la sua distribuzione tra varie distinte specie chimiche in soluzione, comprendendo sia la distinzione tra metallo libero e complessato, sia la distinzione tra i diversi stati di ossidazione. L'analisi di speciazione viene effettuata in quanto la concentrazione totale di un elemento in una data matrice (acqua, terreno, alimenti, etc.) non permette di trarre conclusioni significative sul destino dell'elemento in termini di mobilità, biodisponibilità e tossicità. Come sappiamo, infatti, i composti inorganici del mercurio sono molto meno tossici dei relativi composti organometallici ^[3].

I metalli, inoltre, possono essere più o meno tossici in base alla velocità con la quale vengono assorbiti dagli organismi; nell'ambiente marino, i principali fattori che influenzano la loro permeabilità attraverso le membrane sono, principalmente, la salinità, la temperatura ed il pH. In rapporto al variare dei fattori chimici e di concentrazione, precedentemente esposti, gli effetti dei metalli pesanti su organismi marini possono essere letali o subletali. A concentrazioni tali da non provocare la morte degli organismi in osservazione, si sono verificati ritardi nella maturazione delle gonadi, una minor percentuale di fertilizzazione e di sopravvivenza delle uova, ritardi nella crescita embrionale ed un minor numero di schiuse. Le larve possono presentare aspetti anormali e si è notata una certa inibizione dell'attacco delle forme sessili. Altri esperimenti hanno verificato influenze sull'attività respiratoria, sulle caratteristiche del sangue, sulla circolazione e sulla regolazione osmotica. Sembra, inoltre, che alte concentrazioni di metallo abbiano effetti di stress simili a quelli dovuti ad una temperatura o salinità sfavorevole, ed è dimostrato che i pesci esposti ad acque inquinate sono più facilmente aggredibili da infezioni rispetto a quelli di controllo, tenuti in acque non inquinate. La possibilità di riscontrare una concentrazione non letale di metalli pesanti in organismi eduli marini porta a considerare l'eventuale pericolo da essi rappresentato per l'uomo, qualora questi se ne cibi.

Dal punto di vista dell'inquinamento chimico, l'insidia maggiore per la salute pubblica è rappresentata dalla possibilità che la concentrazione di un certo tossico nell'acqua marina non raggiunga soglie tali da provocare morie, ma che si instauri uno stato di equilibrio tra ambiente inquinato ed organismo inquinato, tale da garantire la sopravvivenza per un tempo indefinito. La consapevolezza degli effetti dei metalli pesanti sull'uomo si è avuta soprattutto in seguito alla tragedia di Minamata, alla quale

ne sono seguite molte altre in varie parti del mondo, rendendo il fenomeno sempre più allarmante ^[4].

La scala di pericolosità per l'uomo dei metalli più comuni può essere così riassunta:



Gli effetti che sono stati osservati, in seguito all'esposizione ad essi, possono essere immediati e localizzati in un solo organo o apparato o generalizzati in tutto l'organismo. E' evidente che l'insidia sarà tanto più significativa, quanto più tardiva risulterà la comparsa dei sintomi da avvelenamento che, spesso, si manifestano anche a distanza di molti anni.

CROMO (Cr)

Il cromo ha le seguenti caratteristiche: peso atomico, 52, numero atomico 24, densità, 7.2; punto di fusione, 1857 ± 20 ° C e punto di ebollizione, 2672 ° C; forma cristallina cubica, colore grigio-acciaio, durezza elevata; stati di ossidazione 2, 3, 6. Lo ione bivalente del cromo è piuttosto instabile ed è rapidamente ossidato a Cr III.

I composti del cromo esavalente (Cr VI) (cromati) sono agenti ossidanti. Riduzione del Cr (VI) a Cr (III) assume un ruolo importante nella tossicità del Cr (VI). Il Cromo è presente nel materiale biologico, quasi esclusivamente, nella forma trivalente, le poche eccezioni riguardano la presenza di cromato derivante dall'esposizione a composti di Cr (VI). Per gli esseri umani è pericolosa l'esposizione diretta a cromo esavalente, mentre non è rischioso alimentarsi con piante o animali che sono stati esposti a Cr (VI), in quanto questa forma viene ridotta a Cr (III) da questi organismi. La forma trivalente Cr è di 500-1000 volte meno tossica della forma esavalente. A tutt'ora, non è stata riscontrata tossicità dei composti organici contenenti cromo.

Produzione ed utilizzo

In varie fonti non scientifiche si afferma che gli Ittiti avevano usato spade contenenti Cr quando entrarono in Egitto (1300-1200 aC), ed è, tuttavia, ben documentato che le spade utilizzate dalla Dinastia Qin (Cina) siano state placcate con Cr. In Europa, il cromo è stato isolato come CrO_3 da Louis-Nicholas Vauquelin nel 1797-1798. Il minerale crocoite (PbCrO_4) contenente cromo ("piombo rosso") è stato trovato in Siberia a metà 1700; la cromite, FeOCr_2O_3 , è l'unico minerale (non puro) con significative quantità di Cr. Questo minerale contiene, infatti, anche silice in diverse quantità e piccole quantità di altri composti. La più alta concentrazione di cromo, in forma di ossido, contenuta in questo minerale si aggira intorno al 55%. La forma trivalente del cromo è la più abbondante in natura.

La produzione mondiale di cromite nel 1976 è stata circa di 8.6 milioni di tonnellate, l'Unione Sovietica (circa 2.1 milioni di tonnellate), e la Repubblica del Sud Africa (Circa 2.4 milioni di tonnellate). A partire dal 1999, la produzione mondiale di cromite è salita a 12.8 milioni di tonnellate delle quali 5.6 milioni di tonnellate sono prodotte in Sud Africa (U.S. Geologia Service)^[5]. Dalla riduzione diretta del minerale si ottiene il ferrocromo (FeCr). Il cromo metallico è prodotto elettroliticamente dopo il trattamento chimico del ferrocromo o attraverso la riduzione di composti contenenti Cr.

Il sodio cromato e dicromato sono prodotti attraverso la cottura di minerali contenenti cromo con soda e calce, seguita dal trattamento chimico per la rimozione impurità. La maggior parte di altri composti del cromo sono prodotti da cromato o dicromato di sodio.

Settori come l'industria metallurgica (60%), cementiera (20%), e chimica (20%) sono i principali consumatori industriali di Cr negli Stati Uniti. Il ferrocromo ed il cromo metallico sono utilizzati nel settore delle leghe. Il Cr ed i suoi sali presentano una vasta gamma di applicazioni nel settore chimico, nell'industria grafica (vernici), rivestimenti anticorrosione, galvanica, leghe di acciaio, acciaio inossidabile, e una moltitudine di altri usi. La vasta gamma di impieghi del cromo ha causato l'esposizione a questo elemento a molti lavoratori.

Concentrazioni nell'ambiente

La concentrazione di cromo a livello della crosta terrestre è mediamente di circa 125 mg kg^{-1} , il suo utilizzo nei fertilizzanti può essere causa di un aumento di cromo nei suoli, nelle acque ed in alcuni alimenti.

La concentrazione di cromo nelle acque dolci è solitamente compresa tra 1 e $10 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$, mentre nelle acque marine è significativamente minore, con valori che variano tra 0.1 e $5 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$.

L'apporto di cromo assimilato con la dieta alimentare è stato stimato in circa 0.03 - 0.1 mg giornalieri con un valore consigliato di $0.05 \text{ mg}^{[6]}$ la maggior parte dei quali è contenuta in alimenti come carne e verdure. Gli alimenti meno ricchi in cromo sono invece il pesce bianco e la frutta.

Lavoratori Esposti

Esposizioni potenzialmente pericolose riguardano i lavoratori impegnati nel campo della produzione di bicromati o che utilizzano cromati per processi chimico-industriali nella creazione di leghe al cromo o nei processi di cromatura. Il cromo inalato, nel suo stato di ossidazione VI, dopo essersi depositato all'interno delle prime vie respiratorie, è parzialmente ridotto a Cr (III). Tuttavia, una parte di Cr (VI) può essere trasportata nelle mucose e da qui giungere alla faringe, per poi essere deglutito. Quindi, una inalazione di particelle di Cr (VI) si trasforma in ingestione delle stesse. Nei processi che comportano la saldatura ad arco manuale (es. nelle sezioni delle imbarcazioni) le concentrazioni di Cr in aria raggiungono i $140 \text{ } \mu\text{g m}^{-3}$ di cui il 50%

costituite da Cr (VI)^[7]. Valori superiori al milligrammo di Cr per metro cubo d'aria sono stati misurati in antiquati impianti per la produzione i cromati. Ma gli impianti di recente concezione riescono a far abbattere le emissioni portando i livelli medi di Cr a 0.1 mg m^{-3} .

Siccome la tossicità maggiore è rappresentata dal Cr (VI), la Occupational Safety and Health Organization (OSHA) aveva fissato un limite di $100 \text{ } \mu\text{g m}^{-3}$ per questa specie ma poiché recenti studi epidemiologici hanno mostrato che a tale dose si ha elevata significatività statistica di incidenza nel tumore al polmone^[8], la stessa OSHA ha deciso di abbassare tale soglia a $51 \text{ } \mu\text{g m}^{-3}$ e stanno considerando la possibilità di un ulteriore diminuzione della soglia a $1 \text{ } \mu\text{g m}^{-3}$.

Uptake e metabolismo.

Studi condotti alla fine degli anni novanta riportano che, non solo lo stato di ossidazione del Cr ingerito con la dieta determina la quantità di Cr assorbita, ma anche, lo stato di salute dell'individuo gioca un ruolo fondamentale, in quanto, può determinare uno squilibrio tra Cr (VI) e Cr (III)^[9]. Infatti, le cellule intestinali perfettamente funzionanti sarebbero in grado di ridurre fino al 100% del Cr (VI) introdotto con la dieta. Un cattivo funzionamento di tali cellule può causare un incremento di Cr (VI) assorbito.

Meccanismo di tossicità e cancerogenicità

A pH fisiologico, il Cr (VI) è simile al fosfato e al solfato in quanto ossianione bivalente^[10]. Così CrO_4^{2-} entra nelle cellule sfruttando il sistema di trasporto del solfato e del fosfato e si accumula in queste attraverso questo meccanismo di mimetismo molecolare^[11]. Anche la captazione del Cr (III) non è probabilmente trascurabile soprattutto se il Cr è complessato stabilmente con un ligando, questo è il caso del cromo picolinato^[12]. Tuttavia, se il Cr (III) è mantenuto in soluzione acquosa (ad esempio, CrCl_3), può formare specie polimeriche che possono alla fine essere troppo grandi per entrare nella cellula^[12]. Indipendentemente dal fatto che il Cr (III) entri o meno nella cellula, se è stabilmente complessato a un ligando, è generalmente non reattivo. Così, la più importante specie a livello tossicologico risulta essere la forma di Cr esavalente che entrata nella cellula è immediatamente soggetta a riduzione. La riduzione del Cr esavalente dipende dal pH e generalmente si verifica molto più velocemente a pH acido^[13]. Tale velocità dipende anche dalla concentrazione di agente riducente.

All'interno della cellula ci sono tre riducenti principali di Cr (VI): acido ascorbico, il glutatione, e la cisteina^[14-16]. Se la concentrazione degli agenti riducenti è molto alta rispetto alla concentrazione di Cr (VI), la riduzione a Cr (III) procederà rapidamente. Tuttavia, se il livello di agenti riducenti è basso rispetto alla quantità di Cr (VI), la riduzione può procedere attraverso la formazione di intermedi reattivi [Cr(V) e Cr(IV)]^[12]. L'effetto tossico principale del Cr esavalente nella cellula è dovuto proprio alla reattività di questi intermedi verso proteine e DNA^[15].

Infatti, complessi ternari di DNA, Cr (III), e questi agenti riducenti sono stati trovati, questi complessi costituiscono la maggior parte della Cr che è legata al DNA^[17,18]. Questi complessi ternari sono caratterizzati da attività mutagena, direttamente proporzionale alla dimensione (peso molecolare) dei complessi ternari^[19,15]. I composti di Cr esavalente sono tra gli unici a formare addotti con il DNA. Essi sono anche i soli tra composti metallici ad avere attività mutagena, ma questa attività può essere stata sottovalutata nelle colture tissutali a causa dell'assenza di acido ascorbico^[12]. L'acido ascorbico è il riduttore più attivo del cromo nelle cellule, e forma Cr trivalente, che può legarsi al DNA e indurre mutagenesi^[20].

Anche se ben documentati in lavoratori esposti ai cromati, gli esperimenti su animali non hanno consentito, chiaramente, di identificare i composti del Cr in grado di aumentare il rischio di cancro bronchiale. Hueper (1958)^[21] ha riportato soltanto un piccolo numero di tumori maligni nei ratti dopo la somministrazione intramuscolare ed intraperitoneale di minerali di cromo. Baetjer et al. (1959)^[22] non sono stati in grado di indurre tumori bronchiali nei topi e nei ratti dopo una esposizione, di 4 ore al giorno, 5 giorni a settimana fino alla morte, a 2 mg m^{-3} di particolato contenente cromati. Questi autori hanno anche riferito di alcuni casi di sarcoma linfatico, tale evento non è stato osservato da altri autori. Payne (1960)^[23] ha dimostrato che il calcio cromato era in grado di indurre sarcomi nei topi. Nettesheim et al. (1971)^[24] hanno riscontrato adenomi ed adenocarcinomi indotti nell'albero bronchiale di alcuni topi esposti, per 35 ore settimanali e per tutta la durata di vita, alla inalazione di un aerosol contenente cromato di calcio alla concentrazione di 13 mg m^{-3} .

Tale studio è l'unico in letteratura in cui un effetto cancerogeno è causato dalla inalazione di cromati. Uno studio recente ha preso in considerazione l'attività cancerogena dovuta all'esposizione a Cr (VI) contenuto in acqua potabile. Tali test sono stati condotti su cavie di sesso femminile che sono state anche esposte alle radiazioni UV solari^[25]. Le dosi (1-5 ppm) di potassio cromato utilizzato nella acqua potabile sono

state scelte in modo da essere paragonabili a quelle di nota esposizione umana. Né il solo cromato né i soli UV sono stati in grado di indurre insorgenza di tumori maligni. La combinazione dei due fattori ha invece notevolmente aumentato l'incidenza di malignità producendo carcinomi a cellule squamose. L'effetto del cromato sul cancro della pelle era correlata linearmente con la dose, ma la formazione di carcinomi maligni a cellule squamose ha sempre richiesto l'esposizione ai raggi UV solari^[25].

Equilibri in ambiente marino

In ambiente marino il Cr è presente in entrambe le forme Cr(III) e Cr(VI). In particolare, la chimica del Cr(VI) in ambiente marino è essenzialmente riconducibile a quella dell'anione cromato (CrO_4^{2-}). Infatti soltanto in condizioni di acidità elevata è possibile sostituire gli ossigeni del cromato con altri eteroatomi. Il Cr(III) ha, invece, una affinità più bassa verso l'ossigeno, ed è quindi in grado di formare svariati complessi con diversi ligandi.

Il comportamento chimico del cromo, sia nelle acque che nei sedimenti, è influenzato da una serie di reazioni e di processi, tra i più importanti si ricordano le reazioni redox, la precipitazione e la dissoluzione di sali di cromo, processi di adsorbimento e desorbimento, e le interazioni biologiche.

Tutti questi processi e reazioni tendono, nelle specifiche condizioni dell'ambiente considerato, al raggiungimento dello stato di equilibrio, determinandone le concentrazioni nelle matrici in esame (acque e sedimenti).

Concentrazione di cromo nei sedimenti

A causa del suo ampio utilizzo, gli input antropogenici, specialmente quelli derivanti da attività industriali, sono considerati come le maggiori fonti di inquinamento da cromo in ambiente marino.

Le concentrazioni di cromo, quindi, hanno variazioni più ampie in aree costiere rispetto a quelle di mare aperto. Tra le aree marino costiere, quelle delle nazioni industrializzate sono caratterizzate da concentrazioni più elevate rispetto a quelle delle nazioni in via di sviluppo. I sedimenti campionati in vicinanza di estuari mostrano livelli più elevati di quelli di mare aperto.

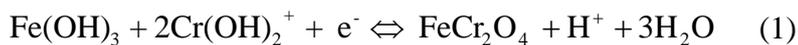
Dati di letteratura^[26] mostrano che sedimenti marini di aree incontaminate contengono fino a 20 ppm di cromo e questo valore è spesso utilizzato come valore di fondo naturale.

Le concentrazioni di cromo nei sedimenti dipendono non solo dalla quantità assoluta di tale elemento nell'ambiente, ma anche dalla natura del sedimento stesso.

Infatti, diversi composti quali primariamente la materia organica, e poi gli ossidi e gli idrossidi, i carbonati e le argille possono favorire processi di adsorbimento superficiale del cromo.

In particolare, gli ossidi e gli idrossidi di ferro e gli ossidi di manganese sembrano coinvolti maggiormente nei fenomeni di adsorbimento / desorbimento rispetto ai carbonati ed argille.

Sebbene i fenomeni appena descritti siano importanti, essi determinano solo piccole variazioni nelle concentrazioni di Cr nei sedimenti. Infatti, Poulton et al. (1988)^[27], stabilirono che circa 88% di cromo è presente in fase solida, 11% legato a frazione organica, 1% associato ad ossidi ed idrossidi. La formazione delle fase solida è favorita dalla seguente reazione:



Murray et al. (1983)^[28] conclusero che tale reazione può avvenire solo quando il cromo è già adsorbito sulla superficie dell'idrossido ferrico, mentre Nakayama et al. (1981c)^[29] conclusero che solo il Cr(III) non legato a composti organici può reagire secondo la (1).

Anche studi termodinamici rafforzano queste ultime affermazioni, infatti, alla condizioni di salinità, temperatura, e pH tipiche dell'ambiente marino, si nota che FeCr_2O_4 risulta essere il sale di cromo meno solubile seguito dal corrispondente sale di zinco, di cadmio, di magnesio e di rame.

La solubilità di tutti questi sali aumenta all'aumentare del potenziale redox dell'ambiente.

La solubilità di tutti i cromati considerati dallo studio termodinamico è risultata molto più elevata.

Considerando questi dati si può concludere che:

1 I cromati sono troppo solubili per essere in grado di alterare le concentrazioni nei sedimenti,

2 La solubilità dei Sali di Cr(III) sono influenzati dal potenziale redox,

3 La cromite(FeCr_2O_4) è il più stabile minerale di cromo(III),

4 La cromite è probabilmente il principale minerale che regola le concentrazioni di cromo nel sistema acqua-sedimento.

Il bioaccumulo del cromo

Le informazioni riguardanti processi di accumulo del cromo da parte di organismi marini non sono molte. Il bioaccumulo è il risultato di svariati processi fisiologici e chimici che provocano l'ingresso e l'accumulo di un agente tossico all'interno di tessuti o organi di un essere vivente.

Poiché i pesci utilizzano le branchie per il trasporto attivo di micro nutrienti proprio quest'organo è principalmente esposto all'inquinante disciolto in acqua ed è responsabile al processo di accumulo. Quindi tutti i processi che portano ad un aumento delle concentrazioni di cromo in "soluzione" favoriranno i processi di accumulo. A conferma di ciò gli studi condotti mostrano che i pesci che vivono in ambiente marino dove sono presenti alte concentrazioni di ossidi di ferro accumulano meno cromo rispetto a quelli che vivono in un ambiente dove elevate concentrazioni di ossidi di manganese spostano l'equilibrio Cr(III) Cr(VI) verso quest'ultima forma più solubile. Sebbene tutte e due le forme Cr(III) e Cr(VI) sono riscontrabili in ambiente marino, il Cr(III) è velocemente rimosso dalla soluzione in quanto viene adsorbito sulla superficie degli ossidi di Fe o perché viene complessato dalla materia organica, mentre il Cr(VI) resta in soluzione e quindi maggiormente disponibile per l'accumulo.

Studi effettuati sui balani (piccoli crostacei che vivono sulla superficie di conchiglie), mostrano che questi accumulano il Cr(VI) nei loro tessuti tanto che le concentrazioni misurate nei tessuti stessi sono di diversi ordini di grandezza più grandi rispetto alle concentrazioni di Cr(VI) disciolto in acqua. In oltre, una volta accumulato, il Cr(VI) non viene facilmente rilasciato (solo il 20% in 26 giorni)^[30]. Sebbene controversa letteratura esiste sul legame tra concentrazioni di cromo nei sedimenti e bioaccumulo, è universalmente riconosciuto che un cambiamento delle condizioni locali possano favorire processi di dissoluzione che portano ad aumenti delle quantità di cromo disciolto e quindi più prontamente biodisponibile.

Poiché i siti di accumulo di tale elemento nei prodotti ittici non fanno parte dei tessuti edibili dei pesci, tale elemento raramente costituisce un problema alimentare per la popolazione. Differenze significative possono essere invece riscontrate per i molluschi (es. i mitili) in cui la parte edibile (polpa privata delle valve) è costituita dai tessuti che solitamente accumulano il cromo.

RAME (Cu)

Il rame, in forma pura è un metallo rossastro con alta duttilità e malleabilità. Il suo peso atomico è di 63.54; numero atomico 29; e ha densità pari a 8.94 g cm^{-3} . Il punto di fusione è $1083 \text{ }^\circ\text{C}$ con un punto di ebollizione di $2595 \text{ }^\circ\text{C}$. Il rame ha due isotopi stabili, ^{63}Cu e ^{65}Cu , con abbondanze naturali rispettivamente di 69.2 e 30.8%^[31]. La solubilità in acqua del solfato rameico è di 143 g L^{-1} a $0 \text{ }^\circ\text{C}$, mentre il rameoso è praticamente insolubile.

Cu (II) è il più abbondante stato di ossidazione in ambienti idrofili e ossidanti, e lo ione è stabile nella maggior parte degli ambienti. Cu (III) è molto instabile e di trascurabile significatività biologica^[32]

Produzione ed Utilizzo

Le maggiori riserve di rame si trovano in Cile, seguito da Stati Uniti, Perù, Zambia e Repubblica Democratica del Congo. I minerali di rame sfruttati a livello mondiale sono per circa il 90% dei solfuri, 9% ossidi, e <1% minerali di rame metallico. I principali minerali contenenti solfuro sono la calcocite (Cu_2S) e calcopirite (CuFeS_2 , minerale di rame giallo), mentre cuprite è il minerale più importante nel quale il rame è presente sotto forma di ossido (Cu_2O , minerale di rame rosso). La Malachite ($\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$, minerale di rame verde) e l'azzurrite ($\text{Cu}_3(\text{OH})_2(\text{CO}_3)_2$, minerale di rame blu) sono altri minerali importanti. Anche i fosfati grezzi, utilizzati per la produzione di fertilizzanti al fosfato possono contenere quantità significanti di rame. Sia i minerali contenenti solfuri di rame che quelli contenenti ossidi necessitano di importanti processi di purificazione e concentrazione. La produzione secondaria di rame, cioè basata sul riciclo del rame, è in costante aumento, e circa il 38% del consumo di rame del mondo occidentale si basa sul riciclaggio^[32].

L'uso principale del rame è dovuto al suo impiego nella produzione di fili e cavi per trasmissione di energia elettrica. Ha svariate applicazioni, nel settore elettronico, nelle tubature, nei materiali di rivestimento per edifici. Composti del rame sono utilizzati come conservanti del legno, come fungicidi, come pigmenti e come agenti antivegetativi nelle vernici, come additivi alimentari per il bestiame, e additivi per concimi. Il rame è di interesse fondamentale nella costituzione di molte leghe, tra le più conosciute vi sono l'ottone e il bronzo. Leghe al rame-nichel sono usate come materiale

di conio^[32]. Le leghe contenenti rame trovano campo d'applicazione sanitaria come nella produzione di ponti e corone dentali^[33].

Concentrazioni nell'ambiente

In acqua di mare, gran parte dei rapporti hanno indicato concentrazioni medie con valori $< 1 \text{ mg L}^{-1}$ ^[34-36]. Livelli molto più alti possono però riscontrarsi nelle regioni costiere e degli estuari^[37-39]. In generale, i più elevati livelli medi ($1-10 \text{ mg L}^{-1}$) sono stati segnalati in acque di fiumi e di laghi^[40-45]. L'acidità l'acqua può essere correlato ai livelli misurati^[46,47]. I livelli di rame in aria dipendono dalla vicinanza alle principali fonti di rilascio di rame nell'ambiente. Le concentrazioni medie in aria sono di solito ben sotto di $1 \text{ } \mu\text{g m}^{-3}$, ma nelle zone urbane si misurano generalmente valori più elevati^[31,48-51]. Al Polo Sud la concentrazione media di rame in aria era di 0.036 ng m^{-3} ^[52]. Le concentrazioni medie di rame in suoli superficiali incontaminata variano da 6 a 80 ppm ^[53]. I fanghi da acque reflue possono contenere quantità significanti di rame^[31] ed alterare, quindi le condizioni ambientali.

Lavoratori Esposti

Sorprendentemente, gli studi scientifici, sui livelli di esposizione in ambienti di lavoro degli impianti di produzione di rame o impianti che utilizzano rame nella loro produzione, sono pochi. E Ancora meno sono gli studi concentrati sugli effetti delle particelle contenenti rame anche in base alle dimensioni. Quest'ultimo aspetto è di particolare importanza in relazione all'esposizione di rame, poiché l'assorbimento gastrointestinale è ben regolato. Quindi la frazione respirabile può, pertanto, considerarsi la causa primari di esposizione al rame nei contesti professionali. I lavoratori nelle fonderie di rame sono stati esposti a $164 \text{ } \mu\text{g m}^{-3}$ di Cu, in media presenti, nella frazione totale di aerosol^[54] e questi livelli medi, nella zona della fornace, salgono a $390 \text{ } \mu\text{g m}^{-3}$. I livelli di esposizione di lavoratori che producono componenti per generatori a turbina variava da 10 a $683 \text{ } \mu\text{g Cu m}^{-3}$ (NIOSH, 1981)^[55]. Negli impianti di produzione di rame basati sulla produzione di nichel, le concentrazioni sono ancora più alte e raggiungono i $960 \text{ } \mu\text{g m}^{-3}$ di Cu presente nella frazione di aerosol inalabile^[56].

Uptake e metabolismo

L'assunzione giornaliera di rame negli adulti derivante dal cibo varia generalmente da circa 1 a 2.5 mg, corrispondenti a 15-45 $\mu\text{g kg}^{-1}$ di peso corporeo^[57]. Fegato e reni contengono le più alte quantità di rame. Pesce, frutta, cereali, noci, e verdure verdi sono buone fonti di rame, mentre la carne, così come i prodotti lattiero-caseari tra cui latte contengono bassi livelli di rame^[31,47,58]. WHO (1996)^[57] ha suggerito un fabbisogno giornaliero di 1.2 mg di Cu al giorno per le donne e 1.3 mg di Cu al giorno per gli uomini. Sono state recentemente proposte diete alimentari contenenti circa 0.9 mg di Cu pro die, che possono raggiungere in gravidanza 1.0 mg e in allattamento 1.3 mg pro die^[59]. Le differenze sostanziali nella quantità da assumere potrebbe riflettere la difficoltà nel determinare l'ottimale apporto giornaliero. Il fabbisogno giornaliero nei bambini e neonati dipende dall'età. Una discreta quantità di rame può essere anche integrata tramite la normale idratazione.

Il rame è un elemento in tracce essenziale, ma diventa tossico ad elevate concentrazioni, e quindi, necessario controllarne le quantità assunte. Efficaci meccanismi omeostatici ne regolano l'assorbimento, la distribuzione, lo stoccaggio e l'escrezione. Sebbene le molecole complessanti il rame nel sangue siano state da tempo riconosciute, restano sconosciuti gran parte dei meccanismi cellulari ai quali esso partecipa. Negli ultimi dieci anni numerosi nuovi trasportatori di rame a livello cellulare sono stati identificati. Il primo dei trasportatori è stato la pompa di esportazione del rame ATP7A^[60] la cui deficienza è tipica nella sindrome di Menkes. Subito dopo è stato scoperto l'omologo trasportatore ATP7B, la cui insufficienza è tipica nella malattia di Wilson^[61]. Questi studi hanno portato alla identificazione di diversi nuovi trasportatori specifici per il rame (citosolici e di membrana) atti a garantirne il trasporto nei compartimenti e agli enzimi lo richiedono^[62,63].

Tossicità e cancerogenicità

Sintomi da avvelenamento acuto di rame sono i disturbi gastrointestinali con vomito, le ustioni epigastriche e la diarrea che possono verificarsi dopo l'ingestione accidentale di cibi o bevande contaminati da rame rilasciato dai contenitori^[64]. I pazienti ricoverati per avvelenamento da solfato di rame mostrano l'immediata insorgenza di disturbi gastrointestinali, suggerendo che questi sintomi sono i primi a manifestarsi in concomitanza con la sensazione di gusto metallico^[65]. Studi su popolazione adulta hanno mostrato che concentrazioni di circa 4 mg Cu L⁻¹ (es. CuSO₄) in acqua potabile possano provocare frequentemente nausea^[66-68]. L'incidenza del vomito aumenta a 6 mg L⁻¹ di Cu in acqua potabile^[68]. Mentre la stessa quantità di rame in una aranciata causa una minore segnalazione di nausea e vomito^[68]. Le donne segnalano più frequentemente i sintomi gastrointestinali rispetto agli uomini^[69]. Bere 200 ml di acqua contenente 10 mg L⁻¹ di rame (come CuSO₄) causa un aumento dell'escrezione urinaria di saccarosio^[70]. I meccanismi biologici causanti i sintomi gastrici non sono stati completamente chiariti, ma sembra essere di primaria importanza l'alterata permeabilità delle giunzioni strette delle cellule intestinali^[71]. Sebbene l'esposizione industriale al rame è molto diffusa, gli studi epidemiologici di popolazioni esposte sono ancora pochi. Anche perché, molte delle esposizioni professionali, sono costituite da miscele di rame e altri composti, che rendono difficile l'attribuzione di un particolare effetto al solo rame^[47]. Alcuni studi suggeriscono che l'esposizione del rame può causare irritazione delle vie respiratorie. L'esposizione ad una miscela di sali di rame, a lungo termine, causa modificazioni a livello delle mucose delle prime vie respiratorie. Uno studio di Suciú et al. (1981)^[72] riporta, in lavoratori esposti al rame, dispnea, dolore toracico, enfisema polmonare ma alcune debolezze metodologiche limitano gravemente l'utilità di tali informazioni.

Le relazioni tra i danni ai polmoni dopo l'esposizione cronica alla polvere di rame o ai fumi nell'industria sono negative^[73]. Mentre Pimentel e Marques (1969)^[74], e Villar (1974)^[75] riscontrano correlazioni tra i danni ai polmoni nei soggetti che hanno inalato solfato di rame contenuto nella "poltiglia bordolese" durante l'irrorazione dei vigneti. Macchie macroscopiche di colore blu verdastro sono state osservate sulla superficie polmonare. I cambiamenti istologici nodulari osservati somigliano a quelli della silicosi. Vista l'elevata diffusione del rame in lega nelle monete e lo scarso numero di dermatiti da contatto riscontrato, si può dedurre che il rame può essere considerato uno

scarso sensibilizzante^[76]. La colorazione verde della pelle e il prurito sono invece stati riportati nei lavoratori che producono componenti per generatori a turbina^[55].

Errori nella sintesi del DNA^[77], ridotta sintesi del DNA^[78,79], e una maggiore presenza di rotture del DNA^[80,81] sono stati osservati in vitro dopo la somministrazione di diversi sali di rame. Questo è in contrasto con i risultati negativi ottenuti da test di retromutazione in Salmonella o in Saccaromiceti^[82-83]. Numerosi studi in vivo sugli animali hanno segnalato una aumentata incidenza di micronuclei e aberrazioni cromosomiche^[84,85]. Un aumento di mutazioni è stata osservata in loci di cellule epatiche nei pazienti con morbo di Wilson e ci sono prove che suggeriscono che gli effetti mutageni possono essere correlati ad un danno causato da stress ossidativo^[86]. Un problema generale negli studi dei “tumori professionali” di popolazione esposta al rame è che i soggetti sono spesso esposti anche ad altri fattori di rischio, come ad esempio l’esposizione all'arsenico durante la fusione del rame. Nel complesso, nessuna prova convincente è stata presentata finora che il rame sia cancerogeno per l'uomo^[47]. Inoltre, studi su animali non hanno dimostrato la cancerogenicità del rame, anche se tali studi sono a tutt'ora non numerosi, e molti di loro hanno avuto un follow-up troppo breve per dirimere questo dubbio.

Equilibri in ambiente marino

L’impatto antropico è un delle cause maggiori nel determinare la contaminazione da rame in ambiente marino. La conoscenza di ciò che accade al rame non appena è immesso nell’ambiente marino è di fondamentale importanza per la predizione del suo comportamento e ruolo nel sistema ecologico considerato. Il rame non appena immesso nell’ambiente marino può rimanere disciolto in soluzione, venire adsorbito sulla superficie del particolato disperso nelle acque marine, o precipitare in forma solida contribuendo alla formazione dei sedimenti. Tutti questi aspetti influenzano il comportamento chimico del rame nell’ambiente marino.

Il sedimento marino funge anche nel caso del rame da reservoir, un cambiamento delle condizioni chimico fisiche delle acque interstiziali o in contatto con la superficie del sedimento possono causare un rilascio del rame dal sedimento alla colonna d’acqua. Poiché il sedimento gioca un ruolo fondamentale nel determinare il destino del rame in ambiente marino, si procederà nella seguente sessione ad una disamina sulla distribuzione, sui processi di adsorbimento e di precipitazione del rame nei sedimenti.

Concentrazione di rame nei sedimenti

Cu è uno tra i più studiati elementi metallici nelle matrici ambientali. La concentrazione di Cu nei sedimenti varia ampiamente da un minimo di 0.3^[87] ad un massimo di 12000 ppm^[88]. Questa ampia variazione è giustificata l'ipotesi che le attività antropiche causino una contaminazione dei sedimenti marini. In linea generale, i sedimenti marino costieri mostrano concentrazioni maggiori di rame rispetto a quelli di mare aperto, e quelli prelevati da aree industrializzate hanno la stessa tendenza se paragonati a quelli di aree incontaminate o in via di sviluppo. I sedimenti marini prelevati da aree incontaminate mostrano valori di concentrazione di rame minori di 10 ppm (peso sedimento secco)^[26].

Differentemente da quanto si riporterà nel prosieguo per il mercurio che, in quanto volatile, può abbandonare l'ambiente marino a scapito dell'atmosfera, il rame, una volta immesso nell'ambiente marino, ivi permane. Le concentrazioni di Cu nei sedimenti sono, quindi, destinate ad aumentare nel corso degli anni. Questo dato dovrebbe essere preso seriamente in considerazione per ovviare a problematiche di inquinamento da rame dell'ambiente marino.

Il rame esiste in ambiente marino sottoforma di ione positivo libero o sotto forma di complesso, in entrambi i casi esso può essere adsorbito sulla superficie di particelle cariche negativamente. La letteratura presente che studia il ruolo della calcite nell'adsorbimento del rame è spesso contraddittoria. Alcuni lavori mostrano che l'ammontare di Cu legato alla calcite (frazione carbonatica) è elevato, mentre altri studi non mostrano tali interazioni. Per esempio Heydemann (1959)^[89], mostrò che l'adsorbimento del Cu sulla superficie della calcite era complesso e regolato da reazioni chimiche più che da semplici fenomeni elettrostatici. A supporto delle conclusioni di Heydemann^[89], Frankling and Morse (1982)^[90] dimostrarono che le concentrazioni di rame sulla superficie della calcite erano maggiori rispetto a quelle consentite dal semplice processo di adsorbimento elettrostatico. D'altro canto, Shankar et al., (1987)^[91], mostrarono, che nei sedimenti prelevati nel Mar Arabico, vi erano correlazioni negative tra il contenuto di carbonati e le concentrazioni di Cu, concludendo che i carbonati non sono coinvolti nel controllo delle concentrazioni di rame nei sedimenti.

Anche la materia organica può essere coinvolta nell'adsorbimento del Cu, ma anche in questo caso voci bibliografiche contrastanti possono essere citate. Carruesco e Lapaquellerie (1985)^[92] concludono che nessuna relazione è riscontrabile tra quantità di

materia organica e concentrazioni di Cu, mentre Hirata (1985)^[93] arriva alla conclusione opposta, nei sedimenti da lui studiati circa il 44% del rame totale era legato alla componente organica presente nei sedimenti. Si può concludere che sia i carbonati che la componente organica hanno un ruolo nei processi di adsorbimento del rame, ma che questi non siano principalmente responsabili nel regolarne il comportamento nei sedimenti marini.

Gli ossidi e gli idrossidi di ferro hanno, invece, un ruolo importante ed univocamente riconosciuto nei processi che portano alla precipitazione di Cu. Un modello a tre stadi che porta alla rimozione del rame dalla soluzione è ipotizzabile.

Il primo stadio è costituito da un rapido adsorbimento del Cu sulla superficie delle particelle degli ossidi/idrossidi di ferro. Nel secondo stadio il rame diffonderebbe lentamente all'interno dello strato superficiale idratato della particella di ossido/idrossido di ferro. Nel terzo stadio il rame reagisce chimicamente con l'ossido/idrossido di ferro per formare un sale ferrico (CuFe_2O_4)^[26].

Il rame può avere in ambiente marino, a seconda del potenziale redox dell'ambiente circostante, due numeri di ossidazione Cu(I) in ambienti riducenti, e Cu(II) in ambienti ossidanti. Cu(II) forma generalmente precipita formando CuFe_2O_4 (che risulta essere il sale termodinamicamente meno solubile in ambiente marino) mentre in sedimenti con bassi potenziali redox il Cu(I) precipita sotto forma di Cu_2S . Le variazioni delle condizioni redox possono far variare le quantità di Cu(I) e Cu(II) presenti con esiti sulla stabilità dei minerali di rame. In particolare una trasformazione da CuFe_2O_4 a Cu_2S è attesa quando si passa da potenziali redox alti a quelli bassi e viceversa. La trasformazione da Cu_2S a CuFe_2O_4 solitamente comporta una liberazione di Cu dal sedimento alla colonna d'acqua in quanto la solubilità del solfuro rameoso è molto minore rispetto a quella del sale ferrico.

Il bioaccumulo del rame

Il rame, sia quello in soluzione che quello nei sedimenti, può essere accumulato da differenti organismi marini. Una correlazione diretta correlazione tra le quantità di rame in soluzione e nei sedimenti ed il bioaccumulo di questo nei tessuti delle branchie è stata verificata. Ad esempio Wright e Zamuda (1987)^[94] hanno riscontrato elevate correlazioni tra le quantità di Cu nei sedimenti e quelle misurate nei tessuti di ostriche e molluschi prelevati negli stessi siti. Pochi studi sono stati fatti allo scopo di evidenziare i processi di trasferimento lungo la catena alimentare, anche se vi è un consenso generale nello stabilire che le quantità di rame misurate negli organismi siano

indipendenti sia dalla posizione lungo la catena trofica, sia dalla taglia dell'organismo considerato^[95].

Alcuni lavori dimostrano che un aumento della salinità delle acque possa far diminuire il bioaccumulo di Cu, questo fenomeno è stato spiegato sulla base degli effetti che la salinità ha sulla speciazione dei metalli, e nel caso particolare, sulla biodisponibilità del rame disciolto Zamuda et al., (1985)^[96].

MERCURIO (Hg)

La tossicità del mercurio è nota sin dall'antichità: i Romani erano, infatti, a conoscenza dei sintomi a carico del sistema nervoso dovuti all'esposizione a questo elemento. Nell'età moderna, la tossicità del mercurio ed i suoi effetti nocivi sulla salute si fecero palesi in particolare nell'Inghilterra dell'Ottocento, quando disordini mentali si diffusero tra i produttori di cappelli, che utilizzavano grandi quantità dell'elemento per lavorare il feltro. Nella storia recente si ricordano i disastri ambientali nella baia di Minamata ^[4] nel 1950, in Iraq nel 1956 e negli scorsi anni nell'area di Priolo-Augusta-Melilli. Tracce di mercurio sono state trovate nelle aree marine adiacenti ai grossi impianti petrolchimici. La contaminazione è dovuta, principalmente, alle acque di scarico derivanti dalle vecchie celle a mercurio utilizzate nel processo cloro-soda ^[97].

Rischio per la popolazione.

Studi rigorosi sulla tossicità dell'elemento, in ogni caso, presero il via solo all'inizio del Novecento. Da ricordare il testo *I pericoli dei vapori di mercurio e dell'amalgama* (titolo originale *Die Gefährlichkeit des Quecksilberdampfes*, 1926) del chimico tedesco Alfred Stock che, leggenda racconta, poté studiare gli effetti acuti dell'esposizione al mercurio in seguito ad un accidentale rovesciamento nel suo studio di un flacone contenente copiose quantità dell'elemento. È più volte stato ipotizzato che alcuni sali di mercurio, in particolare il *Thimerosal* (composto da metilmercurio nella misura del 50%), utilizzati nella formulazione dei vaccini come antimicrobici, possano avere un ruolo importante nell'insorgenza dei disturbi autistici. Il metilmercurio, infatti, renderebbe l'organismo incapace di provvedere alla disintossicazione dei metalli pesanti, che si accumulerebbero così nell'organismo con grave effetto neurotossico; inoltre anche l'attività di alcuni enzimi verrebbe seriamente compromessa e si originerebbero così gravi scompensi metabolici ^[98, 99].

Il mercurio forma sali nei suoi più comuni stati di ossidazione, +1 e +2, dando luogo rispettivamente a composti mercuriosi (bromuro, cloruro, ioduro, nitrato, solfato) e mercurici (cianuro, cloruro, fluoruro, ioduro, nitrato, solfuro, acetato, ossido, fulminato) oltre ad esistere nella sua forma elementare, Hg^0 , caratterizzata da spiccata volatilità ^[100].

Tossicità a livello polmonare si verifica attraverso l'assorbimento del mercurio elementare che, proprio a causa della sua volatilità, avviene esclusivamente per

inalazione (mentre la sua eliminazione compete processi di esalazione). I vapori in questione passano facilmente la membrana alveolare e possono indurre bronchiti corrosive e polmoniti interstiziali. La loro lipofilia ne caratterizza, tra l'altro, l'elevata affinità per il sistema nervoso centrale (SNC) e per gli eritrociti. Nell'organismo il mercurio elementare può esser ossidato alla specie bivalente, Hg^{2+} , attraverso una reazione verosimilmente mediata dalle catalasi [99].

In caso di ingestione il Hg inorganico e organico possono, inoltre, esser assorbiti dal tratto gastrointestinale (rispettivamente per il 7% e il 90%) laddove sono associati ad eventi corrosivi con comparsa di ulcere e necrosi cellulare. Ma mentre il Hg inorganico tende ad accumularsi nei reni, sede deputata alla eliminazione di sostanze idrosolubili, quello organico risulta più affine per i distretti lipofili.

Tutte le specie del mercurio attraversano la placenta, anche se l'assorbimento fetale della forma elementare risulta essere di circa 10-40 volte superiore all'assorbimento di quello inorganico e la concentrazione di alchilmercurio nel feto risulta essere il doppio di quella presente nei tessuti materni.

A livello cellulare tutti i composti del Hg reagiscono con i gruppi sulfidrilici, -SH, di diverse proteine e sistemi enzimatici, inclusi quelli microsomiali e mitocondriali, inducendo così danno aspecifico e morte.

Di rilevante interesse sono anche gli effetti sul sistema immunitario. In generale tutti i metalli pesanti alterano sia la risposta cellulo-mediata che quella umorale. Avendo elevata affinità per i gruppi sulfidrilici, essi interferiscono con i tioli cellulari che regolano l'attivazione, la proliferazione e la differenziazione linfocitaria. Clinicamente sono accertati effetti di immunosoppressione e immunostimolazione, rispettivamente ad alte e basse dosi.

Hg elementare e la forma organica raggiungono facilmente il sistema nervoso centrale poiché oltrepassano la barriera ematoencefalica, BEE. A livello del SNC il mercurio induce degenerazione localizzata principalmente a carico di neuroni corticali cerebrali e dei neuroni del ganglio della radice dorsale, causando neuropatia sensoriale. A livello cellulare l'interazione con i gruppi funzionali sulfidrilici proteici determina il blocco di diverse funzioni enzimatiche che sfocia nella inibizione della respirazione cellulare (e quindi della produzione di ATP) e inibizione della sintesi proteica. Questi effetti si verificano contestualmente ad un aumento dei livelli di calcio intracellulare con attivazione di processi degenerativi e alterazione della normale funzionalità della

cellula nervosa. Il Hg esercita effetti neurotossici anche a livello fetale, dove si osserva una disorganizzazione della stratificazione neuronale a livello della corteccia dovuta ad un'anormale migrazione delle cellule neuronali durante lo sviluppo del SNC ^[99]. Quest'effetto è riconducibile alla capacità del metilmercurio di interagire con i microtubuli delle cellule neuronali.

L'esposizione cronica è comunque sempre seguita da compromissione centrale e ipereccitabilità, con conseguenti modificazioni del comportamento e della personalità, perdita di memoria, delirio, allucinazioni. Composti mercuriosi presentano tossicità inferiore rispetto ai mercurici, probabilmente a causa della loro minore solubilità.

Degni di interesse sono anche gli effetti a livello renale: i metalli pesanti a basse dosi provocano poliuria, aminoaciduria, glicosuria mentre a dosi più elevate si riscontra anuria, necrosi del tessuto renale, blocco renale fino a coma e morte. La forma inorganica del mercurio è quella maggiormente nefrotossica, a causa delle sue caratteristiche tossicocinetiche. Essendo più idrosolubile, la sua eliminazione compete l'emuntorio renale, laddove avviene anche l'interazione con il tubulo prossimale che rappresenta il bersaglio dell'azione tossica. Il mercurio inorganico viene captato da parte dell'epitelio tubulare, attraverso un sistema di co-trasporto insieme ad un ligando endogeno come il glutatione (GSH) o l'amminoacido cisteina. La tossicità acuta è caratterizzata da necrosi del tubulo prossimale e conseguente blocco renale. A questo proposito, l'escrezione renale di γ -glutamyl transpeptidasi (GGT), lattato deidrogenasi (LDH) e aspartato aminotransferasi (AST), costituisce un evento indicatore precoce di tossicità. L'interazione con i gruppi -SH inoltre comporta, a livello cellulare, alterazioni mitocondriali e stress ossidativo, unitamente a danno della membrana plasmatica con conseguente necrosi e apoptosi. L'esposizione cronica comporta la comparsa di nefriti glomerulari su base immunitaria, secondari alla produzione di anticorpi rivolti contro la membrana basale glomerulare. Il quadro clinico da nefrotossicità è caratterizzato da accumulo nell'epitelio tubulare prossimale e da necrosi di questo, seguita da oligonuria, anuria e uremia. In sede renale, i composti mercurici sono gli unici a indurre, la sintesi di metallotioneine, superfamiglia di proteine citoplasmatiche ricche in residui cisteinici, deputate alla chelazione di metalli onde prevenirne l'interazione con le strutture cellulari ^[99]. Un'idea della correlazione tra gli effetti tossici indotti dal mercurio e la concentrazione presente nelle urine è riportata nella figura 1.

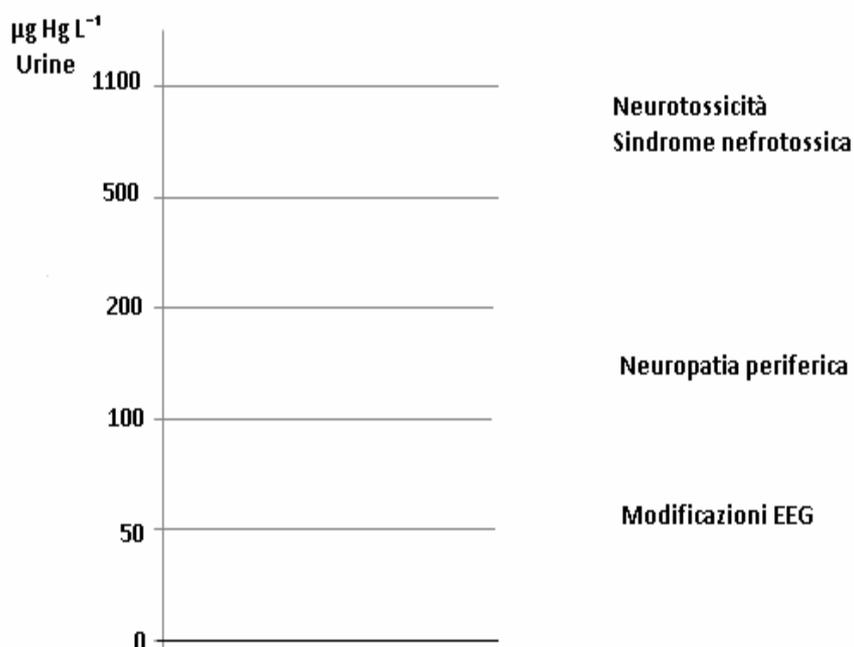


Figura 1: correlazione tra il livello di mercurio nelle urine e gli effetti tossici esercitati. (Galli Corsini Marinovich, *Tossicologia*, Piccin. Modificata)

Questa correlazione esplicita esclusivamente gli effetti riconducibili ad un'esposizione di tipo acuto proprio perché, in funzione della sua elevata lipofilia, il metallo viene sequestrato nei distretti ad esso più affini e conseguentemente si osserva una blanda eliminazione renale. L'esposizione di tipo cronico può, invece, essere monitorata mediante esame tricologico.

Il mercurio è uno degli elementi più tossici e la sua tossicità verso l'organismo umano è stata ben caratterizzata ^[99]. L'importanza dell'inquinamento da mercurio nell'ambiente marino ebbe risalto nel 1950 col famoso caso di Minamata in Giappone, laddove molte persone morirono e altre si ammalarono gravemente dopo aver consumato pesci e crostacei contenenti concentrazioni relativamente alte di una specie organica del metallo ^[4, 99, 101]. È stato appurato che l'assunzione di alimenti ittici contribuisce sensibilmente alla quota di mercurio totale nell'organismo. A causa della sua tossicità verso gli organismi marini e le conseguenti ripercussioni sulla salute umana, molti paesi hanno stabilito dei limiti alla quota di Hg ammissibile nei cibi (ADI, Admissible Daily Intake). Il comportamento ambientale del mercurio è caratteristico e differisce dagli altri elementi tossici; probabilmente esso è il più ampiamente distribuito tra tutti i metalli pesanti, verosimilmente perché è l'unico che, alle temperature ambientali, può esistere sia in forma liquida che in forma gassosa. A

causa della facile interconversione tra le differenti forme fisiche, il mercurio ricicla facilmente e continuamente in natura. Sia l'uomo che la natura contribuiscono alla contaminazione ambientale, sebbene le fonti antropogeniche siano più significative rispetto a quelle naturali. L'uomo ha usato l'ossido mercurico HgO e il solfuro mercurico HgS, come pigmento o come "cosmetico" sin dalla preistoria^[102]. A causa di questo largo impiego, appare chiaro come la fonte antropogenica sia di gran lunga responsabile della contaminazione. Nell'ambiente marino il mercurio esiste in molte forme: a causa della sua elevata affinità con gli alogeni, può formare dei complessi soprattutto col cloro; esso è, inoltre, suscettibile di reazioni di metilazione, formando così addotti organici. Sia la forma organica che quella inorganica sono interconvertibili tra loro, mediante l'attività di batteri e microorganismi. La reazione di complessazione cui incorrono i metalli, mercurio compreso, è nota essere alla base di fenomeni di biotossicità da accumulo.

La biomagnificazione del mercurio è stata, altresì, ben caratterizzata: esso infatti ricircola continuamente tra l'ambiente marino e l'atmosfera, dando luogo ad un ciclo attraverso un'intrecciata trama di interazioni (fisiche, chimiche e biologiche), costituenti un equilibrio tra i diversi compartimenti implicati. Appare chiaro come ogni perturbazione dell'equilibrio, si rifletterà sugli altri fattori costituenti l'equilibrio stesso. In questo ciclo gli organismi marini decompositori giocano un ruolo centrale e tracciano un itinerario attivo tra i componenti biotici (essi stessi) e quelli abiotici (acqua di mare e sedimenti); la funzione primaria di questi organismi è quella di decomporre la matrice organica, inducendo il rilascio del mercurio fissato all'acqua o ai sedimenti. Questi ultimi, nella fattispecie, giocano un ruolo centrale, poiché costituiscono il principale deposito di mercurio e sono implicati in un equilibrio dinamico con l'elemento nelle acque marine, mediante processi di adsorbimento e desorbimento. Ovviamente, affinché sia biodisponibile, il mercurio dovrà essere in forma libera.

I componenti di questo sistema sono, quindi, fattori critici ai fini del bioaccumulo e della tossicità del mercurio verso la flora e la fauna marina: ogni cambiamento nelle loro distribuzioni si tradurrà in una variazione della concentrazione del metallo negli organismi marini e nei sedimenti. Inoltre le acque marine costituiscono un vettore interagente con l'ambiente terrestre, che rappresenta il principale destinatario del metallo, attraverso le precipitazioni atmosferiche. Non è errato considerare queste

acque come il crocevia attraverso cui si realizza la contaminazione e la decontaminazione del mercurio dall'ambiente marino.

Il fenomeno della biomagnificazione avviene attraverso i vari livelli trofici: il metallo viene assorbito direttamente dall'acqua di mare da parte dei microorganismi, a partire dal plancton. Il fitoplancton, infatti, rappresenta uno dei depositi primari di mercurio e, nel contempo, la maggior fonte di metallo per gli zooplancton. Questi organismi, la cui dieta principale è rappresentata dal plancton, costituiscono infatti il secondo livello trofico nella catena alimentare marina. Alla luce di questi fenomeni, appare evidente che i mammiferi marini contengono la più consistente aliquota di mercurio tra gli organismi acquatici ^[103].

Il comportamento del mercurio, Una volta penetrato nell'ambiente marino, è riconducibile alle diverse forme chimiche cui esso può dare luogo e le interazioni conseguenti saranno responsabili dell'eventuale bioaccumulo e della tossicità ad esso secondaria. La U.S. EPA stabilisce un limite di $1000 \mu\text{g Kg}^{-1}$ per la valutazione dei sedimenti inquinati da Hg. Nelle acque ci si aggira attorno ai 20 ng L^{-1} ^[26]. Quest'ultimo valore è prossimo ai limiti di rilevabilità delle più comuni metodiche analitiche, le quali tra l'altro non sono in grado di discriminare sotto quale specie chimica sia presente il mercurio. Come già riferito, i sedimenti rappresentano la sede di deposito preferenziale del mercurio nell'ambiente marino; questo evento è generalmente mediato da fenomeni di adsorbimento e, conseguentemente, risulta influenzato anche dalle dimensioni particellari sedimentarie ^[104,105]. Il mercurio ionico, in quanto tale, presenta cariche elettriche positive e può così interagire con superfici cariche negativamente quali argilla, particolati organici, ossidi e idrossidi di Fe e Mg, nonché carbonati di Ca. Le cinetiche di adsorbimento e desorbimento dipenderanno, in primo luogo, dalla natura chimica della superficie interessata al fenomeno, con ovvie influenze inerenti la capacità di scambio cationico, nonché la già menzionata dimensione delle particelle adsorbenti. La cinetica di adsorbimento del mercurio è molto rapida; viceversa molto lento risulta essere il fenomeno del desorbimento, in quanto quest'ultimo risulta essere altamente influenzato da molteplici parametri quali il pH, le condizioni redox e la stessa salinità dell'acqua: bassi valori di pH incrementeranno il desorbimento spostando l'equilibrio sedimento↔acqua a favore di quest'ultima. In ambienti relativamente privi di ossigeno, il mercurio sarà complessato per lo più con ioni sulfidrilici quali HS^- , S^{2-} , S_2^{2-} , mentre l'incremento della salinità favorirà complessi $\text{Hg}(\text{Cl})_x$. Per le note leggi sull'equilibrio, quindi, incrementi della

complessazione ionica comporteranno maggiore desorbimento e quindi maggiori concentrazioni del metallo nelle acque^[106].

Chimica del mercurio nei sedimenti

La concentrazione del mercurio nei sedimenti è quantificabile in circa $10 \mu\text{g kg}^{-1}$ e l'identificazione del metallo in una fase solida, in quantità così esigue, appare quindi di difficile, se non impossibile, esecuzione. In questo contesto valutazioni di natura termodinamica possono risultare valide nella previsione delle concentrazioni in oggetto. Come è noto, il mercurio ionico può esistere come Hg(I) o come Hg(II) e, quindi, risente delle condizioni redox nel sistema in esame. Per semplificare i calcoli si è assunto, in prima approssimazione, che i sedimenti fossero ossigenati e sono stati considerati, in prima istanza, i soli derivati Hg(II).

Dallo studio degli equilibri di solubilità si deduce che il sale maggiormente solubile risulta essere il HgSO_4 che, difatti, non influisce in modo rilevante sui costituenti sedimentari. Di contro, la stabilità di ossidi e idrossidi è altamente influenzata dal pH. Questi composti possono essere molto più stabili dello stesso HgCl_2 ma solo a $\text{pH} > 8.5$; tuttavia valori così elevati di pH raramente si riscontrano nell'ambiente marino. La solubilità del cloruro mercurico è più bassa degli altri composti alogenati e diminuisce con l'incremento della salinità. In ogni caso, dai dati termodinamici, esso risulta essere più stabile dei sali solfato, bromuro, ioduro, ossido e idrossido.

E' stato sviluppato, inoltre, un metodo di retrocalcolo finalizzato alla correlazione della concentrazione di mercurio in equilibrio con la forma cristallina clorurata e questa è stata quantificata in circa 0.03 mg L^{-1} , valore circa mille volte superiore a quanto riscontrato (20 ng L^{-1}) in tutti i sistemi in esame. In tal modo è stato dedotto che il HgCl_2 non può precipitare o, comunque, essere correlato alle concentrazioni di mercurio libero nei sistemi marini^[26].

PIOMBO (Pb)

è generalmente rilasciato nell'ambiente a seguito della combustione di benzine al piombo dove è usato come agente antidetonante^[107], da vernici contenenti piombo^[108], dalla lisciviazione causata dall'acqua che scorre in sistemi di tubazioni piombate^[108], da emissioni in atmosfera di piombo da fonti industriali, come le fonderie^[107]. Negli ultimi anni, le emissioni atmosferiche di piombo sono state ridotte in molti paesi a causa della rimozione del piombo dalle benzine e le restrizioni sul rilascio di piombo da fonti puntuali. La pittura a base di piombo è ancora un problema in alcuni paesi, come gli Stati Uniti, a seguito del suo impiego in un gran numero di abitazioni. Anche la dismissione delle tubazioni al piombo ha fatto sì che venga ridotta l'esposizione al piombo da questa fonte.

Una volta assorbito dall'organismo, si accumula principalmente nel tessuto osseo che funge da reservoir^[108], seguito dal rene e dal fegato^[108]. Il contenuto di piombo nel sangue è utile nella valutazione dell'esposizione di breve termine al piombo durante gli ultimi 30 giorni^[108]. Vi è, inoltre, un rapporto dinamico di concentrazione, tra i compartimenti sangue e ossa^[108] e gli altri sistemi organo bersaglio, come il cervello e i reni^[108]. Una volta che lo scheletro ha accumulato una elevata concentrazione continuerà nel rilascio di piombo al sangue nel corso di un lungo periodo di tempo anche dopo la cessazione dell'esposizione che causato l'accumulo.

Rischio per la popolazione.

Le proprietà tossiche del piombo sono note da secoli^[108]. Come osservato in precedenza, questo elemento si trova nel cibo, aria e acqua^[107] e gli esseri umani sono esposti ad esso in quantità variabili. Negli ultimi anni, l'attenzione è stata maggiormente rivolta alle popolazioni con rischio elevato rischio specifico causato da una maggiore esposizione, come nel caso dei lavoratori^[108]. Altri parametri di rischio sono stati altresì presi in considerazione, tra questi, l'età o lo stato fisiologico^[108], la suscettibilità genetica^[108], il comportamento nutrizionale^[108]. Nei seguenti casi:

- stato fetale (esposizione in utero tramite trasporto attraverso la placenta);
- bambini a causa di esposizione da piombo nel latte materno o attraverso inalazione di polvere di vernice al piombo;

l'esposizione può provocare deleteri effetti biologici sensibili durante i periodi di crescita. Per gli anziani, il rilascio di piombo dal tessuto osseo durante la demineralizzazione dello scheletro a causa di osteoporosi o semplici demineralizzazioni

può causare l'esposizione a un aumento delle concentrazioni negli organi bersaglio, come il cervello e i reni, e può aggravarne la funzionalità già in naturale declino in questa fase di vita. E' stata tuttavia riscontrata una elevata variabilità nella manifestazione di effetti tossici che sembra essere indipendente dalle concentrazioni di piombo nel sangue^[108]. L'identificazione del target-organo-specifico, le proteine leganti piombo (PbBPs), nel pesce^[109], nei roditori^[110-112], nei primati non umani^[113], e negli esseri umani^[114,115], come discusso di seguito, fornisce una possibile spiegazione a queste differenze in suscettibilità. Gli individui possono essere distinti in base all'espressione di queste molecole, che sembrano essere particolarmente importanti nella regolazione della biodisponibilità intracellulare di piombo nei tessuti bersaglio a basse concentrazioni^[108,112].

Fattori nutrizionali, come il contenuto di calcio e ferro assunti nella dieta^[108], influenzano nei ratti l'assorbimento gastrointestinale (GI) di piombo. Inoltre, il contenuto di proteine nella dieta sembrano anch'esse influenzare l'assorbimento di piombo da parte del tratto GI^[111].

Trattamento dell'avvelenamento

La necessità di sviluppare migliori strategie di intervento, in particolare per avvelenato moderato da piombo nei bambini con livelli di piombo nel sangue tra i 20 e 45 $\mu\text{g dL}^{-1}$, è stata sottolineata dal gran numero stimato di bambini che sono a rischio di compromissione cognitiva^[116]. La gestione clinica di avvelenamento da piombo nei bambini può utilizzare il trattamento con una serie di possibilità terapeutiche tra gli agenti chelanti, come il succimer (acido meso-2, 3-dimercaptosuccinico) o CaNa_2EDTA (calcio di sodio etilendiaminotetracetato). L'uso del succimer è considerato un trattamento particolarmente sicuro ed efficace per abbassare i livelli di piombo nel sangue, nonché come alcuni sintomi di intossicazione da piombo^[117-121]. Inoltre, offre alcuni vantaggi rispetto alla chelazione con CaNa_2EDTA , dal momento che è somministrato per via orale e non sembra causare una diuresi significativa di altri elementi essenziali. Numerosi studi clinici e animali modello hanno dimostrato che il succimer riduce i livelli di piombo nel sangue e in molti altri tessuti molli^[122-124], così come alcuni sintomi di intossicazione da piombo^[125]. Tuttavia, è stato evidenziato che questo trattamento può essere meno efficace nella rimozione di piombo dal cervello e dal tessuto osseo rispetto al sangue^[122,123,126,127]. Inoltre, pochi studi hanno specificatamente valutato l'efficacia della terapia di chelazione per la riduzione del

deficit cognitivo causato dal piombo, anche se un recente studio clinico, randomizzato, controllato, in doppio cieco e con placebo ha dimostrato che sebbene il trattamento con il succimer abbassi i livelli di piombo nel sangue, questo non migliora i risultati dei test di cognizione, di comportamento, o di funzione neuro-psicologica nei bambini con livelli ematici di sotto di $45 \mu\text{g dL}^{-1}$ [128,129]. Studi di trattamento con il succimer stanno anche affrontando la problematica nei primati non umani^[130] e nei roditori usati come modello.

Diversi studi recenti effettuati su primati non umani tentano di chiarire meglio l'efficacia di chelazione del succimer per spiegare la diversa riduzione dei livelli di piombo nei diversi organi quali cervello, fegato e ossa^[123,126]. Questi studi hanno dimostrato che un regime di trattamento analogo a quello usato clinicamente provoca un significativo aumento (circa 3 volte) della diuresi di piombo, e ha ridotto significativamente i livelli di piombo nel sangue e nel fegato, ma non comporta la stessa diminuzione nelle ossa di animali giovani, rispetto al gruppo placebo. Inoltre, uno studio analogo in scimmie adulte dimostra che il trattamento con il succimer non causa una misurabile riduzione dei livelli di piombo nel cervello rispetto alla riduzione ottenuta con la sola cessazione dell'esposizione al piombo^[126]. Questi dati sono coerenti con alcuni recenti trial clinici "placebo-controlled" effettuati su bambini^[129], entrambi mostrano un ritorno significativo dei livelli di piombo nel sangue diversi mesi dopo il completamento trattamento di chelazione. Nel complesso, questi studi hanno dimostrato il relativo vantaggio di eliminare le esposizioni di piombo, che serve a sottolineare l'importanza di prevenzione primaria di esposizione al piombo. Essi inoltre suggeriscono che i livelli di piombo nel sangue possono essere relativamente bassi rispetto a quelli del cervello, e che il diminuito contenuto di piombo nel sangue causato dall'uso clinico del succimer potrebbe non coincidere con la attesa diminuzione dei tenori di piombo nel cervello.

Fattori Molecolari: le proteine leganti piombo (PbBPs)

Le proteine con alta affinità per il piombo sono state isolate dai tessuti specifici del ratto, scimmia e uomo e sono proteine a basso peso molecolare. Queste proteine non sono identiche tra le specie, ma condividono caratteristiche chimiche comuni, tra cui la natura altamente tensioattiva anionica e un alto contenuto di aspartato e glutammato. Le più alte concentrazioni di queste proteine sono state trovate nel rene e nel cervello, i due principali organi bersaglio per il piombo. È stato proposto che tali

fattori molecolari possono svolgere un ruolo importante nella mediazione della biodisponibilità intracellulare di questo metallo, e quindi mediare la tossicità, a basse dosi, di alcuni fondamentali processi cellulari in questi tessuti bersaglio^[131]. Dati provenienti da numerosi studi e indagini epidemiologiche indicano che effetti nefrologici ricorrenti delle esposizioni croniche da piombo sono la tossicità tubulare, e la comparsa di adenocarcinomi renali. Le proteine leganti piombo che lo trasportano al rene possono svolgere un ruolo importante in questi processi patologici^[32]. Le PbBPs, in tutte le specie studiate fino ad oggi, hanno costanti di dissociazione per il piombo dell'ordine di 10^{-8} M, e sembrano influenzare la biodisponibilità intracellulare del Pb nel rene^[112]. Numerosi studi sono stati effettuati per identificare queste PbBPs e in particolare si è scoperto che la PbBP renale del topo è un prodotto di clivaggio della α_2 -microglobulina, un membro della famiglia delle proteine che legano il retinolo. Studi di istochimica hanno dimostrato che le PbBP sono localizzate all'interno dei lisosomi di alcune cellule del segmento prossimale del tubulo renale^[111]. È stato ipotizzato che questa proteina sia sintetizzata e poi rilasciata dal fegato, riassorbita dalle cellule del tubulo prossimale tramite i normali meccanismi di riassorbimento delle proteine. Studi di immuno-isto-chimica hanno dimostrato che un anticorpo policlonale per PbBP renale nel topo non riconosce la PbBP del cervello, che sembra, quindi, essere una molecola diversa ma con caratteristiche chimiche^[111]. Recentemente, sono state identificate due PbBPs renali umane, la proteina legante acil-CoA (9-kDa), e la timosina beta-4 (5-kDa) ^[114-115]. Le costanti di dissociazione per il piombo calcolate per queste proteine sono circa pari a 10^{-8} M ed entrambe sono presenti nei tessuti principali delle specie animali, da invertebrati ai mammiferi, indicando possibili funzioni multiple di queste proteine^[114-115].

Le PbBPs potrebbero giocare un ruolo nella formazione di inclusi nucleari di piombo. Tali inclusi sono caratterizzati da aggregazioni di proteine leganti piombo all'interno del nucleo di cellule del tubulo renale prossimale e del parenchima epatico, e sono una caratteristica morfologicamente riconoscibile causata dalla esposizione cronica al piombo^[132]. Se osservato al microscopio ottico queste inclusioni sono dense ed omogenee. Goyer et al. hanno parzialmente isolato questi inclusi che risultano essere composti principalmente da proteine acide e arricchite in piombo rispetto alle altre frazioni nucleari ^[133]. È stato suggerito che i siti di legame per Pb possano essere costituiti dai gruppi carbossilici degli amminoacidi aspartato e glutammato^[133]. PbBP isolate da reni di ratto si aggregano in presenza di piombo e zinco in vitro, formando

tetrameri con i due ioni metallici legati al tetramero. Inoltre, esperimenti in coltura con cellule renali di ratto, hanno dimostrato che il piombo è in grado di indurre la formazione di inclusi nel citoplasma, che possono poi migrare all'interno dei nuclei delle cellule esposte^[132]. Aggiunta di inibitori della sintesi proteica prima di iniziare l'esposizione, ha causato una marcata diminuzione dei corpi inclusi, indicando che la sintesi proteica è necessaria per la formazione di corpi di inclusione indotti da piombo.

Studi suggeriscono che PbBPs possono svolgere un ruolo importante nell'insorgenza dei tumori renali, nonché mediare le alterazioni nell'espressione genica nota e associata ad esposizioni croniche da piombo. I cambiamenti indotti nella espressione genica renale sono associati alla formazione degli inclusi intranucleari e questi fattori possono mediare carcinogenesi^[113]. Numerosi studi sulla variazione dell'espressione genica renale indotta da piombo hanno dimostrato, che esiste sia un aumento che una diminuzione della regolazione di un certo numero di prodotti genici, il che suggerisce che l'esposizione prolungata al piombo possa modificare l'espressione genica normale e questo può innescare processi cancerogeni^[32]. Si ipotizza che il complesso di proteine leganti piombo possa legarsi alla cromatina e interagire con specifici siti di regolamentazione^[32,112]. Questo meccanismo potrebbe anche portare all'attivazione di oncogeni responsabili della trasformazione cellulare e della cancerogenesi^[112]. Sono tuttavia necessari ulteriori studi in questo settore, per determinare con maggiore precisione il meccanismo attraverso il quale le PbBPs influenzano lo sviluppo di adenocarcinoma renale, che è associato con esposizioni croniche da piombo.

Tossicologia del piombo

1) Neuro-comportamentale.

Quoziente Intellettivo (QI)

Gli effetti più sensibili o critici da esposizione al piombo per neonati e bambini coinvolgono il sistema nervoso. La tossicità del piombo per il sistema nervoso centrale può causarne il ritardo dello sviluppo, una diminuzione di intelligenza, ed alterazioni comportamentali, e questi effetti si verificano con livelli ematici di piombo compresi tra 10 e 20 $\mu\text{g dL}^{-1}$ ^[32]. Studi condotti nei primi anni '70 rilevano che i bambini con livelli di piombo nel sangue compresi tra 50-70 $\mu\text{g dL}^{-1}$ mostrano frequenti decrementi in abilità cognitive di 5 o più punti di quoziente intellettivo, ma non manifestano alcun palese sintomo clinico^[32]. Deficit di intelligenza psicometrica, della parola e

dell'elaborazione del linguaggio, dell'attenzione, e delle prestazioni in aula sono stati riportati in bambini con elevati livelli di piombo nella dentina ma anche in questo caso non si riscontrano palesi sintomi clinici^[32]. I bambini con più elevato tenore di piombo nella dentina avevano livelli più bassi dei punteggi di QI e necessitavano di servizi di educazione speciale (133). Uno studio di follow-up durato 10 anni su questi bambini ha mostrato la persistenza dei deficit neurocomportamentali^[32]. Per i livelli di piombo nel sangue inferiori a $30 \mu\text{g dL}^{-1}$, sono stati ottenuti risultati variabili^[32]. Il National Academy of Science Committee^[108] ha concluso che i dati disponibili, seppur limitati, sono generalmente compatibili con l'ipotesi che i bambini con quantità di piombo superiori, non solo presentano prestazioni peggiori nei test psicometrici delle funzioni cognitive, ma sono anche più frequentemente classificati come “disabili” nell'apprendimento e mostrano un più difficoltoso percorso scolastico.

Iperattività.

La funzione neurocomportamentale di neonati di ratto è stata testata in uno studio dove è stato somministrato piombo contenuto nell'acqua della dieta a concentrazioni di 0.58, 1.76 e 5.27 mM a topi da 16 giorni dalla gestazione fino a 21 giorni dopo il parto includendo quindi il periodo di svezzamento della prole. I cuccioli sono stati poi alimentati con la stessa acqua fino 30 giorni dopo la nascita^[32]. L'aumentato dell'attività locomotoria è stata documentata, mostrando che il piombo causa iperattività nei ratti giovani. È stato osservato che animali da laboratorio esposti al piombo hanno manifestato comportamenti attribuibili a “impulsività” e “incapacità” di inibire inappropriate risposte agli stimoli, effetti simili sono stati osservati in bambini con diagnosi di deficit di attenzione e/o iperattività, portando alcuni studiosi a ritenere che l'esposizione al piombo possa essere associata a un deficit di attenzione. Il Centers for Disease Control, utilizzando dati provenienti da numerosi studi sugli effetti neurocomportamentali del piombo nei bambini e negli animali, ha ridefinito livelli di intervento clinico abbassando la concentrazione ematica di piombo da 25 a $10 \mu\text{g dL}^{-1}$ ^[32]. È evidente che i programmi di screening e le strategie preventive sono necessarie, così come la responsabilità di medici, insegnanti, e personale di assistenza all'infanzia per una precoce identificazione dei bambini che mostrino segni comportamentali sub clinici di intossicazione da piombo.

Disturbi di apprendimento.

L'esposizione cronica al piombo durante lo sviluppo del cervello influenza le funzioni del sistema nervoso centrale; uno studio ha valutato quali siano i periodi più delicati di esposizione studiando ratti cronicamente esposti a bassi livelli di piombo nei diversi stadi di sviluppo^[32]. Periodi di esposizione durante le fase prenatale fino alla prima fase post-natale causano la compromissione dell'apprendimento a lungo termine, mentre le esposizioni iniziate 16 giorni dopo la nascita, non incidono su questi punti questo a causa della maggiore vulnerabilità dell'ippocampo immaturo. In un altro studio su ratti di 11 giorni le cui madri, durante la gestazione, sono state esposte al piombo contenuto nella loro acqua potabile (200 mg L^{-1}) mostrano che le esposizioni a bassi livelli di piombo possono provocare notevoli deficit comportamentali nei cuccioli^[32]. Questi risultati indicano che, soprattutto nel periodo in cui il SNC si forma, l'esposizione al piombo provoca neuro-tossicità a breve termine e deficit cognitivi e di apprendimento a lungo termine.

2) Modifiche dell'EME

acido L-aminolevulinico deidratasi (ALAD) nel sangue.

L'esposizione al piombo è correlata ad una serie di disturbi nel metabolismo dell'eme. Il grado di questi disturbi dipende dalla gravità e dalla durata dell'esposizione. L'enzima ALAD è molto sensibile alla inibizione da piombo (IC_{50} circa $10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$) nella maggior parte dei tessuti ad eccezione del rene e del cervello a causa della presenza di una produzione endogena citosolica di Zn-proteine leganti Pb, che possono proteggere l'enzima dall'inibizione sequestrando il Pb e donando Zn^{+2} all'enzima. Tuttavia, la ALAD nel sangue è altamente sensibile all'inibizione e la misurazione dell'attività di ALAD negli eritrociti è stata usata come sistema di monitoraggio dell'esposizione al piombo. Uno studio ha trovato che l'attività ALAD negli eritrociti di piombo in un gruppo di lavoratori esposti, di sesso maschile, è stata notevolmente ridotta, mentre i livelli di protoporfirina negli eritrociti era aumentata^[32]. Polimorfismi genetici della protoporfirina nella popolazione, possono essere correlati alla sensibilità di specifici individui ai disturbi del metabolismo dell'eme^[107]. Ci sono due comuni alleli per il gene ALAD, noti come ALAD₁ e ALAD₂, con tre possibili fenotipi di isoenzima: ALAD 1-1, ALAD 1-2, e ALAD 2-2. È stato suggerito che gli individui con il fenotipo ALAD 2-2 possono essere più sensibili all'accumulo e al manifestarsi degli effetti biologici dovuti al piombo^[32].

Porfirinuria.

La depressione della sintesi dell'eme, derivante da esposizioni di piombo, sembra essere lo stimolo per l'aumento del tasso di attività nel primo passo della via biosintetica dell'eme che coinvolge l'enzima acido L-aminolevulinico sintetasi (ALAS). L'inibizione della attività enzimatica ALAD nel sangue causata dal piombo e l'aumento della sintesi di ALAS, in virtù del controllo feedback negativo a causa della depressione sintesi dell'eme, può causare un accumulo di grandi quantità di acido δ aminolevulinico (ALA), un precursore dell'eme. Questo porta ad aumentare l'escrezione di ALA nelle urine, anche fenomeno viene utilizzato come indicatore di esposizione al piombo. Modifiche di attività periferiche ALAD nel sangue e l'escrezione urinaria di ALA sono stati trovati strettamente correlati con livelli di piombo nel sangue e possono servire come indici biochimici precoci di esposizione al piombo^[107]. L'aumento dell'escrezione urinaria di coproporfirina III, un intermedio della sintesi dell'emoglobina, è stato associato all'esposizione al piombo.

3) Cancro.

Gli studi su animali hanno dimostrato che alti livelli di esposizione al piombo possono produrre cancro renale^[32]. Studi sull'uomo, tuttavia, hanno mostrato risultati incoerenti. Alcuni autori^[32], hanno riportato contraddittori risultati rispetto al rischio di cancro renale tra i lavoratori professionalmente esposti al piombo. Relazioni tra altri tipi di cancro ed esposizione al piombo dal lavoro non sono tuttora state stabilite. Cocco et al. ^[134] ha esaminato il livello di esposizione al piombo in oltre 25.000 decessi per cancro al cervello. Essi hanno concluso che il rischio di cancro al cervello è stato aumentato con l'esposizione al piombo. La misurazione dell'esposizione si è basata su una stima ottenuta in base all'occupazione e avrebbe potuto portare, ad alcuni errori di stima dell'esposizione. Fu e Boffetta ^[135] concludono, in una meta-analisi dei vari studi, che esiste un aumento significativo di casi di cancro nello stomaco, nel polmone e nella vescica dipendente dall'esposizione al piombo. Tuttavia, questi risultati sono indeboliti dal momento che pochi cofattori di rischio, quali ad esempio fumo, e alcol, erano disponibili per il controllo dei dati usati nell'analisi statistica. Complessivamente, esiste qualche riscontro che un aumento del rischio di cancro possa essere associato con l'esposizione professionale al piombo, ma le prove raccolte fino ad oggi necessitano di una maggiore significatività statistica^[108].

Equilibri in ambiente marino

L'inquinamento da piombo è uno dei più importanti per l'ambiente marino a causa delle emissioni, e delle scariche di reflui industriali. La conoscenza di ciò che accade a questo elemento nell'ambiente marino è importante per predirne il comportamento chimico e l'impatto eco-tossicologico. Il piombo tende ad accumularsi nei sedimenti, quindi i sedimenti fungono da "riserva" di questo elemento. L'eccesso di piombo disciolto nelle acque marine, come risultato di una contaminazione, può essere adsorbito sulle particelle di particolato e quindi precipitare come sedimento. Se, in una particolare situazione, le acque interstiziali o quelle sovrastanti il sedimento, risultassero meno concentrate in piombo, allora il piombo adsorbito sulla superficie delle particelle di particolato ripristina la concentrazione di equilibrio dissolvendosi. Anche il piombo presente in fase solida può partecipare agli equilibri degli ecosistemi marini e regolare, quindi le concentrazioni presenti nelle acque marine. Una discussione sulla distribuzione, sull'adsorbimento, e sulla precipitazione del piombo verrà presentata in queste sezioni.

Concentrazione di piombo nei sedimenti

Molti studiosi hanno rivolto la loro attenzione nel determinare le concentrazioni di piombo nei sedimenti marini e i dati risultanti mostrano che le concentrazioni variano, a livello mondiale da minimi di 0.5 ppm a massimi di oltre 1000 ppm^[26]. Queste grandi variazioni sono riconducibili a contaminazioni antropiche degli ambienti studiati. Concentrazioni relativamente maggiori sono attese nelle aree marino-costiere e a quelle in prossimità di scarichi rispetto alle aree di mare aperto. I sedimenti marini delle nazioni industrializzate mostrano livelli più alti che quelli delle nazioni in via di sviluppo, anche se la letteratura su quest'ultimo caso è molto più limitata.

Il piombo forma composti quasi del tutto insolubili, quindi la sua dispersione causata da processi diffusivi risulta essere molto bassa. D'altro canto, poiché una delle fonti principali dell'inquinamento da piombo è stata la combustione di carburanti contenenti Pb, producendone una immissione in atmosfera, i processi diffusivi possono essere avvenuti in questa fase, facendo dell'inquinamento da piombo un fenomeno globale. Dai dati di letteratura si evince che le concentrazioni entro i 5 ppm possono essere misurate in aree incontaminate, e valori più alti possono essere attribuiti a contaminazione.

Pb è presente in ambiente marino sotto forma di ione carico positivamente, può quindi essere adsorbito sulla superficie di particelle contenenti cariche negative, quali le argille, i carbonati, gli ossidi e gli idrossidi di ferro e di manganese, i composti organici. Proprio sul ruolo di questi ultimi vi sono contraddizioni in letteratura, per esempio Rosental et al., (1986)^[136] non trovarono alcuna correlazione tra la quantità di materiale organico e le concentrazioni di piombo nei sedimenti, al contrario, Scoullou (1986)^[137] ha riportato che circa il 40% del piombo a livello dei sedimenti studiati era associato alla fase organica e ai solfuri. La bassa quantità di sostanza organica presente nei sedimenti studiati da Rosental potrebbe essere la causa di questa discrepanza.

L'adsorbimento di Pb sulla superficie di ossidi e idrossidi di Fe e Mn è ben documentata^[137]. Lo studio mostrò che circa il 30% del Pb totale era associato alla frazione di ossidi ed idrossidi di Fe e Mn e alla frazione carbonatica. Proprio i carbonati sono stati indicati da molti studiosi^[138,139] come regolatori delle concentrazioni di Pb in ambiente marino. Dominik et al.^[138] arguirono che la maggior parte del Pb presente nei sedimenti marini fosse presente in forma di carbonato e che quest'ultimo possa subire scavenging da parte degli ossidi ed idrossidi di Fe e Mn che mostrano alta affinità per Pb. Una conferma di questa assunzione può essere ritrovata nel lavoro di Elbaz-Poulichet et al., (1984)^[140], studiando i sedimenti dell'estuario di Gironde (F), gli autori riscontrarono che il Pb legato alla frazione carbonatica diminuiva all'aumentare delle quantità di ossidi ed idrossidi di Fe e Mn presenti. In particolare gli studi effettuati da Fulghum et al., (1988)^[139], dimostrarono che le quantità di Pb misurate sulla superficie dei carbonati erano maggiori rispetto a quelle derivanti dalla semplice interazione elettrostatica, suggerendo la formazione di una fase solida Ca-Pb. Calcoli termodinamici mostrano che la fosgenite ($\text{Pb}_2\text{CO}_3\text{Cl}_2$) risulta essere il composto più stabile (meno solubile) che il Pb forma con i carbonati e che questo composto è molto più stabile di tutti i solfati di Pb analizzati^[26]. Passando all'analisi dei fosfati si calcola che la cloro piromorfite ($\text{Pb}_5(\text{PO}_4)_3\text{Cl}$) sia addirittura meno solubile della fosgenite e può quindi coesistendo con questa limitare le quantità di Pb disciolte nelle acque. Poiché sia Pb che P sono derivanti da attività umane è molto probabile che ad un aumento di uno corrisponda l'aumento dell'altro ed in queste situazioni si potrebbe avere la reazione diretta per la formazione di $\text{Pb}_5(\text{PO}_4)_3\text{Cl}$. La formazione di $\text{Pb}_5(\text{PO}_4)_3\text{Cl}$ e di $\text{Pb}_2\text{CO}_3\text{Cl}_2$ risulta favorita in condizioni di ossigenazione e da $\text{pH} > 6$ ^[26], quando le quantità di ossigeno diminuiscono e le condizioni diventano riducenti

sebbene il Pb rimanga nella forma (II), esso può essere influenzato da fattori secondari come la concentrazione di solfuri.

PbS (presente in ambiente riducente) ha una solubilità molto inferiore sia di $\text{Pb}_2\text{CO}_3\text{Cl}_2$ che di $\text{Pb}_5(\text{PO}_4)_3\text{Cl}$ (ambiente ossigenato), quindi nel passaggio da stati anossici a quelli ossigenati gran parte del Pb presente sotto forma di solfuro può essere liberato in soluzione acquosa^[26].

Il bioaccumulo del piombo

Gli organismi marini sono molto sensibili alle quantità di Pb^{2+} presente in soluzione nelle acque marine. Diversi studi mostrano che tutti i fenomeni che favoriscono uno spostamento dalla fase solida a quella di ione libero fanno accumulare agli organismi maggiori quantità di Pb, ad esempio un aumento della salinità delle acque favorisce la formazione di cloro complessi solubili.

Viceversa, un aumento degli idrossidi di ferro, che favoriscono la precipitazione del Pb, ne fanno diminuire la quantità in soluzione e quindi la quantità bio-disponibile^[141].

ZINCO (Zn)

Lo zinco ha peso atomico, 65.38; numero atomico 30, densità 7.13 g/cm³; durezza, 2.5 Mohs (semi duri); punto di fusione 419.5 °C; punto di ebollizione 908 °C, Nella sua forma cristallina Zn è un metallo bianco bluastrato con una struttura esagonale distorta. Ci sono cinque isotopi stabili: ⁶⁴Zn (49%), ⁶⁶Zn (28%), ⁶⁸Zn (19%), ⁶⁷Zn (4,1%), e ⁷⁰Zn (0.62%) e 19 isotopi radioattivi. L'emivita di ⁶⁵Zn è 243.8 giorni, e di ⁶⁹Zn è 13.8 ore^[142,143]. Lo stato di ossidazione di Zn è +2. Possiede diverse proprietà degli elementi di transizione ed ha la tendenza a reagire con ossigeno, cloro e zolfo. La sua esposizione all'aria secca non produce reazioni. Forma sali stabili con proprietà anfotere e, tali sali che sono, bianchi o incolori, ad eccezione di quelli che possiedono un gruppo cromoforo come il cromato, non hanno proprietà conduttive né magnetiche. A valori intermedi di pH lo zinco forma idrossidi che hanno bassa solubilità in acqua, mentre a valori estremi della scala di pH, la solubilità dei sali aumentata, rilasciando ioni Zn²⁺ e zincato rispettivamente a bassi e ad elevati valori di pH.

Produzione ed utilizzo

Sono noti 55 minerali di contenenti zinco^[143]. Commercialmente, la sfalerite (ZnS) è il minerale più importante dello Zn mentre l'ossido di Zn è il composto più comune nel settore industriale. Nel 1994, la produzione mondiale di Zn è stata di circa 7.000.000 tonnellate, e il consumo è stato di circa 6.895.000 tonnellate. Lo zinco è usato come rivestimento protettivo di altri metalli, e nelle leghe resistenti alla corrosione, e come componente della lega ottone. L'ossido di zinco è insolubile in acqua e in alcool ed è solubile in acidi e basi, pertanto, Zn è usato nella fabbricazione della gomma come pigmento bianco. I composti inorganici di Zn sono utilizzati in nell'industria automobilistica; in quella energetica (batterie a cella); in quella medica, etc. Composti Zn organici sono utilizzati come fungicidi, antibiotici topici, e lubrificanti^[142].

Concentrazioni nell'ambiente

Lo zinco è il 25° elemento più abbondante, costituendo circa lo 0.02% in peso della crosta terrestre^[142]. Il contenuto medio di Zn nelle rocce della crosta terrestre è di 78 mg kg⁻¹ ^[144]. Zn è presente in atmosfera per lo più negli aerosol in forma di ossido. Particelle con diametro fino a 5 micron, contenenti Zn, si trovano in aree urbane o in prossimità di industrie che rilasciano Zn^[145]. Le emissioni di Zn in atmosfera derivanti

da fonti naturali sono stimate in circa 45000-350000 tonnellate / anno. Nel 1983 - 1984, le emissioni da combustione di carbone, petrolio e rifiuti erano rispettivamente di 2570-19630, 532-3786, e 2950-8850 tonnellate / anno. Lo Zn derivante da emissioni industriali è diminuito da circa 70250-193500 tonnellate nel 1983-1984 a circa 2000 tonnellate nel 1996^[142]. In acqua, Zn è presente in particelle di diametro > 450 nm come semplice ione metallico idratato (ad esempio, $[\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$), semplice complesso inorganico (ad esempio, $[\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_5\text{Cl}]^+$), semplice complesso organico (ad esempio, Zn-citrato), sale stabile inorganico (ad esempio, ZnS), sale stabile organico (Ad esempio, Zn-umato), adsorbito sulla superficie di colloidali inorganici (ad esempio, Zn^{2+} - Fe_2O_3), ed adsorbito su organiche colloidali (ad esempio, acido umico- Zn^{+2})^[146]. Le emissioni in ambienti acquatici sono state stimate in circa 77000-375000 tonnellate / anno nel 1983-1984. Una regolamentazione del suo utilizzo ha provocato una diminuzione sostanziale delle emissioni (ad esempio, negli Stati Uniti gli scarichi nelle acque di superficie sono diminuiti da circa 386 tonnellate nel 1988 a circa 30 tonnellate nel 1993)^[142]. Il contenuto di zinco nei suoli dipende in gran parte dalla levigazione delle rocce, circa il 75% dello Zn proviene dalle sedimentarie^[144]. Gli agenti atmosferici provocano il rilascio di circa 915000 tonnellate di Zn / anno in forme solubili in acqua. I suoli che insistono su calcari, arenarie, tendono ad avere basse concentrazioni di Zn al contrario dei suoli sviluppati sulla terra battuta, scisto, oppure su rocce basaltiche e ignee^[147]). Il basso contenuto di Zn dei suoli è un problema agricolo nelle regioni sabbiose ricche di carbonato di calcio^[144]. Inoltre, fertilizzanti e fallout atmosferico rappresentano circa $(689-2054) \times 10^3$ tonnellate / anno, di cui $(640-1914) \times 10^3$ tonnellate / anno rappresentate da rifiuti agricoli e animali, fanghi industriali e di fogna, e ceneri^[142]. Tutte queste fonti hanno principalmente effetti locali sull'ecologia.

Lo zinco, adsorbito sulle particelle di piccolo diametro e bassa densità, può essere trasportato in aria per grandi distanze. Analisi su carote di ghiaccio in Groenlandia mostrano cambiamenti nella deposizione di Zn con deposizioni 5 volte maggiori nel 1960 rispetto al 1800, e poi diminuite dal 1990 del 40%^[148].

Il pH della maggior parte delle acque dolci facilita l'adsorbimento di Zn sul particolato. Nei sedimenti, si lega al materiale organico, soprattutto quando il pH è > 6.5. Zn, come idrossido, è adsorbito anche da caolinite ed illite fino a pH 10.5. Quando sono presenti grandi quantità di sostanza organica che ossidate dall'ossigeno lo sottraggono all'ambiente, il solfato diventa l'accettore terminale di elettroni

arricchendo di solfuri i sedimenti stessi e formando con Zn un sale praticamente insolubile $ZnS^{[149]}$. Zn tende a precipitare come idrossido nelle acque reflue industriali. A pH 9.5, la concentrazione più bassa di Zn solubile è di circa 0.25 mg L^{-1} ^[150]. La mobilitazione di Zn dai sedimenti inizia a valori di pH intorno a 6, e la quantità mobilitata varia dal 18% al 52% dello Zn totale. La restante parte è difficilmente mobilizzabile a meno di scendere a valori di pH intorno a 2.

Funzioni fisiologiche

Lo zinco è essenziale per il sistema immunitario^[151]. Cavie moderatamente private dell'apporto di Zn hanno mantenuto costante il peso del timo e il peso corporeo mostrando un incremento nella produzione di timolina con conseguente aumento della concentrazione plasmatica di quest'ultima, tuttavia l'attività plasmatica della timolina diminuisce^[152]. Infatti, la timolina è un ormone nonapeptidico la cui struttura attiva richiede la presenza di Zn. Essa induce la differenziazione e la funzione delle cellule T. La soglia a cui lo stato limitato Zn danneggia l'immunità nell'uomo non è ancora nota, ma i neonati malnutriti mostrano una riduzione delle dimensioni del timo e una spiccata reattività cutanea anche ad antigeni comuni. Il trattamento con Zn riporta i pazienti nella norma dello stato fisiologico^[153]. Ricerche più dettagliate effettuate su uomini sottoposti sperimentalmente ad una leggera privazione di Zn hanno mostrato una diminuzione nella generazione di linfociti T, diminuzioni in vitro nella produzione di interferone- γ , interleuchina-2. L'applicazione pratica di queste conoscenze ha portato alla somministrazione di Zn ai bambini nei paesi meno sviluppati impedendo diarrea (18% di riduzione) e polmoniti (41% di riduzione)^[151].

Funzioni neuropsicologiche

Lo zinco è anche essenziale per lo sviluppo cerebrale e la sua funzione^[154]. La deficienza causa effetti clinici che vanno dall'atassia, alla confusione e alla demenza. Per esempio, uno studio randomizzato condotto su 740 bambini, di età compresa 6-9 anni, appartenenti a famiglie cinesi a basso reddito, ha mostrato le influenze che uno scarso apporto di Zn hanno sulle funzioni neuro psicologiche^[155]. Inoltre, uno studio condotto su 221 neonati a basso reddito da zone rurali del Bangladesh ha rilevato che una somministrazione di integratori contenenti solo Zn, o Fe e Zn, produceva un effetto benefico sulle funzioni neuro psicologiche e comportamentali^[156]. Non è tuttora noto quanto rapidamente la deficienza di Zn possa far cambiare le funzioni neuro-

psicologiche o quanto rapidamente, tali funzioni si recuperino tramite l'apporto di questo micro-nutriente essenziale.

Un'altra funzione in cui lo zinco svolge un ruolo importante è la funzione di adattamento visivo al buio. Infatti, una deficienza di zinco, al pari di quella del retinolo, provoca un disfunzione dell'adattamento visivo notturno, in quanto, a causa di una diminuita attività enzimatica della retinolo idrogenasi (enzima Zn dipendente).

Carenze di Zn hanno fatto manifestare anche una diminuita percettività dei gusti, facendone emergere anche questo ruolo.

Tossicità

La valutazione della tossicità acuta causata dello zinco è estremamente controversa, ad esempio, una soluzione acquosa (1%) di ZnCl₂ provoca gravi lesioni al momento del contatto sulla pelle, mentre, l'acetato di Zn acquoso al 20% di concentrazione è appena dannoso. Il solfato di Zn acquoso (1%) e la sospensione di Zn-pirritone (20%) possono causare iperplasia epidermica, al contrario, una sospensione di Zn-undecilenato al 20% non provoca irritazione apparente. L'esposizione respiratoria delle cavie a ossido di Zn (5 mg m⁻³) per 3 ore al giorno per 6 giorni ha causato piccole anomalie nelle funzioni polmonari, bronchiali, e alveolari^[157]. Al contrario, l'inalazione di cloruro di Zn ha causato gravi lesioni polmonari^[158]. Una elevata esposizione alimentare allo Zn compromette l'assorbimento intestinale di Cu causandone una deficienza^[159]. Una dieta Zn / Cu con rapporto in peso di 40 a 1, ha aumentato le concentrazioni di colesterolo nei ratti^[160]. Altre anomalie associate allo zinco comprendono l'ipertrofia del miocardio, emorragia, infiammazione, fibrosi sub endocardica^[161], aumentate dimensioni dei mitocondri del miocardio, compromissione della conduzione atrio-ventricolare, e aritmie. L'eccesso dietetico Zn (500 mg kg⁻¹) interrompe la normale struttura quaternaria della cromatina spermatica dei ratti. Per ragioni non chiare, l'anomalia è impedita da un elevato apporto di silicio (Si)^[162]. Lo sviluppo fetale è interrotto dalla esposizione ad alte concentrazioni di Zn. Ad esempio, 12.5-25 mg (ZnCl₂) kg⁻¹ iniettata per via intraperitoneale alle cavie durante l'8°-11° giorno di gestazione ha provocato malformazioni scheletriche nei cuccioli^[163].

Negli uomini sono maggiormente evidenti gli effetti tossici derivanti da carenze di zinco rispetto a quelle derivanti da un apporto eccessivo. Infatti, la patogenesi del deficit alimentare di Zn è collegata al contenuto nei cibi, nella scelta dei cibi, e nella biodisponibilità di Zn negli alimenti consumati. La deficienza di Zn derivante dalla dieta

alimentare, fu descritta per la prima volta in uno studio effettuato su agricoltori iraniani ed egiziani nel periodo 1960- 1970^[154]. Sulla base dei dati alimentari provenienti da 176 paesi, è emerso che circa il 20% della popolazione mondiale è a rischio di deficienza di Zn^[164]. Nei paesi industrializzati la scelta alimentare ha un effetto maggiore nell'assunzione di Zn. Ad esempio, un individuo con dieta onnivora a base di carni bianche, pollame e pesce, avrà un insufficiente apporto di zinco^[165]. La mancata assunzione di carne rossa provoca, infatti, la deficienza di Zn e Fe^[166]. Nella popolazione più povera, la qualità, la varietà, e la quantità degli alimenti è limitata. Quindi, le diete sono più ricche di prodotti vegetali a basso costo, ma con limitato contenuto di Zn che ne causa un deficit.

DESCRIZIONE DELLE AREE STUDIATE

Il Golfo di Palermo si estende per circa 15.3 km, costituendo parte della costa settentrionale della Sicilia, delimita l'area urbana di Palermo, che contiene un milione di abitanti. Il golfo è compreso tra il promontorio di Monte Pellegrino (punta Priola) ad ovest e Capo Mongerbino ad est.

Ogni zona del Golfo è caratterizzata da diverse condizioni ambientali, poiché l'impatto dell'attività umana non è uniforme. La parte occidentale è sottoposta a moderato impatto antropico, mentre la zona portuale è fortemente sfruttata. In quest'area insistono, infatti, tre scarichi di acque reflue non trattate, di circa 450 mila abitanti. Il primo fluiva, nel periodo dello studio, all'interno della Cala, il secondo nel porto industriale e il terzo a sud-est del molo. Il porto di Palermo è un importante scalo del Mediterraneo centrale caratterizzato da un intenso traffico navale. Al suo interno è anche presente un bacino navale. Due fiumi, a carattere torrentizio, sfociano nel Golfo: l'Oreto e l'Eleuterio. Il fiume Oreto sfocia nella parte centrale del Golfo, 1 km ad est della zona portuale. Il fiume Eleuterio sfocia nella parte orientale del Golfo. Questi fiumi possono essere inquinati da acque reflue industriali e da scarichi fognari abusivi. Nella parte orientale del Golfo, 6 km a est del fiume Oreto, insiste l'impianto di depurazione comunale di Palermo che scarica acque reflue trattate di circa 550 mila abitanti tramite un pennello situato ad una profondità di 25 metri. A 400 metri ad est del fiume Eleuterio, insiste un altro impianto di depurazione comunale, le acque reflue di depurazione sfociano, attraverso un tubo, a circa di 800 metri dalla costa ad una profondità di 26 m. Ai due estremi del Golfo di Palermo sono comunque presenti praterie di *Posidonia oceanica* (Linneo) Delile che si diradano fino a scomparire nella parte centrale.

Il Golfo di Termini si estende per circa 43 km, è anch'esso situato sulla costa settentrionale della Sicilia ad est del golfo di Palermo. Il Golfo è delimitato da Capo Zafferano a ovest e dal Capo di Cefalù ad est. L'assenza di grossi centri abitati, paragonabili per estensione e popolazione a quello della città di Palermo, fa presupporre un minore impatto di origine antropica in quest'area. Anche se, l'area prospiciente la città di Termini, potrebbe risultare maggiormente impattata visto la presenza di un porto, di una centrale elettrica, e di una industria automobilistica. Le praterie di *Posidonia oceanica* sono concentrate nella parte occidentale del Golfo e

diminuiscono fino a scomparire nelle aree vicine ai porti, ai punti di scarico di acque reflue, e alle foci dei fiumi.

Lampedusa è situata nel Canale di Sicilia, 120 km a sud dalla Sicilia. Lampedusa è stata scelta come "area di riferimento" (sito pulito), perché è caratterizzato dalla scarsa presenza di fonti di inquinamento di origine antropica, con l'eccezione del porto, un tubo di scarico delle acque reflue e un impianto di dissalazione, posizionato in un'area a sud-est dell'isola. Il porto di Lampedusa è un piccolo bacino chiuso, con un alto numero di barche da pesca e diverse navi traghetto. Le acque costiere di Isola di Lampedusa sono inoltre caratterizzate da una folta prateria di *P. oceanica*, che è presente fino a 50 m di profondità. Il governo italiano ha recentemente istituito un'area marina protetta nel 70% dell'isola.

MATERIALI E METODI

Metodologie di campionamento e di misura

Campionamento

Allo scopo di valutare l'inquinamento marino da metalli (Cr, Cu, Hg, Pb, e Zn) nel Golfo di Palermo, nel Golfo di Termini e confrontare i valori di concentrazione misurati con quelli presenti in siti di riferimento è stata predisposta una campagna di prelevamenti di campioni di sedimento in diversi punti all'interno dei due golfi (Fig. 2 e dettagli in Figure 2a e 2b). Questa campagna è sia finalizzata alla quantificazione dei sopra citati elementi metallici mediante analisi di spettrofotometria di assorbimento atomico su fiamma (FAAS) e a vapori freddi (CVAAS). Il campionamento viene effettuato mediante bennata, eseguita con benna Van Veen da 3 L (Fig. 3a), nel punto di campionamento, dove sono registrate di volta in volta le coordinate cartesiane mediante GPS, la temperatura superficiale delle acque, la presenza di correnti e la batimetria. Il campione di sedimento viene immediatamente conservato in bottiglie di polietilene (Fig. 3b). Il campionamento è stato effettuato in collaborazione con ricercatori del Dipartimento di Geologia e Geodesia Università di Palermo. La Tabella 1 riporta le coordinate di campionamento e la sigla di ogni campione. La sigla definisce in modo univoco ciascun campione e va così interpretata: GP01-3 = golfo di Palermo (GP); il primo numero indica il transetto (01) ed è un indice del posizionamento del punto all'interno del golfo (da 01 a 24 da sinistra a destra) il secondo numero indica la stazione, può variare da 1 a 3 (3 nell'esempio), ed è un indice della profondità di campionamento (-10m, -20m, -30m rispettivamente per 1, 2, e 3). Il sedimento presente nella parte superiore della benna viene immediatamente trasferito in contenitori di polietilene. I campioni di sedimento sono quindi trasferiti presso i laboratori del DIFTER e trattati nell'arco delle 24 ore con la seguenti procedure. Una frazione, esattamente pesata, del sedimento rappresentativa del totale è essiccata in stufa a 105° C fino al raggiungimento del peso costante (solitamente 48 h). Viene quindi calcolato il contenuto d'acqua percentuale con la formula:

$$H_2O\% = \frac{(P_u - P_s)}{P_u} \times 100 \quad \text{dove } P_u \text{ è il peso umido e } P_s \text{ il peso secco. I campioni}$$

essiccati sono macinati tramite mortaio automatico Pulverisette 2 munito di cestello e pestello in agata dura, fino ad ottenimento di una polvere fine con diametro particellare inferiore a 63 μm . I campioni così ottenuti vengono conservati in barattoli di polietilene

con chiusura ermetica fino alla mineralizzazione che precede l'analisi per la determinazione delle quantità totali dei metalli studiati.

Durante la fase di campionamento dei sedimenti si è proceduto simultaneamente all'acquisizione dei più comuni parametri chimico-fisici della colonna d'acqua. Tali operazioni sono state svolte utilizzando una sonda multiparametrica IM71 Idromar Figura 4. Con la sonda è stato possibile determinare i seguenti parametri chimico-fisici della colonna d'acqua: profondità, temperatura, salinità, conducibilità, solidi totali disciolti, pH, ossigeno disciolto, clorofilla a. Tutti i risultati vengono acquisiti in un data logger che li registra e poi tramite interfaccia COM ed apposito software vengono trasferiti sotto forma file .TXT in un personal computer.

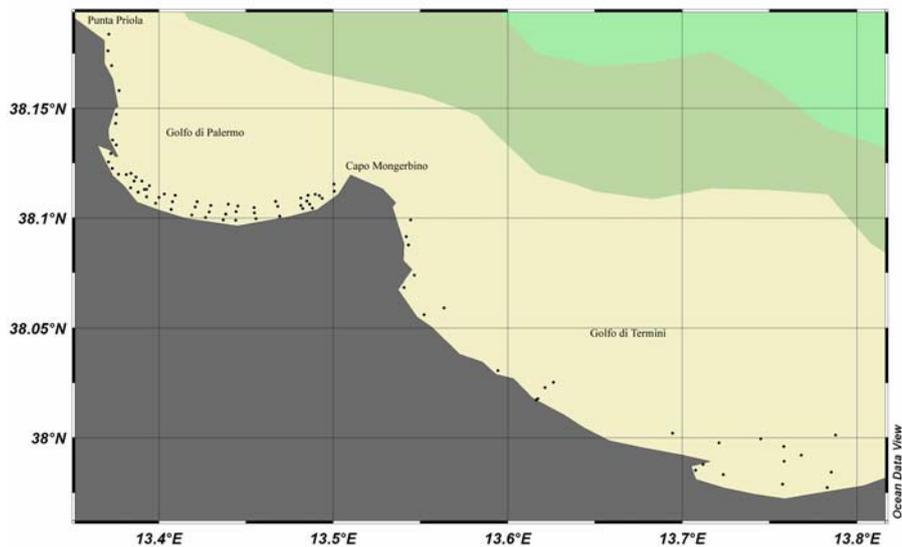


Figura 2: campionamenti nei golfi di Palermo e Termini

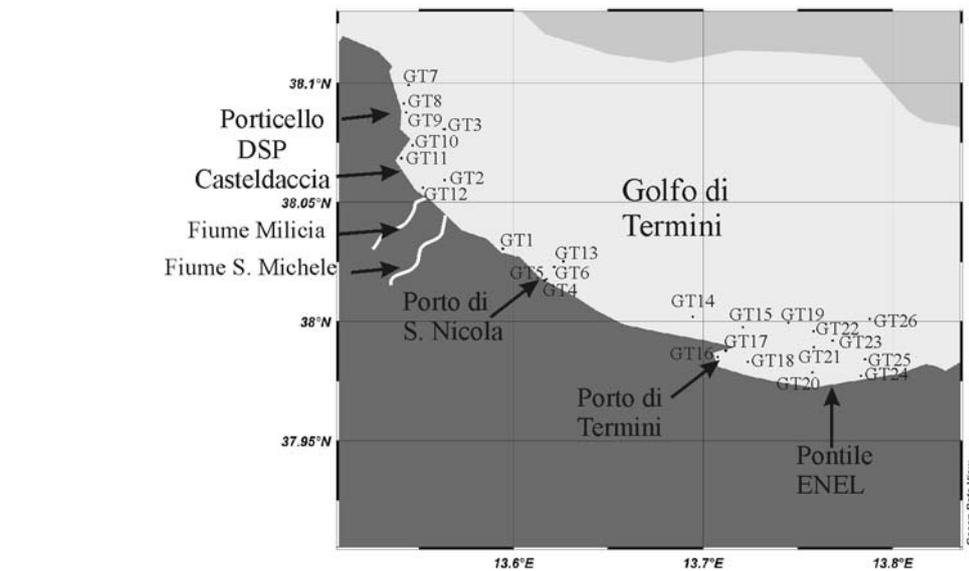
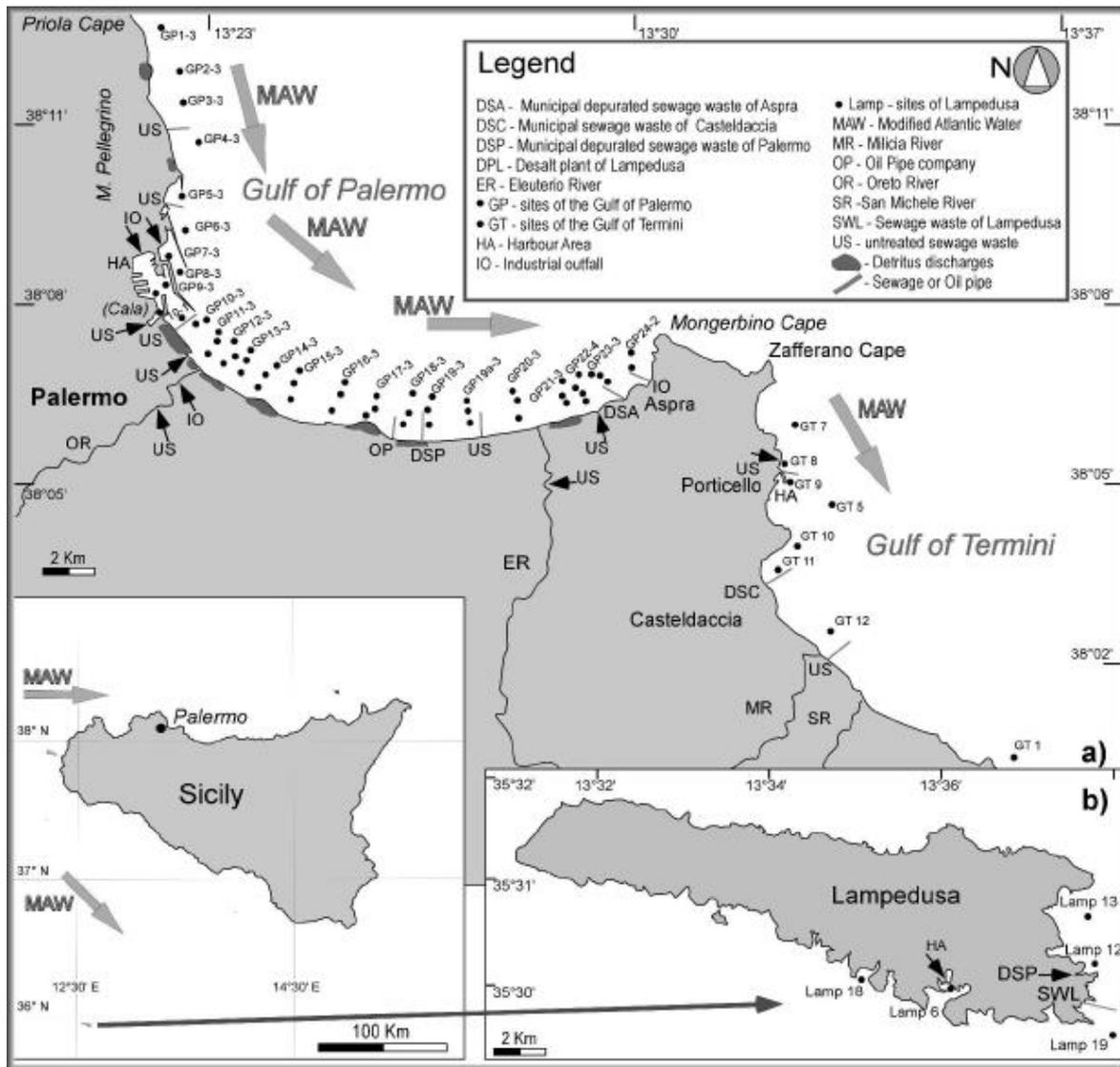


Figura 2a: dettaglio campionamento nel Golfo di Palermo (alto) e nel Golfo di Termini Imerese (basso)

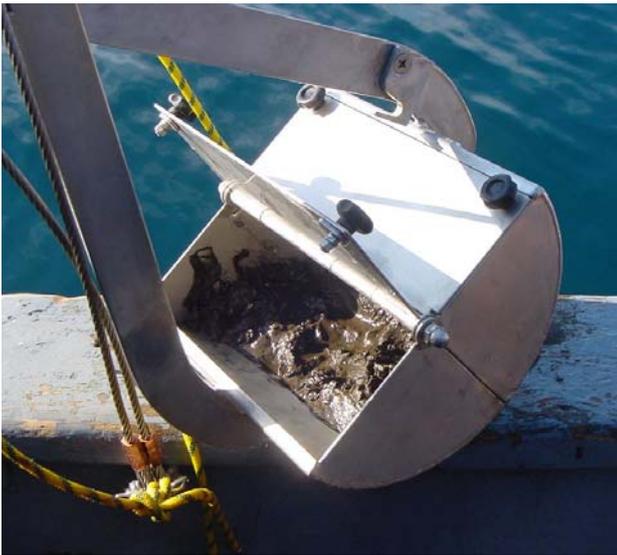


Figura 3a: benna Van Veen



Figura 3b: campione in bottiglia di pvc

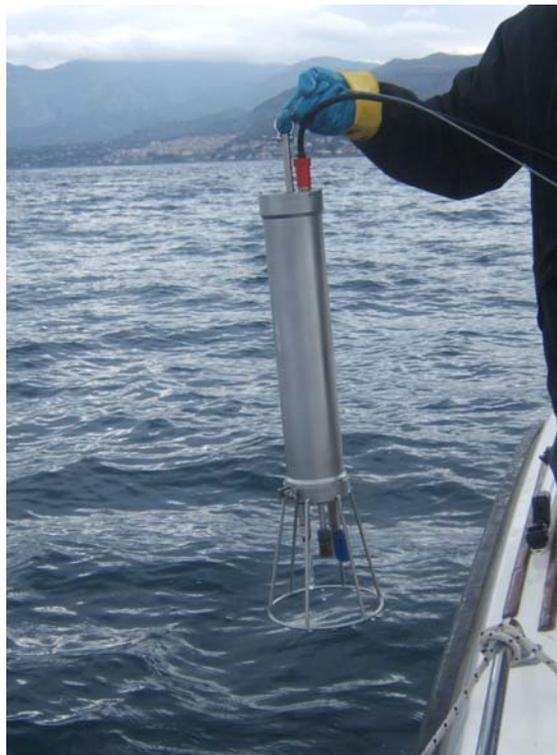


Figura 4: Sonda multiparametrica IM 71 (Idromar)

I dati sono quindi trasformati in .XLS e quindi utilizzabili per la loro georeferenziazione con programmi quali Ocean Data View (freeware).

Sigla Campioni	Latitudine N	Longitudine E	Batimetria (m)
GP 1-3	38°11'021"	13°22'289"	33,7
GP 2-3	38°10'572"	13°22'252"	30
GP 3-3	38°10'161"	13°22'388"	30

GP 4-3	38°09'480"	13°22'645"	30
GP 5-3	38°08'831"	13°22'548"	25
GP 6-3	38°08'582"	13°22'529"	30
GP 7-3	38°08'129"	13°22'413"	30
GP 8-3	38°07'990"	13°22'547"	36
GP 9-1	38°07'308"	13°22'164"	7
GP 9-2	38°07'528"	13°22'279"	20
GP 9-3	38°07'758"	13°22'350"	27
GP 10-1	38°07'185"	13°22'622"	10
GP 10-2	38°07'182"	13°22'889"	20
GP 10-3	38°07'213"	13°23'044"	28
GP 11-1	38°06'815"	13°23'041"	10
GP 11-2	38°07'000"	13°23'156"	22
GP 11-3	38°07'109"	13°23'218"	30
GP 12-1	38°06'701"	13°23'296"	10
GP 12-2	38°06'773"	13°23'506"	20
GP 12-3	38°07'002"	13°23'428"	31
GP 13-1	38°06'572"	13°23'586"	12
GP 13-2	38°06'776"	13°23'580"	21
GP 13-3	38°06'873"	13°23'685"	30
GP 14-1	38°06'391"	13°23'899"	11
GP 14-2	38°06'558"	13°24'017"	21
GP 14-3	38°06'649"	13°24'197"	30
GP 15-1	38°06'225"	13°24'437"	11
GP 15-2	38°06'439"	13°24'474"	21
GP 15-3	38°06'614"	13°24'571"	33
GP 16-1	38°06'0652"	13°25'137"	10
GP 16-2	38°06'292"	13°25'255"	20
GP 16-3	38°06'440"	13°25'322"	29
GP 17-1	38°06'005"	13°25'608"	10
GP 17-2	38°06'159"	13°25'735"	19
GP 17-3	38°06'332"	13°25'791"	30
GP 18-1	38°05'942"	13°26'225"	10
GP 18-2	38°06'101"	13°26'312"	19
GP 18-3	38°06'370"	13°26'398"	32
GP 19-1	38°05'934"	13°26'650"	9
GP 19-2	38°06'166"	13°26'656"	20
GP 19-3	38°06'317"	13°26'727"	27
GP 19a-1	38°05'972"	13°27'344"	10
GP 19a-2	38°06'132"	13°27'296"	20
GP 19a-3	38°06'280"	13°27'282"	30
GP 20-1	38°06'040"	13°28'160"	9
GP 20-2	38°06'310"	13°28'103	25
GP 20-3	38°06'445"	13°28'020"	35
GP 21-1	38°06'250"	13°28'950"	8
GP 21-2	38°06'332"	13°28'896"	20
GP 21-3	38°06'540"	13°28'888"	28
GP 22-1	38°06'258"	13°29'285"	10
GP 22-2	38°06'370"	13°29'190"	20

GP 22-3	38°06'458"	13°29'98"	28
GP 22-4	38°06'616"	13°29'133"	30
GP 23-1	38°06'533"	13°29'623"	10
GP 23-2	38°06'610"	13°29'521"	20
GP 23-3	38°06'640"	13°29'385"	30
GP 24-2	38°06'728"	13°30'33"	20
GP 24-3	38°06'916"	13°30'027"	30
GT 1	38°01'833"	13°35'66.2"	10
GT 2	38°03.552'	13°33.810'	32
GT 3	38°05'23.7"	13°33'12.1"	30
GT 4	38°01.030'	13°36.984'	3
GT 5	38°01.064'	13°37.041'	4
GT 6	38°01.372'	13°37.288'	17
GT 7	38°05'94.3"	13°32'66.5"	21
GT 8	38°05'48.2"	13°32'51.7"	2
GT 9	38°05'25.7"	13°32'59.3"	6
GT 10	38°04'43.0"	13°32'79.8"	10
GT 11	38°04'10.4"	13°32'43.5"	10
GT 12	38°03'36.5"	13°33'12.1"	15
GT 13	38°01.513'	13°37.574'	25
GT 14	38°00.117'	13°41.671'	14
GT 15	37°59.859'	13°43.266'	15
GT 16	37°59.104'	13°42.465'	7
GT 17	37°59.267'	13°42.721'	10
GT 18	37°58.983'	13°43.419'	10
GT 19	37°59.970'	13°44.697'	19
GT 20	37°58.722'	13°45.454'	9.8
GT 21	37°59.354'	13°45.507'	15
GT 22	37°59.759'	13°45.497'	18
GT 23	37°59.521'	13°46.100'	16.5
GT 24	37°58.633'	13°46.986'	6
GT 25	37°59.052'	13°47.121'	11.5
GT 26	38°00.067'	13°47.274'	26
LAMP 6	35°30.049'	12°26'285"	6
LAMP 12	35°29'789"	12°37'965"	11
LAMP 13	35°30'811"	12°37'766"	16
LAMP 18	35°29'953"	12°32'397"	30
LAMP 19	35°30'087"	12°35'321"	10

Tabella 1: sigla dei campioni prelevati nel golfo di Palermo, in quello di Termini, ed isola di Lampedusa e loro posizionamento.

Mineralizzazione dei campioni di sedimento per la determinazione di Cr, Cu, Hg, Pb, e Zn totali.

La metodica che serve a solubilizzare i metalli presenti nel sedimento (mineralizzazione o digestione) è stata messa a punto utilizzando come materiale di riferimento un sedimento marino con concentrazioni di Cr, Cu, Pb e Zn certificate,

fornito dal National Research Council Canada (NRCC) ed in particolare il PACS-2 marine sediment.

La procedura messa a punto prevede l'utilizzo di una miscela $H_2SO_4 : HNO_3$ 1 a 2 e l'utilizzo di un mineralizzatore a microonde a cavità aperta (CEM Star-system 2) con impostato un preciso set di temperature. Il processo si applica a 1000 mg di sedimento esattamente pesato a tale a quantità si aggiungono 10 mL di H_2SO_4 e 20 mL di HNO_3 il tutto è posto all'interno del mineralizzatore che è impostato per eseguire le rampe di temperatura riportate in tabella 2.

RAMPA	TEMPERATURA ° C	TAPPA
2 minuti	75	5 minuti
2 minuti	85	10 minuti
2 minuti	95	10 minuti
1 minuto	105	20 minuti
2 minuti	119	3 minuti
3 minuti	124	10 minuti
1 minuto	130	5 minuti
Aggiunta di 5 mL di HNO_3		
1 minuto	105	20 minuti
2 minuti	119	3 minuti
3 minuti	124	10 minuti
1 minuto	130	15 minuti
Aggiunta di 10 mL di H_2O_2		
1 minuto	105	20 minuti
2 minuti	119	3 minuti
3 minuti	124	10 minuti
1 minuto	130	15 minuti

Tabella 2: procedura di mineralizzazione dei sedimenti

A questo punto il campione viene lasciato raffreddare, filtrato attraverso filtri Millipore con pori di 47 μm e portato ad un volume di 100 mL in matraccio di classe A. Tutti i reagenti utilizzati sono di grado Suprapure; l'acqua utilizzata è distillata e demineralizzata di tipo I con resistività 18 $M\Omega cm^{-1}$. La concentrazione dei vari elementi è misurata mediante spettrofotometria di assorbimento atomico su fiamma utilizzando il metodo delle aggiunte standard per la costruzione delle curve di taratura. Lo spettrofotometro è un Varian AA220FS presente presso i laboratori del DIFTER.

I parametri strumentali utilizzati durante le misure sono stati ottimizzati in modo da ottenere la massima e stabile assorbanza e sono riportati in tabella 3.

I valori di concentrazione ottenuti dalle misure di assorbanza espressi in $mg L^{-1}$ per la soluzione sottoposta a misura sono convertiti in $mg Kg^{-1}$ (ppm) o in $\mu g Kg^{-1}$ (ppb) riferendosi, quindi, alla massa secca di campione di sedimento.

Elemento / metodo	Flusso	λ (nm)	Ritardo	tempo
Cu / Fiamma	0.16 mL sec ⁻¹ (a)	327.4	3''	6''
Cr / Fiamma	0.16 mL sec ⁻¹ (a)	357.9	3''	6''
Hg / Vapori Freddi	0.7 mL sec ⁻¹ (a) 0.02 mL sec ⁻¹ (b)	253.7	25''	36''
Pb / Fiamma	0.16 mL sec ⁻¹ (a)	217.0	3''	6''
Zn / Fiamma	0.16 mL sec ⁻¹ (c)	213.9	3''	6''

Tabella 3 (a) soluzione contenente l'analita; (b) soluzione contenente l'agente riducente (SnCl₂) (c) soluzione contenente l'analita dopo diluizione 1:11 vol:vol

Questa procedura è stata testata su un materiale di riferimento fornito dal Community Bureau of Reference (BCR) che consta di un sedimento di area portuale nel quale sono riportate e certificate le concentrazioni degli elementi metallici di interesse. La Tabella 4 riporta i risultati ottenuti da 10 misure effettuate sul materiale di riferimento ed il loro confronto con quelle certificate, espresso in tabella come recupero. Il recupero è calcolato come rapporto percentuale tra il valore medio delle concentrazioni misurate e il valore medio certificato.

	Cr($\mu\text{g g}^{-1}$)	Cu($\mu\text{g g}^{-1}$)	Hg($\mu\text{g g}^{-1}$)	Pb($\mu\text{g g}^{-1}$)	Zn($\mu\text{g g}^{-1}$)
Misurato	80.1±3	298±8	3.02±0.20	150±6	355±15
Certificato	90.7±4.6	310±12	3.04±0.20	183±8	364±23
Recupero %	88.3	96.1	99.3	82.0	97.5

Tabella 4: risultati di 10 misure effettuate sul mineralizzato del materiale di riferimento

Come si evince dalla Tabella 4 i risultati ottenuti dalla procedura di mineralizzazione sono soddisfacenti per ripetibilità (coefficiente di variazione basso) e, tranne che per il Pb (recupero del 82%), i recuperi sono compresi tra 88.3 ed il 97.5 % e quindi soddisfacenti. Il parziale recupero del Pb è probabilmente da imputarsi all'utilizzo di H₂SO₄ ed alla scarsa solubilità del solfato di piombo (parzialmente precipitato). Per ovviare a questo problema si è provata la sostituzione del H₂SO₄ con un eguale volume di HClO₄. La mineralizzazione ha portato ad un maggior recupero del Pb (da 82.0 a 90.1 %) tuttavia il recupero di Cr, in questo caso ha mostrato un drastico decremento (da 88.3 a 47.3 %) si verifica una perdita rilevante del metallo da quantificare, con valori sottostimati di circa il 50% dovuto all'utilizzo del HClO₄ che, reagendo col Cr, porta alla formazione di composti volatili che si allontanano

facilmente durante il trattamento dei campioni. Quanto detto trova conferma nelle analisi effettuate da Cary^[167] che riporta una grande perdita di Cr nei campioni di piante trattati con metodiche che richiedevano l'utilizzo di HNO₃ e HClO₄, attribuendo il fenomeno alla formazione e volatilizzazione del cloruro di cromile CrO₂Cl₂, che si forma a temperature di 116-150 °C durante la mineralizzazione con acidi.^[167,168] Tale procedura di mineralizzazione è stata quindi abbandonata e si è deciso di utilizzare quella che prevede l'utilizzo di H₂SO₄ per l'esecuzione di tutte le misure di concentrazione degli elementi metallici da qui a seguire.

Considerazioni sulla tipologia di campione da sottoporre a studio.

Nella tabella seguente si riporta lo studio granulometrico di alcuni campioni di sedimento prelevati all'interno del Golfo di Palermo.

sigla	% < 63 µm	63 µm < % < 125 µm	125 µm < % < 1 mm	% > 1 mm
GP 1-3	10.9	4.20	17.9	67.0
GP 2-3	23.0	31.0	43.7	2.20
GP 3-3	12.5	49.4	37.3	0.80
GP 4-3	16.6	55.4	18.5	9.50
GP 5-3	9.40	54.7	33.2	2.60
GP 6-3	5.60	33.8	59.1	1.50
GP 7-3	28.8	39.6	30.0	1.60
GP 8-3	29.3	32.2	33.8	4.70
GP 9-1	93.0	2.50	4.20	0.40
GP 9-2	64.2	23.8	10.2	1.90
GP 9-3	89.2	6.50	4.10	0.10
GP 10-1	6.30	1.60	21.2	70.9
GP 10-2	14.1	3.30	42.9	39.7
GP 10-3	9.90	18.1	38.6	33.3
GP 11-3	71.5	18.9	8.90	0.70
GP 12-3	79.1	14.5	6.20	0.20
GP 13-3	87.5	8.10	3.70	0.60
GP 14-3	79.6	12.3	7.20	0.90
GP 15-3	74.2	17.8	7.10	0.90
GP 16-3	29.5	11.2	39.6	19.6
GP 17-3	63.2	27.9	8.30	0.60
GP 18-3	50.4	13.3	18.2	18.1
GP 19-3	36.0	20.3	30.0	13.7
GP 19a-3	25.2	63.4	10.7	0.70
GP 20-3	42.8	47.7	9.30	0.20
GP 21-3	3.30	36.7	59.5	0.50
GP 22-3	4.00	39.5	55.8	0.70
GP 22-4	14.9	44.5	40.5	0.10
GP 23-3	3.50	30.5	65.6	0.30
GP 24-2	18.1	17.4	56.0	8.50
GP 24-3	10.8	59.1	27.8	2.30

Tabella 5: composizione granulometrica dei sedimenti del Golfo di Palermo

Come si evince dalla tabella 5 la composizione granulometrica dei campioni prelevati nel Golfo di Palermo è alquanto variabile. In particolare la granulometria diminuisce all'aumentare della batimetria ad eccezione dei campioni 09-1, 09-2, e 09-3, questi campioni sono quelli prelevati all'interno dell'area portuale e quindi la loro granulometria è fortemente influenzata dalle attività antropiche e dalla presenza (alla data di campionamento) del collettore fognario della Cala. Langston, Burt & Pope (1999) evidenziarono che analizzando la frazione di sedimento < 63 μm , isolata per setacciatura umida dal sedimento totale, si raggiungeva un obiettivo; cioè quello di normalizzare i risultati ottenuti ad una granulometria più omogenea, indipendentemente dalla composizione granulometrica, più soggetta a variabilità, del sedimento prelevato.^[104]

In questa fase si è proceduto alla verifica di tale assunzione anche per i sedimenti del Golfo di Palermo misurando, in dieci campioni, nel sedimento totale ridotto in polvere le concentrazioni dei metalli e comparando (mediante matrice di cross-correlazione) i risultati ottenuti con la quantità di frazione siltosa (< 63 μm) presente nel sedimento isolata per setacciatura da un'altra porzione dello stesso campione. I risultati sono riportati nella seguente tabella:

Campione	Profondità (m)	< 63 μm %	Cr ($\mu\text{g g}^{-1}$)	Cu ($\mu\text{g g}^{-1}$)	Pb ($\mu\text{g g}^{-1}$)	Zn ($\mu\text{g g}^{-1}$)
GP.10.1	10.0	6.30	17 \pm 1	32 \pm 2	4.4 \pm 0.7	83 \pm 6
GP.10.3	27.6	9.90	23 \pm 2	31 \pm 2	26 \pm 3	189 \pm 9
GP.11.1	10.0	13.3	21 \pm 2	14.2 \pm 0.7	9 \pm 1	87 \pm 7
GP.11.2	21.5	59.0	36 \pm 2	25 \pm 1	21 \pm 2	104 \pm 8
GP.11.3	30.0	71.5	64 \pm 3	63 \pm 3	69 \pm 5	170 \pm 8
GP.12.1	10.0	13.3	34 \pm 2	19 \pm 1	14 \pm 1	107 \pm 8
GP.12.2	20.0	35.7	36 \pm 2	33 \pm 2	28 \pm 2	185 \pm 9
GP.12.3	31.0	79.1	93 \pm 5	70 \pm 4	64 \pm 5	170 \pm 9
GP.13.1	11.6	21.9	16 \pm 1	17.4 \pm 0.9	10.2 \pm 0.9	82 \pm 6
GP.13.3	30.1	87.5	92 \pm 5	94 \pm 5	48 \pm 2	220 \pm 19

Tabella 6: concentrazioni di elementi metallici misurate nel sedimento totale e quantità di frazione fine presente nello stesso campione.

Dalla tabella si evince una variabilità dei risultati ottenuti in funzione della quantità di frazione <63 μm presente nel campione. Per valutare se tali variazioni siano statisticamente significative si è proceduto alla cross-correlazione mediante matrice dei risultati la tabella 7 mostra i risultati di questa analisi statistica.

	<63 μ m %	Zn	Cr	Cu	Pb	Profondità
<63 μ m %	1	0.597	0.914	0.850	0.845	0.789
Zn		1	0.692	0.762	0.735	0.858
Cr			1	0.931	0.872	0.781
Cu				1	0.834	0.802
Pb					1	0.889
Profondità						1

Tabella 7: matrice di cross-correlazione dei risultati di Tab. 3. In grassetto i valori statisticamente significativi (eccetto le diagonali) al livello di confidenza $\alpha=0.050$ (Two-tailed test).

Dalla tabella 7 si evince chiaramente che la quantità di frazione fine presente nei sedimenti dell'area studiata è correlata positivamente alla profondità di campionamento, inoltre le concentrazioni misurate di cromo rame e piombo sono anch'esse positivamente correlate alla quantità di frazione fine presente nel sedimento, quelle di zinco sebbene positivamente correlate non superano tuttavia la soglia di significatività statistica. Riassumendo, poiché gli elementi metallici tendono ad accumularsi preferenzialmente nelle frazioni argillose dei sedimenti, una misura di concentrazione effettuata sul sedimento *in toto* è influenzabile dalla quantità di limo presente nello stesso. Per consentire una migliore uniformità dei risultati, sulle concentrazioni degli elementi metallici nei sedimenti, evitando quindi che la differente granulometria, riscontrata in vari siti campionati, potesse influenzare il risultato delle nostre misure, dal campione umido viene quindi separata per setacciatura la frazione < 63 μ m la quale viene essiccata in stufa a 105 °C fino a peso costante. Tali frazioni vengono conservate in appositi barattoli con chiusura ermetica fino alle procedure preparative all'analisi. Sarà dunque la frazione < 63 μ m quella ad essere indagata nel prosieguo dei nostri studi ed a questa frazione si riferiranno tutti i risultati riportati a seguire.

Carota di sedimento

Nel Golfo di Palermo nel gennaio del 2004, a seguito di una collaborazione ad altra attività di ricerca, è stata prelevata una carota di sedimento nella zona antistante la foce del Fiume Oreto (38°06'968" Latitudine Nord; 13°23'230" Longitudine Est) e ad una batimetria di 21 metri. Per il prelievo della carota è stato utilizzato un carotiere a mano di pvc ed alluminio del diametro di 10 cm della IDROMAR di Genova, gestito a mano da un solo subacqueo. Il carotiere è stato infisso nel sedimento, sul fondo marino, applicando una pressione con rotazione che ne ha facilitato la penetrazione nel

sedimento soffice per 31 centimetri di profondità. La carota è stata siglata come GP Core. Lo studio delle carote di sedimento è uno strumento di fondamentale importanza nella valutazione dell'evoluzione della qualità ambientale in quanto permette di studiare in successione stratigrafica i sedimenti utili per la ricostruzione storica di ambienti marini. La carota è stata aperta in laboratorio, utilizzando prima un flex e poi un cutter in modo da tagliare il tubo di PVC che la conteneva e da dividerla così in due metà eguali utilizzando un filo di nylon dello spessore di 0,5 mm (Fig. 5).

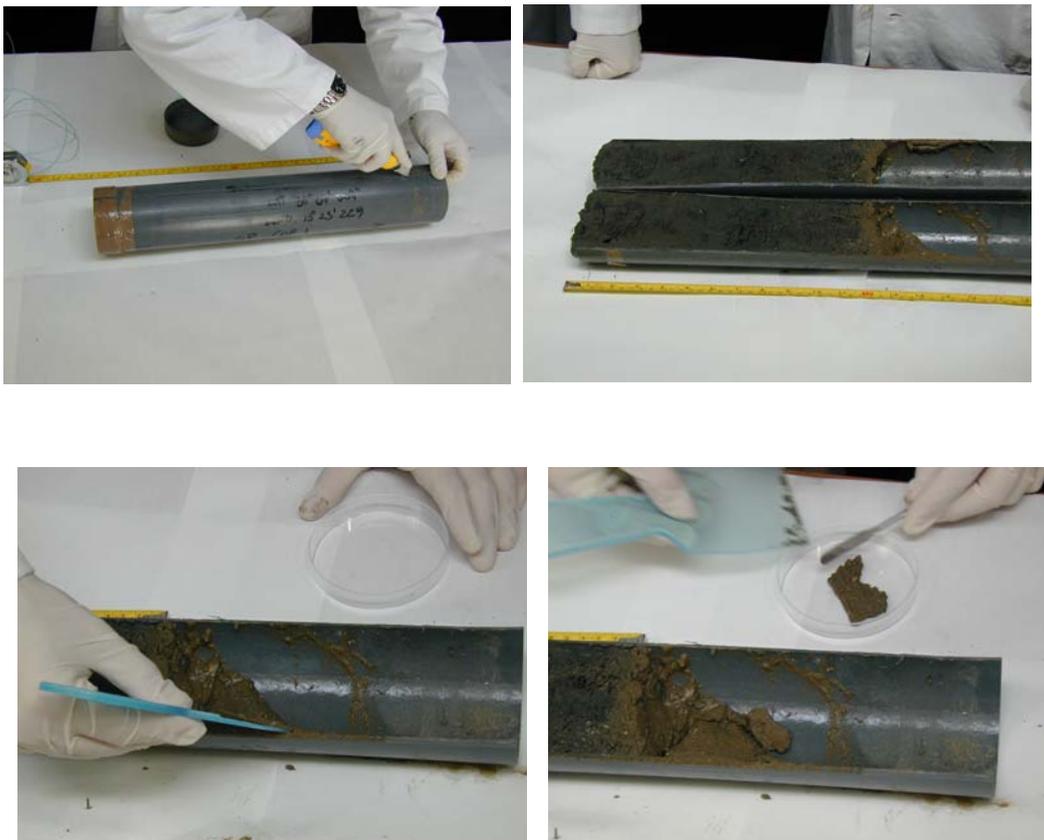


Figura 5: apertura della carota prelevata nel Golfo di Palermo.

Una volta aperta, il sedimento contenuto all'interno del tubo in PVC è stato campionato suddividendo la carota in “fettine” da 1 cm di spessore, in modo da ottenere una campionatura continua ad intervalli regolari di 1 cm. Ciascuna porzione è stata poi ulteriormente suddivisa in modo da avere, per ogni analisi (concentrazione dei metalli e studio della concentrazione di ^{210}Pb utile ai fini della datazione assoluta dei sedimenti recenti), una porzione di sedimento congruente.

I trenta campioni in cui è stata suddivisa la carota sono stati trattati e preparati seguendo gli stessi metodi utilizzati per quelli provenienti dalle bennate.

Anche in questo caso si è scelto di analizzare la frazione di sedimento <math><63 \mu\text{m}</math>. Le misure delle concentrazioni di Cr, Cu, Hg, Pb, e Zn sono state effettuate in ogni singola porzione.

Datazione della carota prelevata nel Golfo di Palermo

Il metodo scelto si basa sulla misura dell'attività del cosiddetto ^{210}Pb non supportato (Pb_{ex}) contenuto nelle varie sezioni della carota^[169,170]. Per comprendere cos'è il ^{210}Pb non supportato è necessario fare riferimento alla famiglia radioattiva dell'uranio. Il capostipite è l' ^{238}U , che ha un tempo di dimezzamento di 4,5 miliardi di anni, ed assicura l'esistenza della famiglia. La parte finale della serie dell'Uranio è mostrata nella Figura 6.

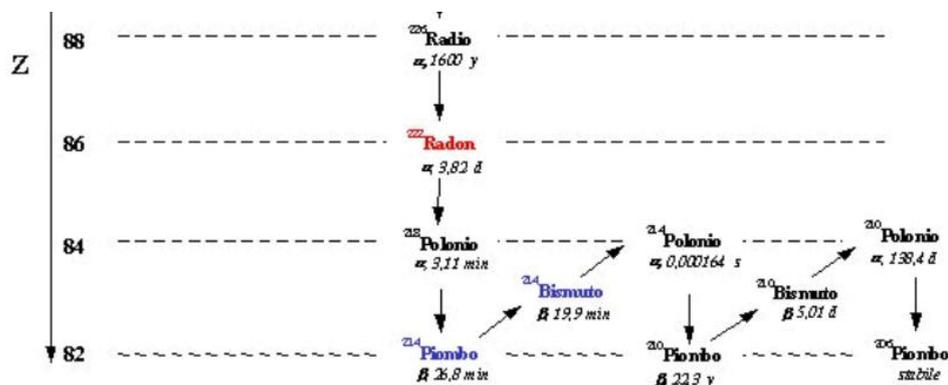


Figura 6. Parte finale della serie dell'Uranio.

Come si vede il ^{210}Pb discende dal ^{214}Pb ed entrambi discendono dal ^{226}Ra . Il tempo di dimezzamento del ^{226}Ra è di 1620 anni. Se il ^{210}Pb , presente nel sedimento provenisse esclusivamente dal ^{226}Ra , la sua attività si potrebbe considerare costante. La datazione del sedimento è possibile perché una parte del ^{210}Pb presente ha una diversa provenienza.

L'attività totale del ^{210}Pb , in ogni sezione, è data dal contributo proveniente dal decadimento del ^{226}Ra , presente nel sedimento, e da quello proveniente dal fallout diretto. Mentre il primo, se in equilibrio col ^{226}Ra , si può considerare costante, il secondo contributo decade con tempo di dimezzamento 22,3 anni. Quindi, considerando costante la quantità iniziale superficiale di $^{210}\text{Pb}_{\text{ex}}$, le attività delle singole sezioni variano esponenzialmente con tempo di dimezzamento del ^{210}Pb . Determinata in ogni sezione l'attività del ^{210}Pb totale e sottraendo da essa il contributo dovuto alla presenza di ^{226}Ra , rimane il contributo del piombo non supportato Pb_{ex} . Considerando

costante la velocità di sedimentazione, la profondità della sezione misurata sarà legata alla età dello stesso sedimento. Si può, perciò, procedere alla determinazione della velocità di sedimentazione mediante l'utilizzo di una formula di *fitting* delle attività del Pb_{ex} imponendo che questa attività vari esponenzialmente con la sezione^[171,172].

Dal coefficiente ottenuto è possibile trovare la velocità di sedimentazione cercata e quindi l'età media della singola sezione. Una conferma della bontà della datazione può essere ottenuta tramite misure integrate della distribuzione dell'attività del ^{137}Cs lungo il profilo della carota di sedimento^[173,174].

L'esame è stato condotto su una carota del diametro di 10 cm e lunga 30 cm prelevata nel Golfo di Palermo a una profondità di 21 m e a distanza di circa 800 metri dalla costa in data nel dicembre 2004.

La carota è stata sezionata in porzioni da 1 cm di spessore ed i campioni così ottenuti sono stati essiccati in stufa a 105°C per 24 ore. Ogni sezione è stata divisa in 2 aliquote. Una di queste due aliquote è stata destinata alle misure con spettrometria gamma. La massa umida di ogni singolo campione era di circa 40 g. Dopo l'essiccamento la massa di ogni campione si è ridotta a circa 20 g.

Ogni campione è stato setacciato con setaccio di 0.7 mm e messo in un contenitore tipo *Petri* da 60 mm di diametro ed 11 mm altezza per un volume di 23 cc.

Il contenitore pieno di sedimento è stato sigillato e dopo 20 giorni, tempo necessario al raggiungimento dell'equilibrio tra il ^{226}Ra ed i suoi discendenti compreso il ^{214}Pb , è stato sottoposto ad analisi spettrometria gamma ad alta risoluzione. In questo modo le attività dei due isotopi si possono considerare uguali. Determinando l'attività del ^{214}Pb si può risalire a quella del ^{226}Ra con cui è in equilibrio. Sottraendo questa attività da quella totale del ^{210}Pb si risale a quella del Pb_{ex} .

Le misure sono state effettuate mediante un rivelatore al germanio sottile di 2000 mm² di superficie della CANBERRA associato ad una adatta catena spettrometrica presso i laboratori del Dipartimento di Ingegneria Nucleare di Palermo (DIN).

Analisi dati e metodi statistici.

I Fattori di arricchimento

I fattori di arricchimento^[1,4,] sono uno dei parametri utilizzati nella valutazione dell'alterazione della qualità del sedimento marino rispetto al fondo naturale dell'area studiata. La formula sottostante definisce il fattore di arricchimento (E_f) come la

variazione percentuale tra la concentrazione del metallo misurata nel sito di studio (M_m) e il valore di fondo per lo stesso metallo nell'area studiata (M_{ref}).

$$E_f = \left(\frac{[M]_m}{[M]_{ref}} - 1 \right) \times 100$$

Una problematica attuale è l'ottenimento dei valori di fondo per le diverse aree mediterranee. Nel nostro caso i valori di fondo naturale, di ciascun metallo, per l'area studiata sono stati ottenuti dallo studio dell'area meno soggetta ad inquinamento presente nel golfo limitrofo a quello di Palermo ovvero la porzione Ovest del Golfo di Termini. La natura sedimentaria del Golfo di Termini è del tutto simile a quella del golfo di Palermo e, nell'area selezionata, lo sfruttamento del territorio è sicuramente inferiore.

Ratio-matching

Al fine di valutare la distribuzione geografica dei nostri risultati, è stata utilizzata una metodologia statistica, nota come rapporto di corrispondenza (ratio-matching). Questa metodologia permette l'ordinamento dei campioni sulla base della loro perturbazione causata da una possibile fonte di contaminazione, ed è basata sul presupposto che i rapporti delle concentrazioni di metalli di origine comune abbiano un comportamento simile a prescindere dalla diluizione dovuta a materiali inerti presente nella matrice sedimentaria. Questa tecnica è stata sviluppata nei primi anni settanta^[175], e successivamente modificata^[176], ed è stata utilizzata nella valutazione della distribuzione areale di metalli in tracce nella frazione fine di sedimenti costieri^[177].

Questa tecnica prevede la costruzione una matrice di similarità che verrà sfruttata per effettuare successive analisi di clustering^[178].

Supponendo che m parametri analitici sono stati misurati per ciascuno dei campioni n , n matrici triangolari X saranno realizzate con n elementi:

$$X_{ij}^{\alpha} = \frac{C_i^{\alpha}}{C_j^{\alpha}}$$

dove C_i^{α} è la concentrazione del metallo i nel campione α ; adesso, Y matrici saranno costruite partendo dai rapporti

$$Y_{ij}^{\alpha\beta} = \frac{X_{ij}^{\alpha}}{X_{ij}^{\beta}}$$

$$\begin{bmatrix} 1 & & & & & & \\ Z_{AB} & 1 & & & & & \\ Z_{AC} & Z_{BC} & 1 & & & & \\ Z_{AD} & Z_{BD} & Z_{CD} & 1 & & & \\ Z_{AE} & Z_{BE} & Z_{CE} & Z_{DE} & 1 & & \\ Z_{AF} & Z_{BF} & Z_{CF} & Z_{DF} & Z_{EF} & 1 & \end{bmatrix}$$

i valori 1 nella diagonale rappresentano le similarità di ogni sito rispetto a se stesso.

Tale matrice predisposta quindi per i 5 elementi misurati nei siti di campionamento viene utilizzata, come precedentemente detto, da metodi clustering per la visualizzazione dei risultati^[179].

Procedure di clustering

Un gran numero di procedure di clustering gerarchico possono essere trovate in letteratura. Per una rassegna sulle tecniche classiche si veda per esempio Anderberg (1973)[178]. Nel corso delle attività del Dottorato di Ricerca l'attenzione si è concentrata sull'analisi dei cluster che utilizza "average linkage" (ALCA), per poter produrre un dendrogramma in grado di descrivere graficamente l'organizzazione gerarchica dei siti di campionamento sulla base delle concentrazioni degli elementi metallici misurati. L'albero di connessione di un grafo, connesso e con distanze tra i cluster non orientate, è un albero che contiene tutti i vertici del grafo, ma contiene soltanto un sottoinsieme dei nodi, cioè solo quelli necessari per connettere tra loro tutti i vertici con uno e un solo cammino. Infatti ciò che differenzia un grafo da un albero è che in quest'ultimo non sono presenti cammini multipli tra due nodi. L'albero di connessione è meglio noto con il termine inglese Spanning Tree (ST). Nel caso in cui le distanze tra i cluster siano pesate si può definire anche l'albero di connessione minimo, o minimum spanning tree (MST). Un MST non è altro che un albero di connessione nel quale sommando le distanze tra i cluster si ottiene un valore minimo. Nel grafico MST i punti strettamente collegati sono tra loro anche i più simili.

Analisi delle serie storiche

L'analisi delle serie temporali è stata effettuata sul set di dati ottenuti per rivelare la presenza di oscillazioni stagionali o cicliche e trend presenti nel sedimento ed estrarle. Queste componenti potrebbero essere presenti in una serie temporale in aggiunta a componenti irregolari, come il rumore bianco e rosso. Il presupposto

fondamentale per l'analisi standard di una serie temporale è che la serie sia stazionaria. Tuttavia, molte serie temporali in economia, geologia, climatologia etc. violano le condizioni di stazionarietà. L'analisi spettrale classica può essere utilizzata per studiare la presenza di fluttuazioni periodiche e stagionali in una serie temporale univariata, ma può essere applicata anche a processi non stazionari^[180,181]. Il Metodo multitaper (MTM) è una delle tecniche più utilizzate per l'analisi spettrale di una serie temporale. MTM è un metodo non parametrico che non utilizza un modello scelto “a priori” per il fitting dei dati (ad esempio, un modello autoregressivo), ma la struttura del modello è calcolata a partire dai dati componenti la serie stessa. Questo metodo è in grado di identificare i picchi spettrali con maggiore affidabilità e una risoluzione più alta rispetto alla classica analisi spettrale^[182]. MTM calcola una serie di K (tapers) stime indipendenti dello spettro di potenza (modulo quadro della trasformata di Fourier della serie temporale). Lo spettro complessivo è ottenuto facendo la media delle stime indipendenti in modo da ridurre la varianza ed ottenere una stima più stabile rispetto a quella dei metodi classici. MTM permette il rilevamento di segnali armonici e quasi-armonici (narrowband signals).

La significatività statistica dei picchi armonici è stata testata contro l'ipotesi di un processo globale di red-noise, stimato empiricamente dai dati.

La significatività statistica di un picco spettrale rispetto al red-noise può essere calcolata dalla distribuzione χ^2 per i limiti di confidenza scelti (50, 95 e 99%). Un secondo test utilizzato per la ricerca delle componenti puramente armoniche è F-test^[183], in questo caso i picchi sono accettati o rifiutati in base al confronto con il white-noise locale, i livelli di fiducia per il rilevamento di un segnale armonico significativo sono anche in questo caso 50, 95, e 99%. Al fine di rendere i risultati più affidabili, si prenderanno in considerazione solo i picchi che sono significativi in entrambi gli spettri. Dopo che le componenti periodiche sono state identificate, e le frequenze isolate, queste devono essere prese in considerazione nella decomposizione della serie storica.

La decomposizione classica di una serie storica è basata sul modello additivo in cui la serie è descritta da tre componenti additive^[184]:

$$X(t_i) = T(t_i) + S(t_i) + r(t_i)$$

dove $T(t_i)$, $S(t_i)$ e $r(t_i)$ sono rispettivamente il trend, la stagionalità e i residui.

Abbiamo estratto le componenti Stagionalità e Trend utilizzando una procedura detta “Seasonal-Trend decomposition procedure based on Loess” (STL)^[185]

La natura non parametrica della procedura di decomposizione STL permette di identificare Trend e Stagionalità che non possono essere valutati dalla tradizionale analisi di trend lineare.

La procedura di LOESS o LOWESS (locally weighted scatterplot smoothing), utilizza polinomi di p-esimo grado per il fitting di sottointervalli di una serie temporale per mezzo di regressioni pesate. Una buona estrazione delle componenti citate viene raggiunta tenendo conto dei periodi corrispondenti ai picchi estratti dall’analisi spettrale tramite MTM.

Tali componenti isolate saranno, riportate nella sezione dedicata ai risultati ottenuti sulla carota di sedimento.

RISULTATI E DISCUSSIONE

Il Golfo di Palermo, il Golfo di Termini e Lampedusa (analisi spaziale)

In questa sezione si discuteranno i risultati derivanti dalle misure di spettrofotometria di assorbimento atomico effettuate sui campioni di sedimento prelevati nelle stazioni del Golfo di Palermo, in quello di Termini Imerese. I risultati saranno anche confrontati con quelli ottenuti da sedimenti prelevati in un'area marina protetta l'isola di Lampedusa sempre riportati in Tabella 8.

Nella tabella che segue sono riportate le concentrazioni, espresse in ppm, dei metalli Cr, Cu, Hg, Pb, e Zn misurate sui campioni di sedimento mediante la procedura analitica descritta nella sezione materiali e metodi.

Sito	Cr(ppm)	Cu(ppm)	Hg(ppb)	Pb(ppm)	Zn(ppm)
GP.1.3	13.3	10.5	116	13.5	67.0
GP.2.3	20.0	16.7	112	15.4	47.2
GP.3.3	17.1	16.6	100	18.5	55.2
GP.4.3	19.8	21.6	194	29.7	58.6
GP.5.3	22.5	32.8	336	33.0	66.9
GP.6.3	36.6	28.7	245	29.3	91.6
GP.7.3	33.2	90.7	517	41.4	187
GP.8.3	46.3	196	952	57.4	269
GP.9.1	69.9	698	2655	220	752
GP.9.2	48.7	183	1352	58.9	235
GP.9.3	69.0	335	1954	65.7	282
GP.10.1	44.9	120	907	50.3	332
GP.10.2	56.8	94.6	971	56.8	287
GP.10.3	51.2	72.2	907	45.9	216
GP.11.1	29.1	38.2	459	37.2	87.7
GP.11.2	59.8	58.0	578	52.6	162
GP.11.3	68.3	78.0	1103	62.5	220
GP.12.1	49.5	53.2	431	39.7	142
GP.12.2	53.0	49.6	503	43.3	163
GP.12.3	86.6	70.1	925	55.8	221
GP.13.1	33.6	44.7	435	41.4	125
GP.13.2	43.2	48.3	423	38.1	106
GP.13.3	83.2	73.2	752	57.9	166
GP.14.1	22.5	30.8	711	39.6	65.5
GP.14.2	31.1	32.7	277	34.4	78.0
GP.14.3	48.3	52.5	557	47.8	107
GP.15.1	24.3	30.2	235	26.8	73.4
GP.15.2	32.7	34.3	338	30.8	82.0
GP.15.3	51.2	58.4	662	41.0	113
GP.16.1	29.5	29.9	230	40.1	91.3
GP.16.2	39.5	52.1	412	35.4	84.7
GP.16.3	44.9	36.7	366	27.7	79.2
GP.17.1	21.6	19.9	594	39.4	56.3
GP.17.2	29.5	28.6	243	30.8	68.1

GP.17.3	48.0	52.4	542	45.0	102
GP.18.1	19.8	11.7	625	14.1	44.0
GP.18.2	26.9	24.0	445	24.9	58.3
GP.18.3	48.7	40.9	385	39.3	80.3
GP.19.1	32.3	23.5	293	36.1	83.7
GP.19.2	40.0	30.3	260	32.0	77.5
GP.19.3	63.8	35.4	314	44.7	97.8
GP.19a.1	14.2	9.3	28.6	7.3	34.8
GP.19a.2	44.1	28.4	220	21.4	87.8
GP.19a.3	38.5	30.2	397	28.4	88.4
GP.20.1	28.9	15.8	59.3	24.8	62.2
GP.20.2	55.0	23.1	89.1	24.5	108
GP.20.3	53.6	28.0	190	42.3	203
GP.21.1	40.6	18.2	85.8	30.1	82.8
GP.21.2	41.3	18.8	63.4	6.0	71.5
GP.21.3	50.7	21.4	156	39.9	94.2
GP.22.1	59.5	34.9	54	15.5	109
GP.22.2	51.2	29.5	61.7	16.5	104
GP.22.3	57.8	24.1	67.9	19.0	85.7
GP.22.4	55.6	26.8	78.9	27.1	92.5
GP.23.1	44.1	19.8	146	17.6	78.9
GP.23.2	72.7	24.8	96.1	19.4	166
GP.23.3	31.3	21.6	108	17.2	71.2
GP.24.2	65.8	28.5	101	21.3	103
GP.24.3	41.0	25.6	171	13.2	77.4
G.T. 1	47.4	19.5	45.3	1.9	96.8
G.T. 2	9.7	7.1	10.3	udl	75.9
G.T. 3	59.2	20.3	100	17.9	98.7
G.T. 4	44.8	309	75.2	48.9	304
G.T. 5	20.5	62.6	34.1	4.8	113
G.T. 6	52.6	17.6	42.8	8.8	90.1
G.T. 7	28.7	16.0	60.0	23.0	91.1
G.T. 8	11.8	44.0	46.0	23.2	72.5
G.T. 9	23.3	45.5	173	34.0	132
G.T. 10	56.9	21.8	75.8	44.5	108
G.T. 11	35.1	15.2	29.6	19.9	173
G.T. 12	47.7	16.1	96.7	15.1	93.5
G.T. 13	53.3	16.4	54.6	11.2	91.4
G.T. 14	54.4	10.6	30.8	1.3	82.2
G.T. 15	38.9	16.7	47.0	5.2	103
G.T. 16	45.5	60.8	46.1	22.0	115
G.T. 17	69.6	23.3	50.4	14.0	104
G.T. 18	42.2	12.6	26.3	5.7	89.4
G.T. 19	31.9	9.9	34.6	udl	54.0
G.T. 20	46.8	11.4	2.7	3.9	63.5
G.T. 21	41.0	10.4	27.1	2.8	71.7
G.T. 22	38.0	12.5	20.6	udl	55.6
G.T. 23	37.5	10.8	31.2	1.3	58.2
G.T. 24	41.6	12.4	49.2	1.7	60.6
G.T. 25	41.7	11.9	26.0	udl	88.1
G.T. 26	56.1	15.3	29.5	5.5	58.0

LAMP.12	1.0	5.0	7.3	udl	16.2
LAMP.13	3.8	1.8	11.5	udl	14.4
LAMP.18	8.8	4.9	21.3	3.8	27.6
LAMP.19	4.9	7.3	6.1	8.9	37.2
LAMP.6	17.0	142	105	45.9	89.7

Tabella 8: concentrazioni misurate nei campioni di sedimento delle aree studiate

Questi valori di concentrazione sono stati utilizzati per l'ottenimento di mappe tematiche dedicate all'inquinamento causato da ciascun metallo nelle aree studiate. Le elaborazioni sono state effettuate mediante il Software Ocean Data View (freeware), e sono riportate in figura 7.

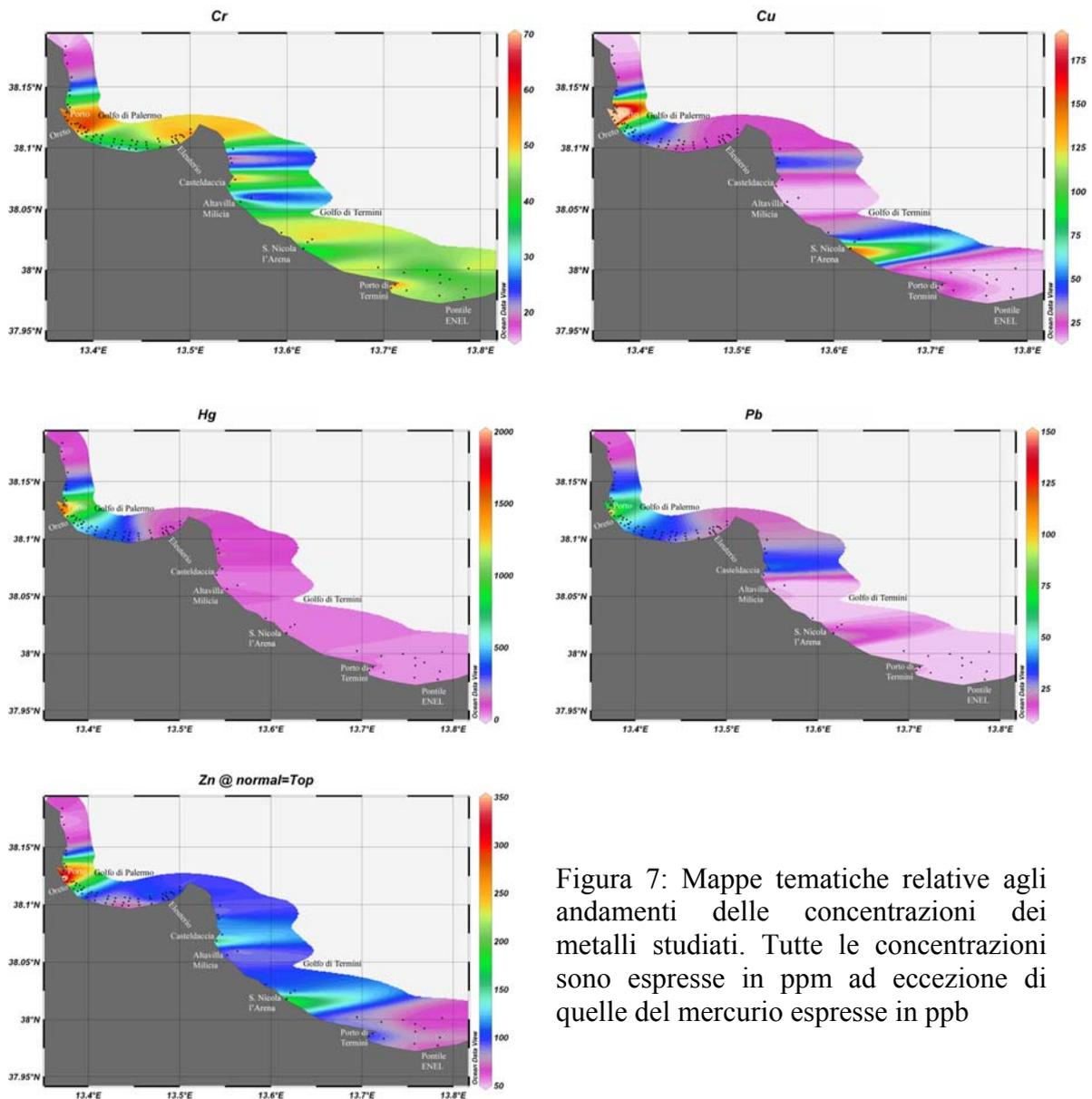


Figura 7: Mappe tematiche relative agli andamenti delle concentrazioni dei metalli studiati. Tutte le concentrazioni sono espresse in ppm ad eccezione di quelle del mercurio espresse in ppb

Dalle figure che descrivono l'andamento nello spazio delle concentrazioni di Cr, Cu, Hg, Pb, e Zn appare evidente che tutta l'area geografica appartenente al Golfo di Termini denota un minor tasso di contaminazione dei sedimenti (per gli inquinanti studiati) rispetto all'area relativa al Golfo di Palermo. In oltre, poiché in diversi campioni del Golfo di Palermo, i valori di concentrazione dei metalli studiati sono di un ordine di grandezza superiore a quelli mediamente misurati nei campioni del Golfo di Termini, si osserva, nelle figure, un appiattimento della soglia di discriminazione tra i campioni del Golfo di Termini. Risulta quindi utile differenziare i due siti studiati, anche nella costruzione delle mappe tematiche, onde meglio evidenziare le , seppur piccole, differenze tra le diverse aree studiate nel Golfo di Termini.

Il golfo di Palermo.

I risultati ottenuti per il golfo di Palermo mostrano come la presenza di fonti inquinanti possano influenzare diverse caratteristiche (sia fisiche che chimiche) dei sedimenti marini studiati. Infatti, la prima attenzione va rivolta alla diversa composizione in limo nei sedimenti (figura 8). I campioni prelevati in prossimità di (a) scarichi fognari, (b) ambienti portuali, (c) foci di fiume hanno generalmente un arricchimento in sostanza limosa rispetto ad altri campioni prelevati a stessa batimetria ma in assenza delle predette fonti di alterazione (Figura 8). A titolo di esempio si confrontino le composizioni in frazione argillosa dei campioni GP 09.1 (porto), GP 13.1 (Oreto), GP 16.1 (Bandita), GP 21.1 (Eleuterio) e GP 06.3 (Arenella), GP 08.3 (porto industriale) e GP 21.3 (Eleuterio).

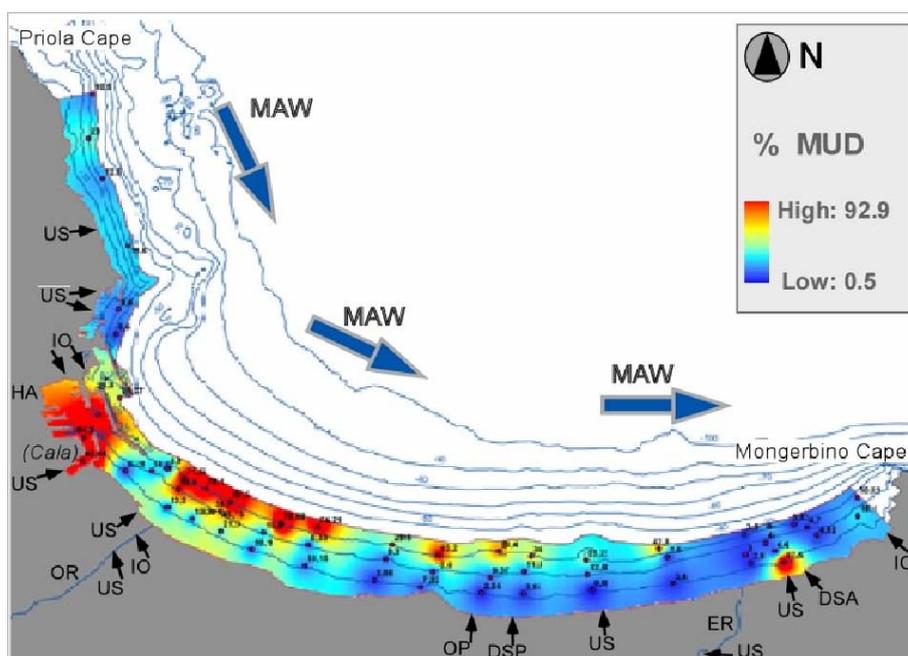


Figura 8: distribuzione spaziale di limo (mud %) nei campioni del Golfo di Palermo

La seconda causa di alterazione è la composizione chimica. Differenti tipi di limo hanno differenti arricchimenti in metalli.

In particolare, si osserva che gran parte della porzione Nord-Occidentale del Golfo di Palermo (dal campione GP 01.3 al campione GP 06.3) mostra una omogenea e bassa concentrazione degli elementi metallici studiati questi valori di concentrazione vanno tuttavia incrementando con l'avvicinarsi all'area portuale adibita anche ad attività industriali (GP 07.3 e GP 08.3). I campioni prelevati all'interno del "porto turistico" (GP 09.1, GP 09.2 e GP 09.3) mostrano valori di concentrazione elevati per tutti gli elementi metallici misurati. Si può, inoltre, osservare un gradiente negativo di concentrazione per tutti i metalli, ad eccezione del cromo (figura 9), spostandosi verso Est rispetto all'area portuale (GP 10, GP 11, e GP 12 GP 13). Dal transetto GP 19 i valori delle concentrazioni misurate ritornano ai bassi valori della porzione Occidentale del golfo. Sulla base della distribuzione delle probabili fonti di inquinamento, situate lungo il golfo di Palermo, si è deciso di dividere in cinque zone o aree il golfo stesso. Queste aree indicate nelle figure 9-13 sono: l'area Nord Ovest (NW); L'area Portuale (HA); l'area prospiciente la foce del fiume Oreto (OR); l'area centrale del golfo, prospiciente la zona della Bandita (CA); l'area Nord Est prospiciente Aspra (NE).

Anche l'analisi statistica basata sulla combinazione del Box & Whisker (B & W) plot e del Multiple Range Test (MRT) consente di distinguere queste aree in base alle concentrazioni dei metalli studiati.

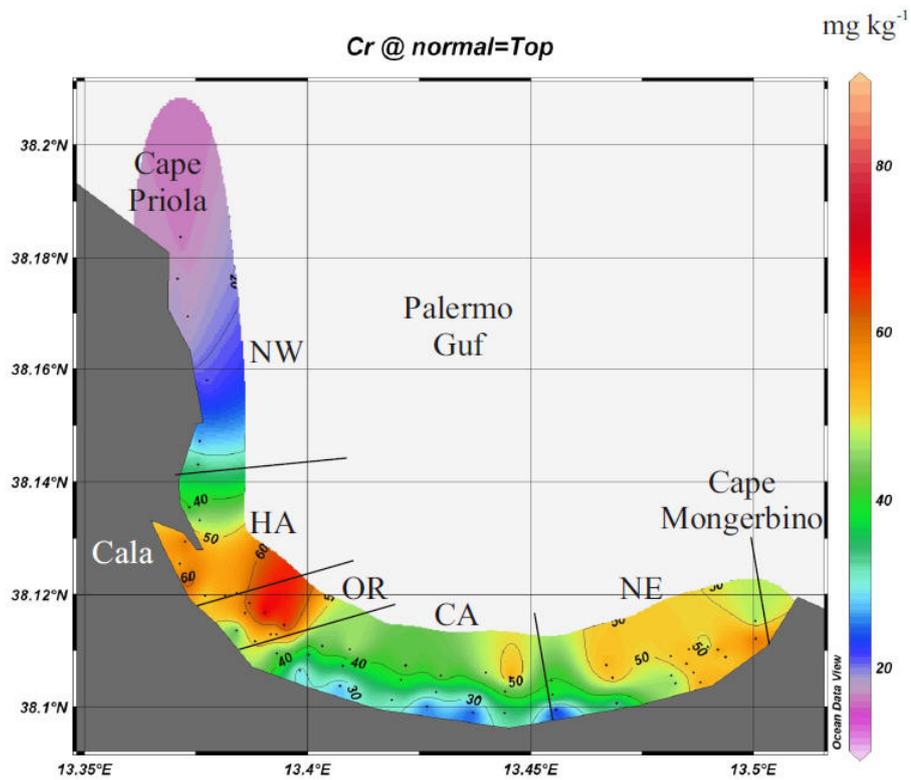


Figura 9: distribuzione spaziale delle concentrazioni di cromo nei sedimenti del Golfo di Palermo

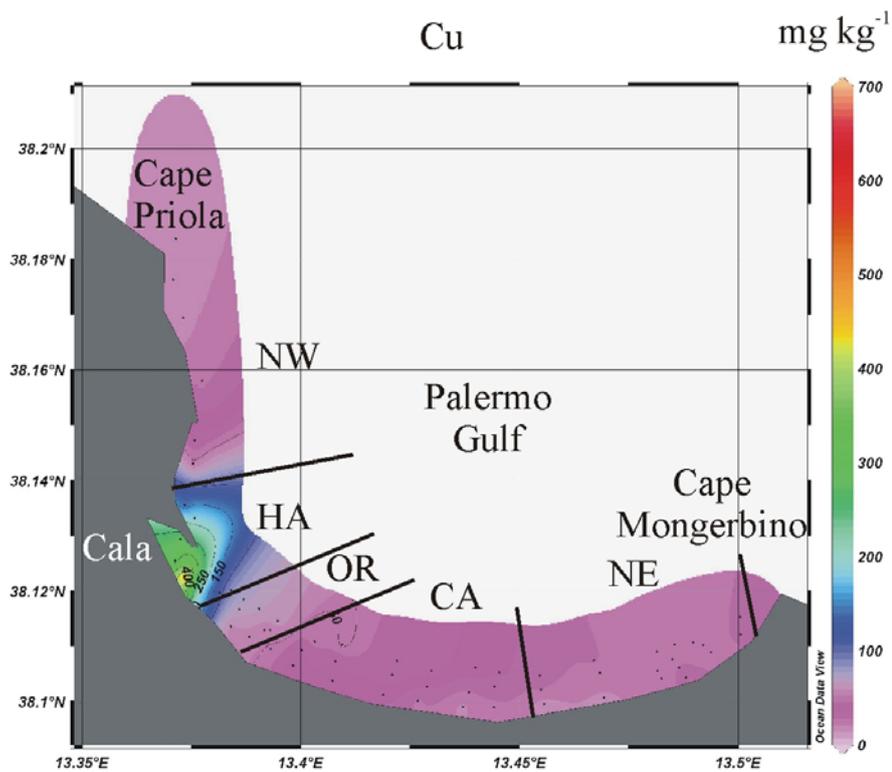


Figura 10: distribuzione spaziale delle concentrazioni di rame nei sedimenti del Golfo di Palermo

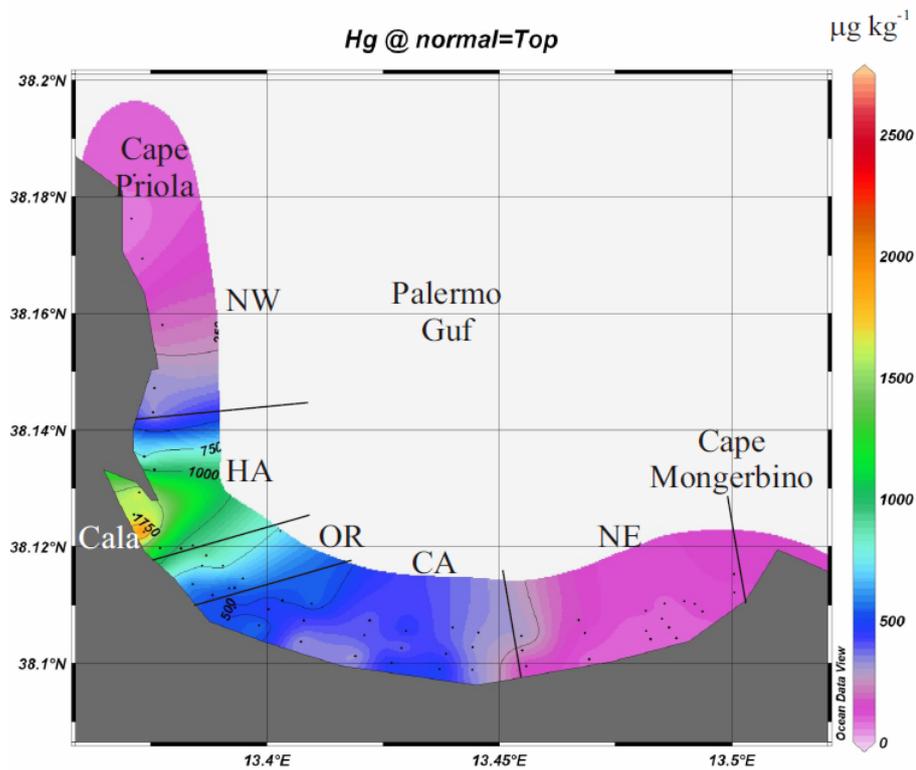


Figura 11: distribuzione spaziale delle concentrazioni di mercurio nei sedimenti del Golfo di Palermo

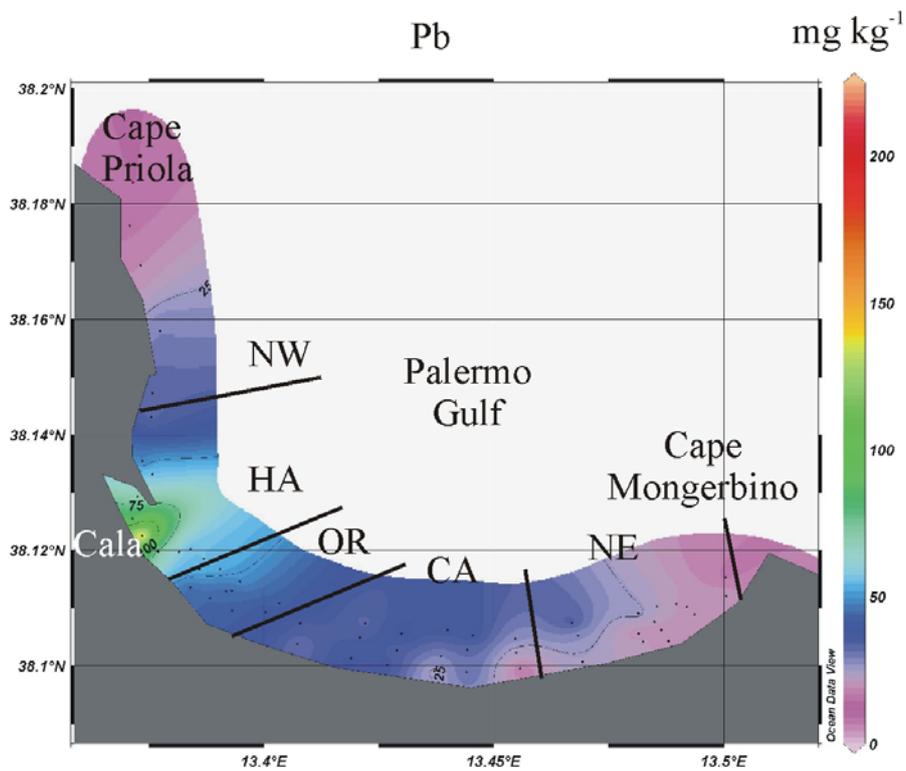


Figura 12: distribuzione spaziale delle concentrazioni di piombo nei sedimenti del Golfo di Palermo

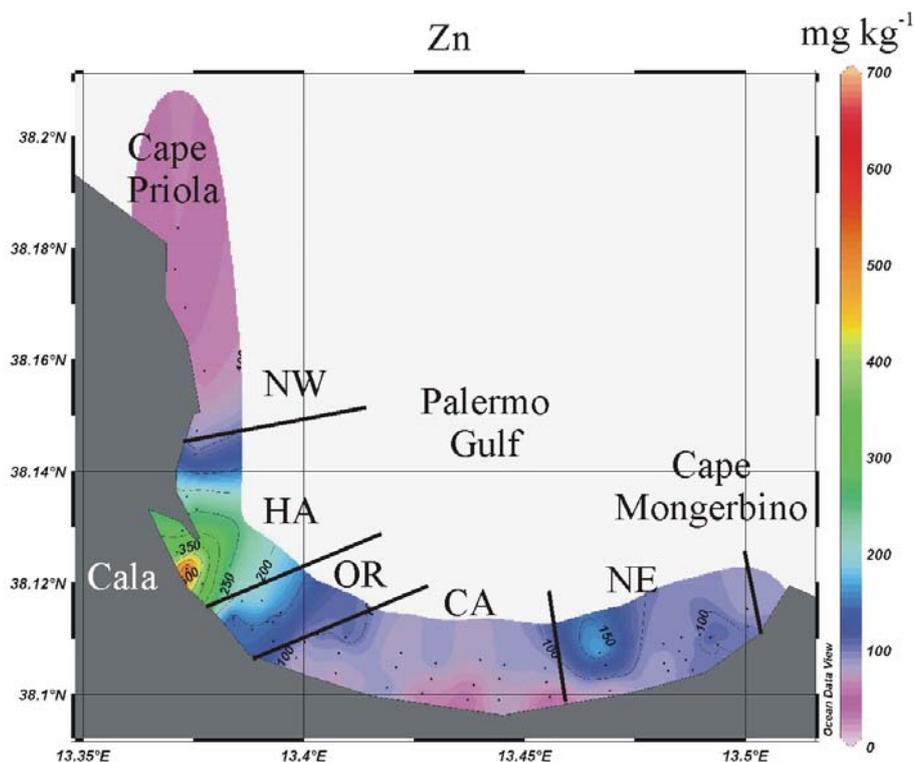
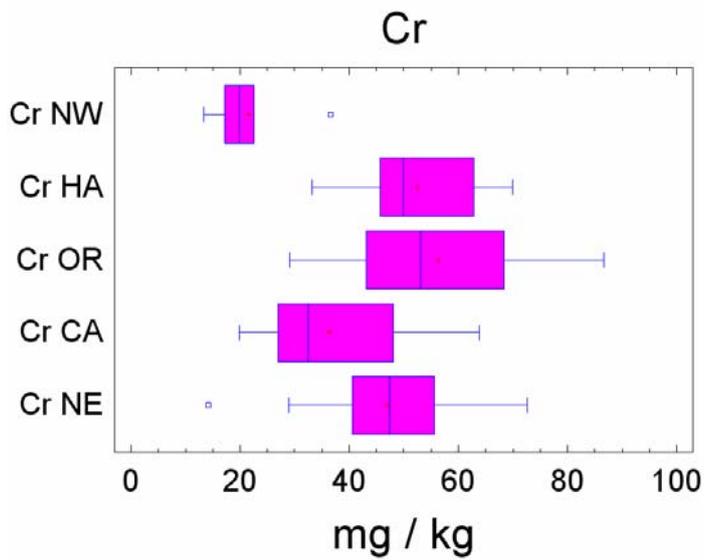
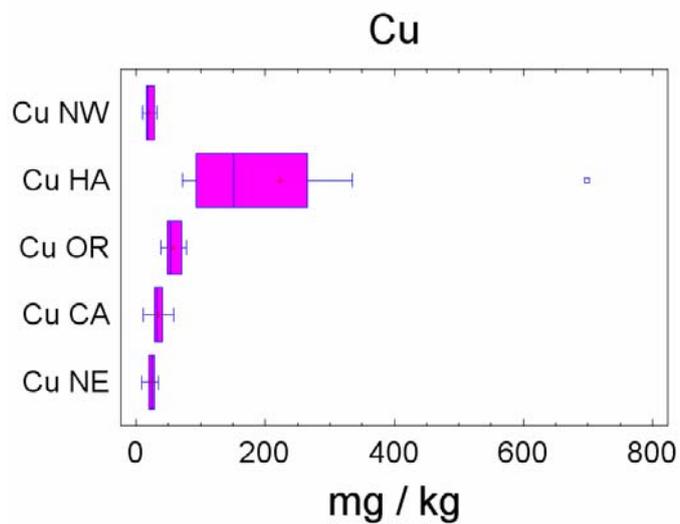


Figura 13: distribuzione spaziale delle concentrazioni di mercurio nei sedimenti del Golfo di Palermo

Nei grafici B&W sono riportati: la mediana (linea nel box), la media (croce), gli outlier valori statisticamente distanti dalla distribuzione del set di dati (quadrati), e i limiti di tale distribuzione che è espressa dai “baffi” orizzontali che si dipartono dal box. In particolare, dalla valutazione di quanto è riportato nelle figure 14 e 15, emerge che le zone maggiormente soggette ad inquinamento da metalli sono quella portuale e quella immediatamente alla sua destra (OR). Sebbene per molti degli inquinanti studiati si possa pensare quindi ad un effetto diffusivo (dall’area HA a quella OR) favorito anche dalla direzione delle correnti dominanti (figura 2), ciò non è sicuramente valido per il Cr. Sembra infatti, plausibile, che tale elemento possa essere immesso in quest’area proprio attraverso la foce del Fiume Oreto lungo il quale sono presenti scarichi abusivi di acque reflue. Concentrazioni più alte, rispetto al valore medio dell’area NW, si ritrovano anche nell’area prospiciente Aspra.

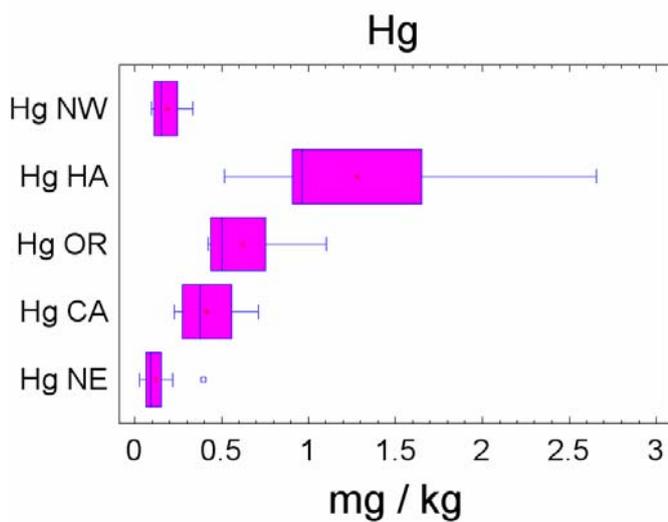


Multiple Range Tests			
Method: 95.0 percent LSD			
	Count	Mean	Homogeneous Groups
Cr NW	6	21.545	X
Cr CA	18	36.3622	X
Cr NE	18	46.9956	X
Cr HA	8	52.4962	X
Cr OR	9	56.2544	X



Multiple Range Tests			
Method: 95.0 percent LSD			
	Count	Mean	Homogeneous Groups
Cu NW	6	21.1467	X
Cu NE	18	23.8233	X
Cu CA	18	34.6739	X
Cu OR	9	57.0322	X
Cu HA	8	223.655	X

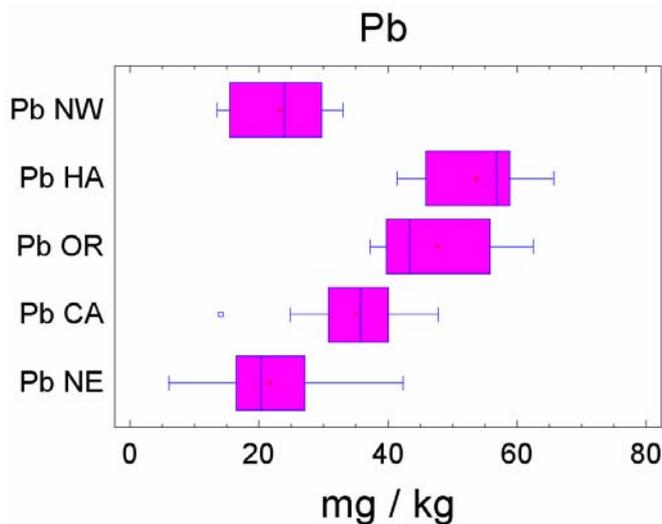
Figura 14: B & W plot (sx) e MRT (dx) per le concentrazioni di Cu e Cr relative alle 5 aree del golfo



Multiple Range Tests

Method: 95.0 percent LSD

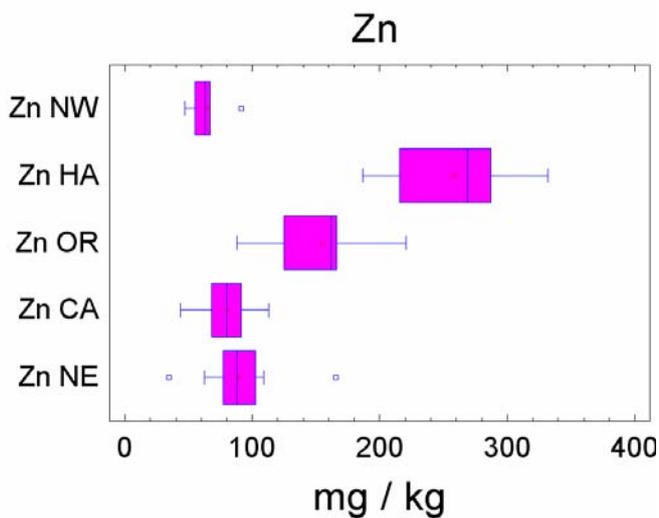
	Count	Mean	Homogeneous Groups
Hg NE	18	0.121	X
Hg NW	6	0.184	X
Hg CA	18	0.416	X
Hg OR	9	0.623	X
Hg HA	8	1.277	X



Multiple Range Tests

Method: 95.0 percent LSD

	Count	Mean	Homogeneous Groups
Pb NE	18	21.75	X
Pb NW	6	23.23	X
Pb CA	18	34.9889	X
Pb OR	9	47.61	X
Pb HA	7	53.7686	X



Multiple Range Tests

Method: 95.0 percent LSD

	Count	Mean	Homogeneous Groups
Zn NW	6	64.4267	X
Zn CA	18	80.1383	X
Zn NE	17	89.27	X
Zn OR	9	154.719	X
Zn HA	7	258.203	X

Figura 15: B & W plot (sx) e MRT (dx) per le concentrazioni di Hg, Pb e Zn relative alle 5 aree del golfo

I Fattori di Arricchimento del Golfo di Palermo

I fattori di arricchimento (introdotti nella sezione materiali e metodi) sono uno dei parametri utilizzati nella valutazione dell'alterazione della qualità del sedimento marino rispetto al fondo naturale dell'area studiata.

Una problematica attuale è l'ottenimento dei valori di fondo per le diverse aree mediterranee. Nel nostro caso i valori di fondo naturale, di ciascun metallo, per l'area studiata sono stati ottenuti da uno studio pregresso dell'area meno soggetta ad inquinamento presente nel golfo limitrofo a quello di Palermo ovvero il Golfo di Termini (figura 2). La natura sedimentaria del Golfo di Termini è del tutto simile a quella del golfo di Palermo e lo sfruttamento del territorio è sicuramente inferiore.

I valori di fondo sono stati calcolati come valori medi di una serie di misure effettuate su altrettanti campioni che mostrassero valori di concentrazione bassi e costanti (bassa variazione percentuale CV%) i valori sono riportati in tabella 9. Per le cinque aree del golfo di Palermo e per i campioni relativi alla batimetria -30 m sono stati calcolati i fattori di arricchimento ed i risultati sono mostrati in figura 16. I risultati sono coerenti con quanto già detto sulla distribuzione degli inquinanti misurati, mostrano in più la preoccupante situazione delle aree HA ed OR nelle quali si riscontrano fattori di arricchimento per il mercurio pari rispettivamente al 1500 e 900 per cento e per il rame con valori rispettivamente di 800 e 200 per cento.

Station	Zn	Cr	Cu	Pb	Hg
GT.01	96.8	47.4	19.5	1.9	0.05
GT.03	98.7	59.2	20.3	17.9	0.1
GT.07	91.1	28.7	16.0	23.0	0.06
GT.08	72.5	11.8	44.0	23.2	0.05
GT.09	132	23.3	45.5	34.0	0.17
GT.10	108	56.9	21.8	44.5	0.08
GT.11	173	35.1	15.2	19.9	0.03
GT.12	93.5	47.7	16.1	15.1	0.1
Media	108.2	38.8	24.8	22.4	0.08
CV	28.7	43.4	50.5	56.5	55.1
Massimo	173	59.2	45.5	44.5	0.17

Tabella 9: concentrazioni espresse in $\mu\text{g g}^{-1}$, misurate nelle frazioni $<63 \mu\text{m}$ di sedimenti, del Golfo di Termini. I valori medi ottenuti sono stati usati come valori di fondo per il golfo di Palermo^[179].

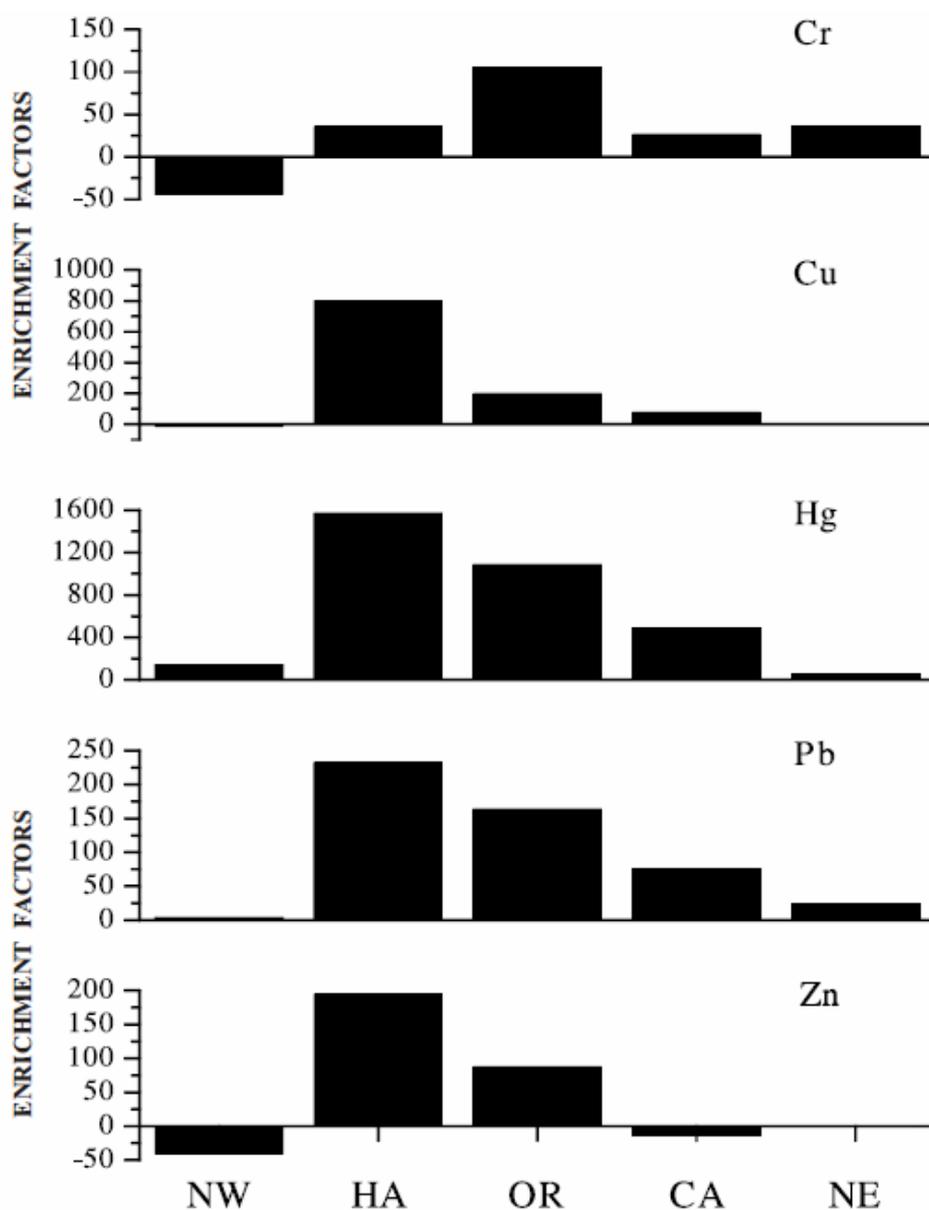


Figura 16: fattori di arricchimento, per i sedimenti campionati a -30 m, delle 5 aree del golfo di Palermo ^[179].

Come descritto nella sezione materiali e metodi, si è proceduto all'utilizzo della tecnica *ratio matching* per ricavare una matrice di similarità Z. Nella figura 17 viene riportata la distribuzione dei coefficienti di similarità attenuati. Questa distribuzione ha un valore medio di circa 0,7, il che indica un buon livello di somiglianza tra i siti. Inoltre, la coda destra della distribuzione è più ricca rispetto a quella sinistra, il che evidenzia una spiccata similarità tra alcuni siti.

Nella figura 18 si mostra il dendrogramma risultante dalla ALCA (vedi sezione materiali e metodi) eseguita sulla somiglianza Z matrice. Questa analisi fornisce una rappresentazione piuttosto affidabile della similarità dei siti.

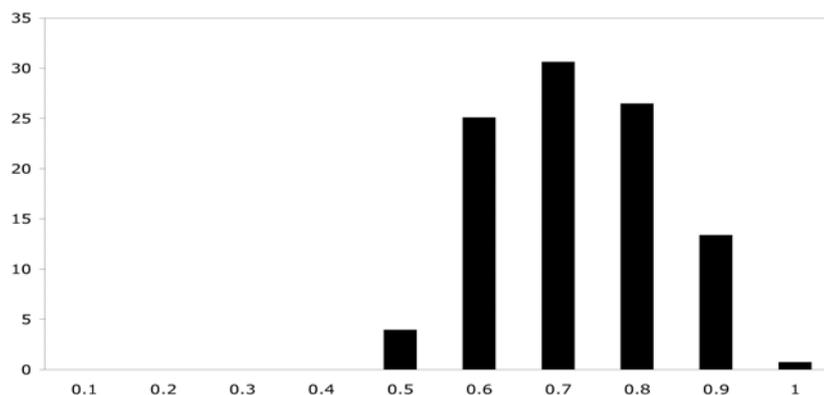


Figura 17: distribuzione percentuale dei valori dei coefficienti di similarità ottenuti mediante la procedura di *ratio matching*.

In particolare, siti geograficamente vicini mostrano elevata similarità derivante dalla somiglianza dei rapporti di concentrazioni dei metalli studiati.

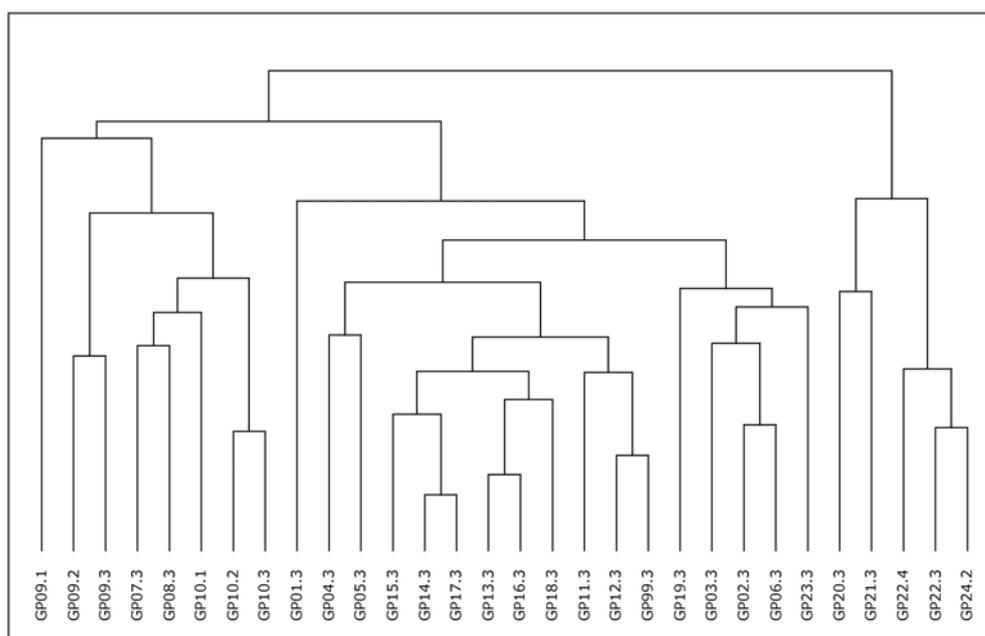


Figura 18: dendrogramma ottenuto sulla base dei coefficienti di similarità tra siti^[179]

Infatti, il sito GP09.1 non clusterizza con nessun altro sito. Questo risultato è atteso, poiché questo sito di campionamento è situato in prossimità dello principale scarico delle acque reflue della città, ed è inoltre situato in una zona con bassa circolazione d'acqua che ne impediscono processi diffusivi. I siti geograficamente vicini tendono a raggrupparsi insieme se hanno anche alti valori di somiglianza. Questo può essere facilmente verificato, nel dendrogramma, osservando il raggruppamento dei siti da GP09.2 a GP10.3 tutti accomunati dal fatto di essere compresi nella zona portuale. D'altra parte, può verificarsi un raggruppamento anche tra i siti che sono

geograficamente lontani ma che hanno valori simili rapporti delle concentrazioni dei metalli, e quindi, presumibilmente, anche livelli simili di inquinamento. Questo è mostrato nel grande raggruppamento formato dai siti dal GP01.3 a GP23.3. Infine, si deve anche osservare la presenza del raggruppamento tra i siti geograficamente vicini (da GP20.3 a GP24.2). Tale raggruppamento è caratterizzato da alti valori di similarità tra siti che mostrano bassi livelli di inquinamento da metalli. I risultati del dendrogramma possono adesso essere utilizzati per mostrare su carta geografica la dislocazione dei siti simili dal punto di vista dell'inquinamento da metalli. Al fine di aiutare questa visualizzazione i simboli del sito sono ora scelti seguendo l'albero gerarchico generato dalla procedura di clustering sulla base dei valori dei coefficienti di somiglianza (figura 19).

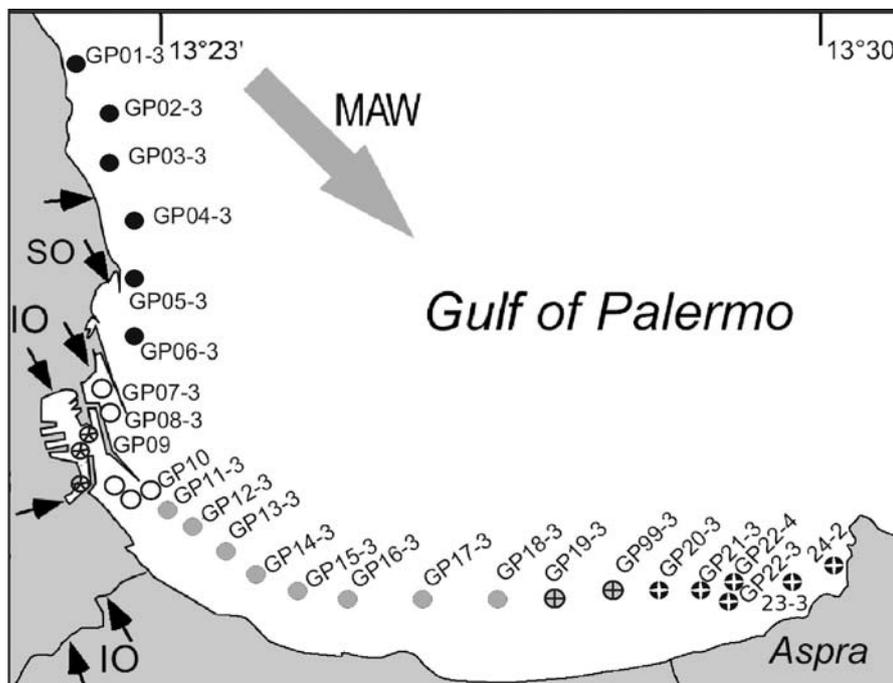


Figura 19: area di studio e siti di campionamento raggruppati secondo i risultati ottenuti dall'analisi di clustering sulla matrice di similarità^[179]

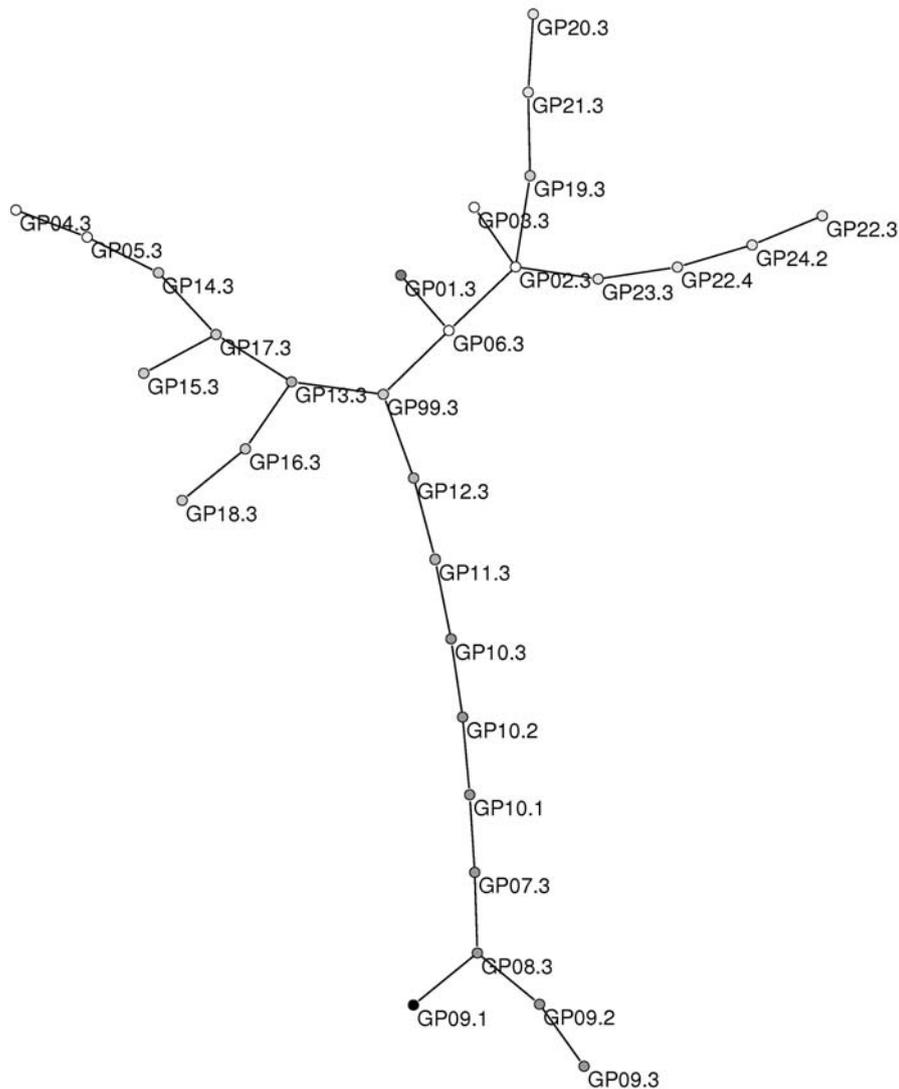


Figura 20: *Minimum Spanning Tree (MST)* ottenuto sulla base dei coefficienti di similarità

I risultati sopra riportati sono anche confermati dal ALMST, mostrato in figura 20. In effetti la forma del ALMST assomiglia a quella di un ramo principale che si divide in due rami. Il ramo principale contiene i siti che sono tutti vicini alla zona del porto. I siti di campionamento che appaiono sul ramo di destra sono geograficamente situati alle due estremità del golfo di Palermo e tutti abbastanza lontani dalla zona portuale, che è sicuramente la zona più inquinata del nostro set di dati. I siti di campionamento che appaiono sul ramo di sinistra sono situati geograficamente lontano dalla zona del porto. Tuttavia, la loro distanza dal porto non è abbastanza grande, e quindi sono probabilmente sotto l'influenza dell'inquinamento proveniente dall'area portuale.

In particolare, partendo dalla parte inferiore della struttura, si può osservare che i campioni in questa parte del grafico corrispondono alle stazioni vicine alla zona del porto e sono quelli in cui si misurano i più elevati valori di concentrazione dei metalli (GP09.1, GP08 0,3, GP09.2 e GP09.3). Salendo, troviamo i siti GP07.3 e GP08.3, appartenenti al porto industriale. Dal punto di vista della ALMST questi due siti sono al confine tra il gruppo precedente e il gruppo di campioni che si trova nella parte centrale del Golfo (GP10.1 a GP12.3). Successivamente troviamo una ramificazione contenente i campioni della parte centrale (GP99.3 a GP14.3) e, sulla sinistra, il grafico termina con le stazioni della parte nord-occidentale del Golfo (GP05.3 e GP04.3). Sul lato destro della base della Y (GP99.3), le stazioni della parte nord-occidentale del Golfo sono raggruppati anche (GP06.3, GP01.3, GP02.3 e GP03.3) quelle evidentemente meno soggette ad inquinamento. L'albero si conclude con altre due diramazioni, comprendenti la parte sud-est del Golfo: GP23.3 fino a GP22.3 e GP19.3 fino a GP20.3^[179].

I risultati riportati in questa sezione mostrano che nel Golfo di Palermo sono presenti alcune aree di accumulo degli inquinanti studiati. Queste aree sono coerenti con la distribuzione delle fonti di contaminazione presenti nel territorio. Infatti, le stazioni all'interno del porto e prossime a questo, incluso le stazioni nei pressi della foce del fiume Oreto, sono le più inquinate. Il calcolo dei fattori di arricchimento ha evidenziato l'esistenza di un gradiente di inquinamento all'interno del Golfo. Le metodologie statistiche, come la *cluster analysis*, eseguite sulla matrice di similarità ottenuta dal *ratio matching*, hanno permesso la descrizione della distribuzione geografica dell'inquinamento, basandosi sulle analogie tra i rapporti delle concentrazioni dei metalli misurati in ciascun campione.

Influenze della concentrazione di Cr, Cu, Hg, Pb e Zn sulla comunità bentonica del golfo di Palermo.

La valutazione della tossicità dei sedimenti, è un argomento di difficile trattazione a causa della natura complessa della matrice da analizzare e delle molteplici vie di contaminazione con cui le sostanze tossiche raggiungono la comunità biotica dell'ecosistema. Il Golfo di Palermo è stato anche scelto come sito di studio, per valutare eventuali interferenze che le concentrazioni degli elementi metallici misurati possono indurre sulle comunità bentoniche che vivono a stretto contatto con il sedimento, ovvero i foraminiferi bentonici.

I foraminiferi bentonici sono tra i protozoi più abbondanti in habitat marini e hanno una elevata diversità specifica^[186]. Questi organismi, che vivono all'interno dei primi centimetri di sedimento, sono fortemente influenzati dalle caratteristiche fisico-chimiche sia delle acque di fondo e sia dei sedimenti. Sono utili in studi sulla ricostruzione ecologica in ambienti marino costieri, perché sono facili da campionare e si trovano spesso in elevato numero anche in campioni di piccolo volume, fornendo, quindi, un'adeguata base statistica nella distribuzione delle specie^[187]. Vivono da pochi giorni a qualche mese e dopo la morte i loro gusci restano all'interno dei sedimenti. Lo studio sulla distribuzione delle specie di foraminiferi all'interno dei sedimenti potrebbe essere usata per valutare il grado di tossicità dei sedimenti superficiali, la valutazione di pericolosità, e il monitoraggio dell'efficacia delle eventuali azioni correttive adottate^[188]. Negli ultimi 20 anni, i foraminiferi bentonici sono sempre più utilizzati come bioindicatori di inquinamento ambientale in prossimità di baie marine moderatamente inquinate^[189], in siti industriali contaminati^[190], all'interno di porti^[191]. Negli ultimi decenni maggiore attenzione è stata data allo studio della presenza di gusci deformati in aree caratterizzate da particolari condizioni ambientali di origine naturale, ad esempio, gusci deformati sono stati trovati in condizioni di elevata salinità^[192], ad elevato approvvigionamento alimentare (sedimenti ricchi in sostanza organica)^[193]. In aggiunta, la possibilità che le deformazioni dei gusci potrebbe essere collegata alla presenza di fonti di inquinamento di origine antropica è sempre più considerata, ma c'è ancora oggi un aperto dibattito su come l'inquinamento possa interferire producendo cambiamenti sia nelle associazioni a foraminiferi bentonici (distribuzione percentuale delle varie specie), nello sviluppo di forme con il guscio deformato (aberranti)^[194]. Secondo Yanko et al., (1999)^[195], i foraminiferi possono essere più piccoli e si possono anche visualizzare aberrazioni nella morfologia in siti contaminati. Altri autori (ad esempio Yanko et al., 1998^[196]) hanno attribuito alle deformazioni morfologiche del guscio dei foraminiferi alla presenza, in elevata concentrazione, di contaminanti metallici nei sedimenti marini. In particolare, utilizzando la analisi della dispersione di energia ai raggi X, si è scoperto che i gusci dei foraminiferi deformati accumulano metalli che non sono presenti nei gusci non deformati^[197]. Alcuni autori hanno trovato una forte correlazione tra il numero di foraminiferi deformati e le concentrazioni di policlorobifenili (PCB)^[198].

Poiché non tutte le specie di foraminiferi bentonici hanno lo stesso grado di resistenza allo stress ambientale, anche la distribuzione delle specie all'interno dei

sedimenti può variare in funzione delle variazioni delle condizioni ambientali. Nel caso in esame si riporterà sugli effetti delle concentrazioni degli elementi metallici (Cr, Cu, Hg, Pb, Zn) sia sul numero totale di foraminiferi, sia sulla distribuzione delle specie, sia sulla quantità di deformazioni riscontrate con lo scopo di valutare la sussistenza di correlazioni statisticamente significative.

Tale studio è stato condotto in collaborazione con alcuni ricercatori esperti in micropaleontologia del Dipartimento di Geologia e Geodesia dell'Università degli Studi di Palermo che si sono tra l'altro occupati del riconoscimento del conteggio e della catalogazione delle specie di foraminiferi bentonici (normali e deformati) presenti in ciascun campione di sedimento. In figura 21a si riporta una tavola fotografica con alcune delle circa 120 specie di foraminiferi bentonici ritrovati nei campioni di sedimento studiati, mentre nella figura 21b si riporta una tavola fotografica dedicata alle deformazioni dei gusci della specie *Lobatula lobatula*.

I dati riguardanti, la composizione delle associazioni bentoniche (percentuale di ciascuna specie facente parte della popolazione dei foraminiferi nel campione), il numero di individui conteggiato riferito ad un grammo di sedimento, la percentuale di foraminiferi deformati (TDF) e la percentuale di una delle specie che ha mostrato il maggior numero di deformazioni (*Lobatulus lobatula*) (DLL E DLL*), dove DLL è la percentuale riferita alla singola specie e DLL* la percentuale rispetto alla popolazione complessiva, le percentuali delle specie che vivono in ambienti sotto ossigenati (LOFAs), le percentuali di quelle che vivono aderendo ad un substrato algale (epifiti) e le percentuali relative al gruppo delle *Ammonia* spp. (specie resistente allo stress ambientale)^[195,196] sono state studiate insieme alle variabili attribuibili a contaminazione quali la quantità di frazione e limosa, le concentrazioni di elementi metallici misurati nei campioni corrispondenti^[199]. Tutti questi dati sono stati sottoposti ad analisi statistiche atte a descrivere eventuali correlazioni tra le variabili. In particolare l'Analisi delle Componenti Principali (PCA), e l'analisi di cluster gerarchico (HCA) sono state utilizzate per sottolineare le eventuali influenze di ciascuna variabile sulle altre. I risultati di tali analisi sono riportate in figura 22. Le metodologie statistiche PCA e AHC ci permettono di evidenziare la relazione tra le variabili studiate. Il primo cluster mostrato nel dendrogramma di figura 22 contiene solo le specie classificate come LOFAs; il secondo cluster contiene la densità dei foraminiferi (foram g⁻¹ di sedimento secco), le percentuali di *L. lobatula* e di specie epifite; il terzo comprende la percentuale del genere *Ammonia*, le concentrazioni di metalli e la percentuale di limo

misurate nei campioni; il quarto gruppo contiene TDF, DLL, DLL* e TDF-DLL (quest'ultimo cluster è strettamente legato al precedente). Il secondo e il terzo cluster non sono statisticamente legati. L'unico cluster statisticamente legato al terzo è quello costituito dalle percentuali dei foraminiferi deformati. Il gruppo LOFAs non presenta collegamenti statisticamente significativi con nessuno degli altri cluster. La prima componente PCA rappresenta il 38,3% della varianza cumulativa nei dati, mostra che molte delle variabili (per esempio le concentrazioni dei metalli, la quantità di limo, le percentuali del genere *Ammonia*, TDF, DLL, DLL*, e TDF-DLL) sono strettamente correlate. In particolare, le concentrazioni dei metalli nella frazione limosa sono ancora correlate alla percentuale di limo, il che è testimonianza di una influenza dell'attività umana [65]. I pesi positivi nella prima componente PCA di *Ammonia* spp., percentuali di deformazione dei gusci dei foraminiferi, e delle concentrazioni dei metalli, sono un segno che tali metalli sono una delle variabili in grado di influenzare la distribuzione dei foraminiferi bentonici e potenziare i processi di deformazione dei gusci degli stessi.

Le peculiarità attribuibili ai foraminiferi bentonici pesano tutte nella seconda componente estratta dalla PCA. In particolare, i LOFAs hanno pesi negativi, mentre le forme epifite tra le quali anche la *L. lobatula*, hanno peso positivo come anche i DLL, e TDF. Questa seconda componente non contiene nessuna delle variabili corrispondenti alle concentrazioni dei metalli. Ciò concorda con il fatto che i LOFAs e le specie epifite richiedono per la loro sopravvivenza diversi requisiti ambientali, e che le concentrazioni dei metalli non influenzano la loro distribuzione. Il fatto che anche DLL e TDF abbiamo un peso positivo in questa componente è segno che le concentrazioni dei metalli non sono l'unica causa delle deformazioni dei gusci.

La terza componente estratta dalla PCA non fornisce alcuna informazione statisticamente significativa, nessuna delle variabili è al di sopra del livello di significatività statistico di 0.6.

La componente 4 è caratterizzata essenzialmente dalla profondità del sito campionato e dalla densità dei foraminiferi, implicando che il numero di foraminiferi contati è generalmente correlato alla profondità di campionamento.

Tali metodologie integrate di analisi hanno consentito di dedurre che elevate concentrazioni di metalli, potenzialmente tossici, e , grandi quantità di limo introdotto nell'ambiente marino presumibilmente da scarichi fognari, svolgono un ruolo importante nel modificare i parametri biogeochimici dell'acqua delle zone marino-costiere^[199].



Figura 21a: immagini al microscopio ottico (la barretta bianca corrisponde a 300 μm) di alcune delle specie di foraminiferi bentonici riconosciute nei campioni di sedimenti. In particolare dall'alto in basso e da sinistra a destra sono riportati: *Adenosina intricata*, *Ammonia tepida*, *A. beccarii*, *A. gaimardii*, *Amphicorina scalaris*, *Bolivina spatulata*, *Bulimina marginata*, *Cancris auriculus*, *Lobatulus lobatula*, *Cyclocibicides vermiculatus*, *Elphidium aculeatum*, *E. crispum*, *Fissurina cucullata*, *Laevipeneroplis*, *Lenticulina*, *Melonis padanum*, *Peneroplis pertusus*, *P. planatus*, *Textularia pala*, *Uvigerina peregrina*

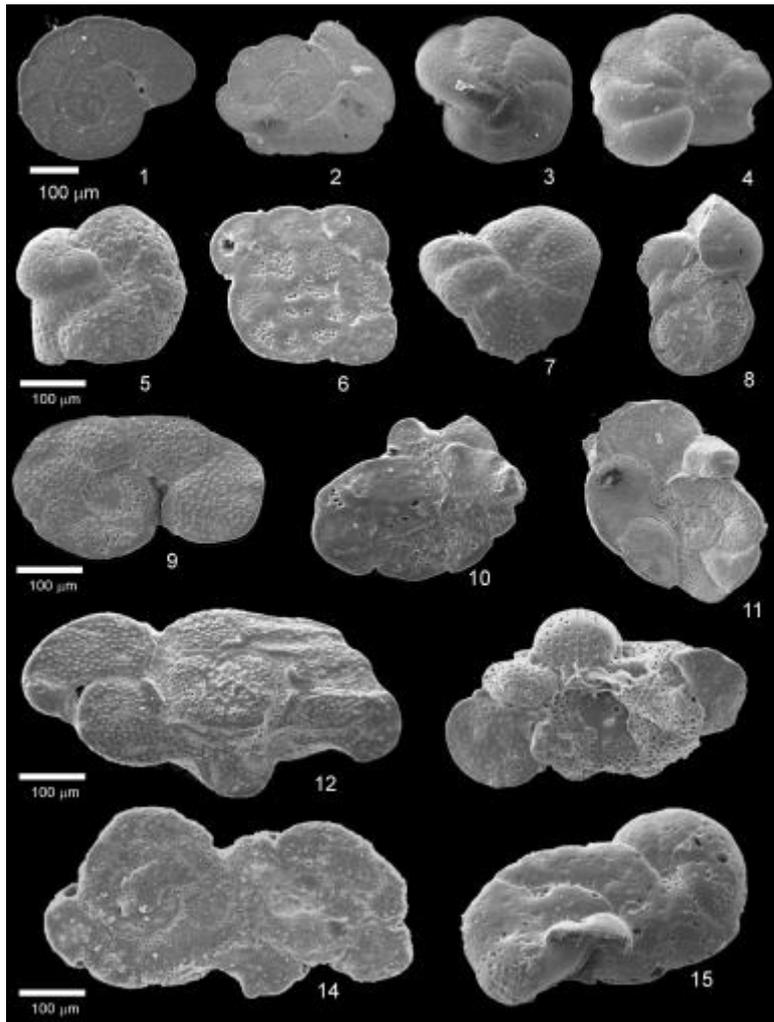
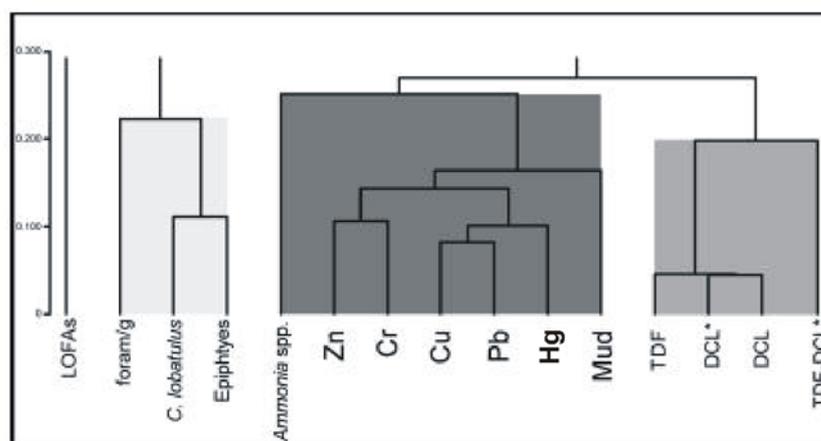


Figura 21b: differenze morfologiche riscontrate nei gusci della specie *Lobatula lobatula*. Gusco di individuo normale lato spirale (1,2) e lato ombelicale (3,4). Gusci moderatamente deformati (5-7, 9). Gusci molto deformati (8, 10,11). Individui gemellari altamente deformati (12-15)^[199].



PCA results	Factor1	Factor 2	Factor 3	Factor 4
Eigenvalue	5,752	3,423	1,997	1,600
% variance	35,949	21,392	12,484	10,003
Cumulative %	35,949	57,341	69,826	79,829

variable loadings	
mud %	0,744
Cr	0,842
Cu	0,757
Hg	0,796
Pb	0,853
Zn	0,868
foram/g sediment	0,413
Ammonia spp.	0,766
Lobatula lobatula	0,534
Epiphytes	0,768
LOFAs	-0,699
TDF %	0,515
DLL %	0,498
DLL* %	0,628
(TDF-DLL*) %	0,457
depth	0,734

Figura 22: (in alto) dendrogramma relativo alla HCA effettuata sui campioni del Golfo di Palermo, Termini e Lampedusa. (in basso) Peso di ciascuna variabile sulle componenti estratte dalla PCA. Solo i pesi superiori a 0.4 sono riportati, tra questi sono evidenziati in grassetto i pesi statisticamente significativi^[199].

Queste alterazioni hanno un forte impatto sulle associazioni dei foraminiferi bentonici, della loro distribuzione e sulla percentuale di individui con deformazioni nella struttura del guscio. Pur tuttavia, non è stato possibile attribuire ai soli metalli pesanti gli effetti descritti sui foraminiferi, il che evidenzia una necessità di ulteriori studi che includano anche altre tipologie di inquinante.

Il Golfo di Termini

La distribuzione dei punti di campionamento all'interno del Golfo di Termini è riportata in figura 23.

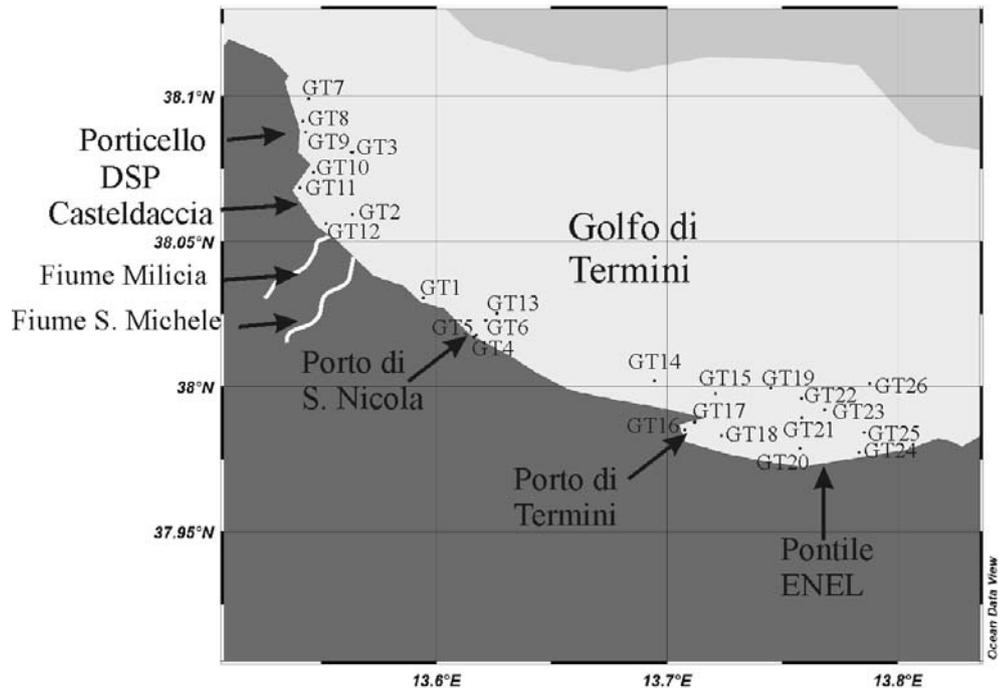


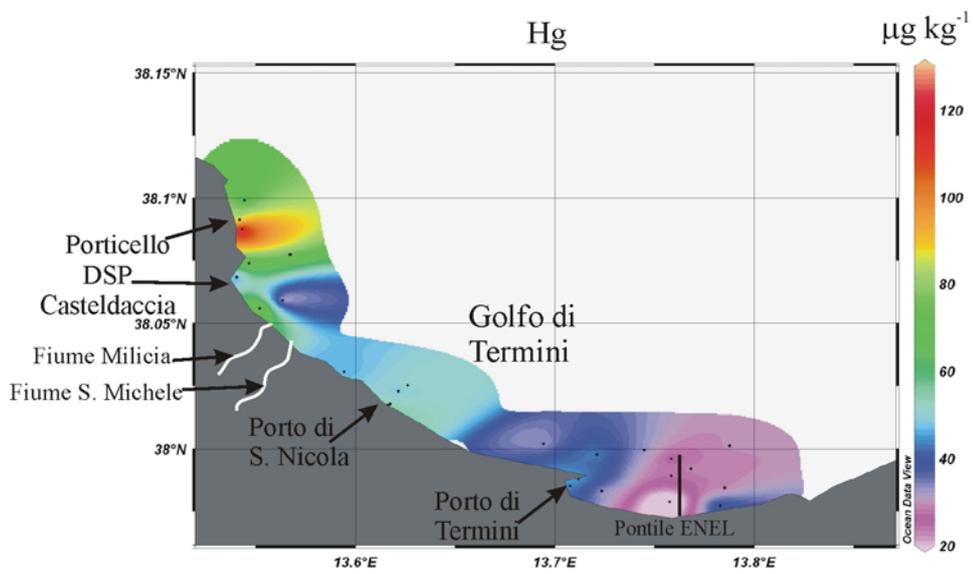
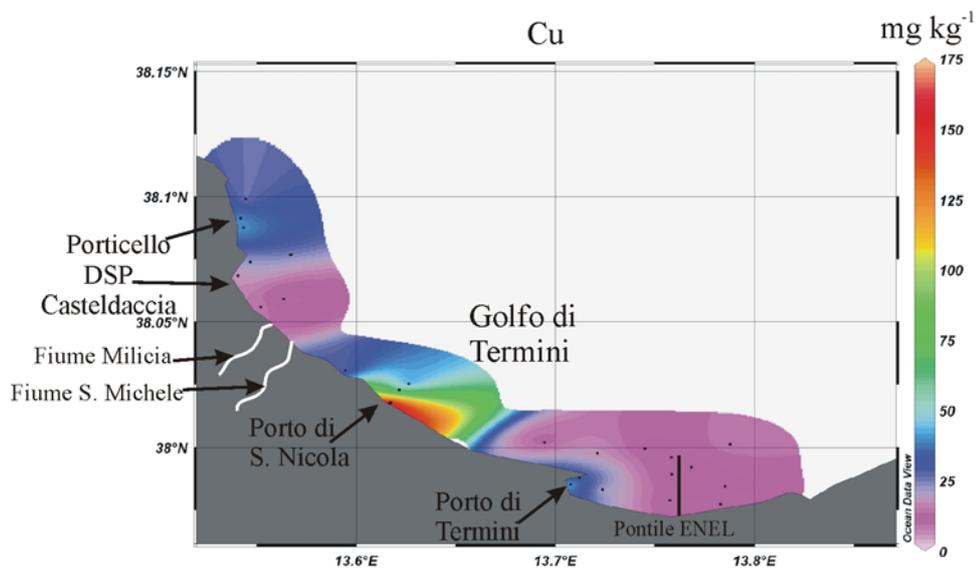
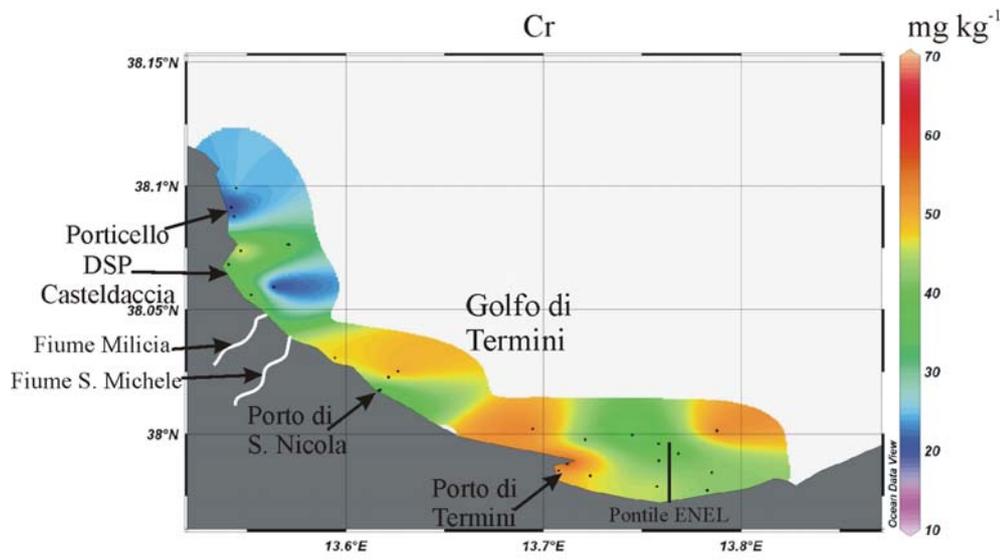
Figura 23: localizzazione dei siti di campionamento nel golfo di Termini

A differenza del campionamento effettuato all'interno del Golfo di Palermo, quello effettuato nel golfo di Termini è caratterizzato da una maglia di campionamento più larga. In particolare si sono raccolti 26 campioni di sedimenti superficiali (compresi nell'area geografica Capo Zafferano-Termini Imerese) con una intensificazione della maglia di campionamenti in corrispondenza di probabili fonti di inquinamento quali porti, scarichi urbani, foci di corsi d'acqua attività industriali. Il campionamento ha permesso di raggiungere come punto più ad est l'area prospiciente il pontile della centrale ENEL.

I dati ottenuti dalle misure strumentali sulle concentrazioni degli elementi metallici scelti per il progetto sono stati opportunamente tabellati e la loro visualizzazione spaziale è stata ottenuta mediante il software (Ocean Data View ODV).

Questi risultati sono riportati nelle figure che seguono e mettono in chiara evidenza che l'apporto antropico degli inquinanti misurati, ad eccezione del cromo, è praticamente assente nell'area dell'indotto industriale di Termini Imerese. Tale studio

ha consentito invece di individuare, come area maggiormente inquinata, quella prospiciente il porto di San Nicolò all'Arena. In quest'area oltre al porto turistico sono anche presenti condutture che trasportano in mare le acque reflue del centro abitato. Anche nella zona portuale di Termini Imerese si sono misurati valori di concentrazione di metalli maggiori rispetto a quelli misurati nei sedimenti campionati nell'area prospiciente la centrale ENEL, tali livelli sono tuttavia inferiori, ad eccezione dei livelli di Cromo, a quelli misurati nel porto di S. Nicola. I risultati ottenuti all'interno del porto di Termini possono essere giustificati dal fatto che i sedimenti di tale area di campionamento, sono stati dragati poco prima del nostro campionamento, e quindi erano mancanti i sedimenti più recenti. Risulta anche degno di attenzione il risultato ottenuto dall'ultima stazione di campionamento GT.26, situata ad Est del pontile ENEL, in quest'area si sono misurati più alti valori di Cr rispetto ai campioni prelevati di fronte alla centrale elettrica. Un studio più approfondito, relativo ad ulteriori campionamenti ad Est del GT.26, sarà condotto per meglio evidenziare le dinamiche relative a questo inquinante. Tutti questi risultati sono anche confermati dai box and whisker plot associato ad MRT e condotti suddividendo in due gruppi i dati della campagna. In particolare, il primo gruppo contiene i risultati delle stazioni comprese tra GT 1 e GT 13 situate nella zona ovest del golfo (GTW) mentre il secondo gruppo contiene i risultati relativi alle stazioni comprese tra GT 14 e GT 26 situate nella zona più ad est (GTE). Tali risultati sono riportati in figura 25. I grafici Box & Whisker accoppiati al test MRT mostrano che la concentrazione media di Hg, Pb e Zn è maggiore (al 95 % di intervallo di confidenza statistico) nell'area Est rispetto a quella Ovest, mentre non sono presenti differenze statisticamente significative tra le concentrazioni medie di Cr e Cu. L'analisi dei punti outlier (quadrati al di fuori del box) mostra che questi corrispondono a valori di concentrazione misurata in campioni prelevati in aree portuali. Si deve, inoltre, notare che i campioni provenienti da aree portuali all'interno delle quali insistono anche altre fonti di inquinamento (es. sbocchi di acque reflue), come nel caso del porto di S. Nicolò all'Arena, risultano maggiormente arricchiti dei metalli misurati rispetto ad aree portuali con maggiore attività navale, come nel caso del porto di Termini Imerese.



continua

segue

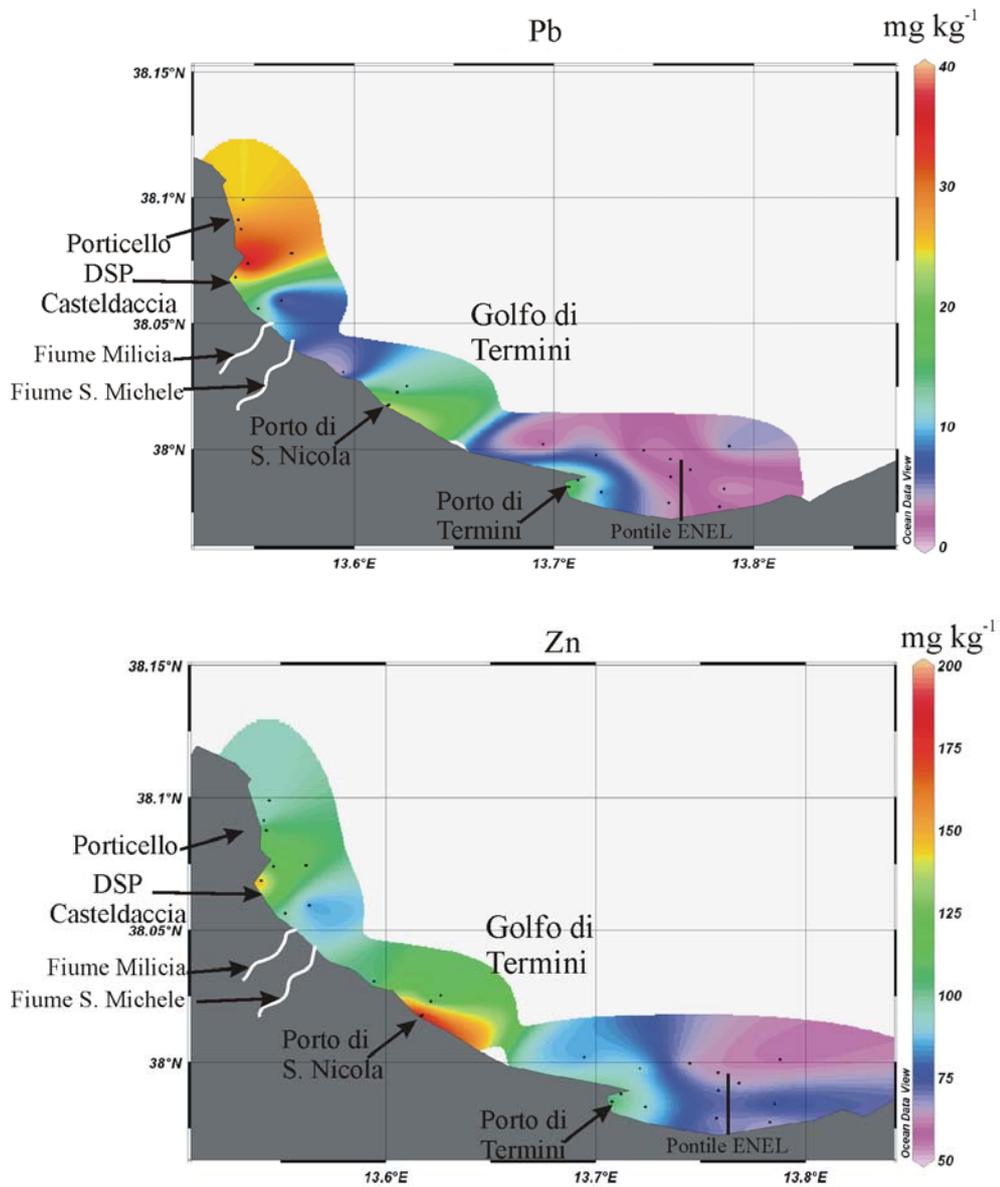
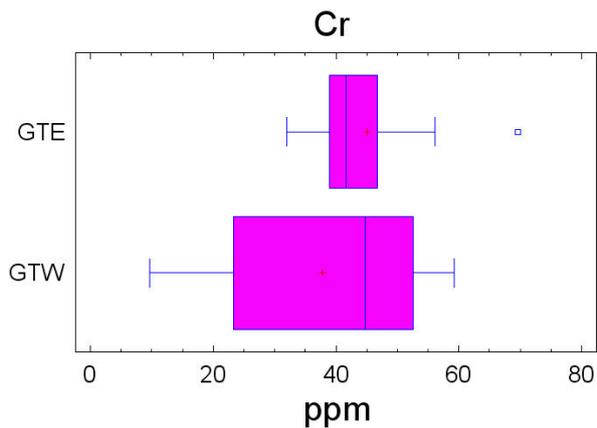


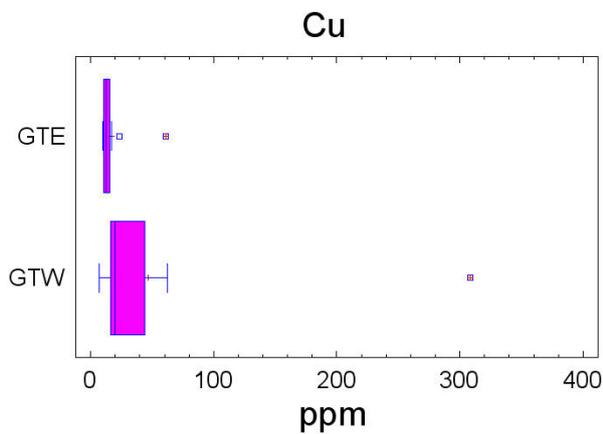
Figura 24: mappatura delle concentrazioni (dall'alto in basso) di Cr, Cu, Hg, Pb e Zn misurate nei 26 campioni nel golfo di Termini.



Multiple Range Tests

Method: 95.0 percent LSD			
	Count	Mean	Homogeneous Groups
Cr GTW	13	37.7677	X
Cr GTE	13	45.0154	X
Contrast		Difference	+/- Limits
Cr GTE - Cr GTW		7.24769	11.4103

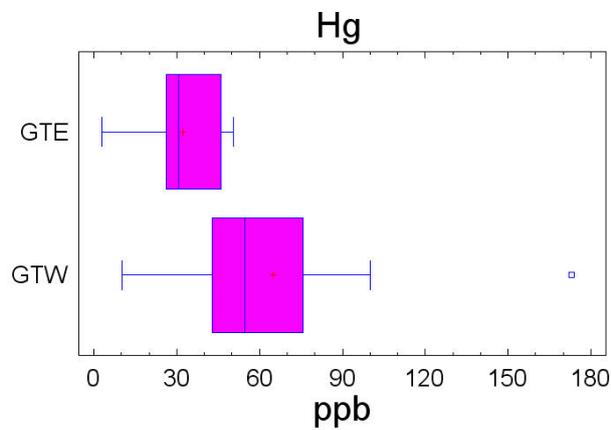
* denotes a statistically significant difference.



Multiple Range Tests

Method: 95.0 percent LSD			
	Count	Mean	Homogeneous Groups
Cu GTE	13	16.8154	X
Cu GTW	13	46.9746	X
Contrast		Difference	+/- Limits
Cu GTE - Cu GTW		-30.1592	46.5526

* denotes a statistically significant difference.



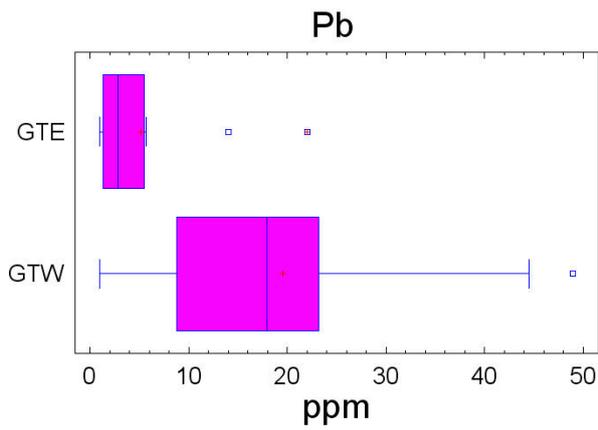
Multiple Range Tests

Method: 95.0 percent LSD			
	Count	Mean	Homogeneous Groups
Hg GTE	13	32.4231	X
Hg GTW	13	64.8777	X
Contrast		Difference	+/- Limits
Hg GTE - Hg GTW		*-32.4546	24.9772

* denotes a statistically significant difference.

Continua

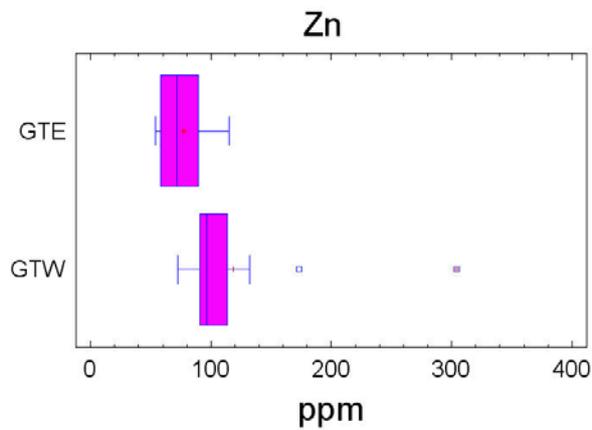
segue



Multiple Range Tests

Method: 95.0 percent LSD			
	Count	Mean	Homogeneous Groups
Pb GTE	13	5.10769	X
Pb GTW	13	19.5508	X
Contrast		Difference	+/- Limits
Pb GTE - Pb GTW		*-14.4431	9.43694

* denotes a statistically significant difference.



Multiple Range Tests

Method: 95.0 percent LSD			
	Count	Mean	Homogeneous Groups
Zn GTE	13	77.1862	X
Zn GTW	13	118.541	X
Contrast		Difference	+/- Limits
Zn GTE - Zn GTW		*-41.3546	37.2756

* denotes a statistically significant difference.

Figura 25: Box & whisker plot e MRT ricavati sulla base delle concentrazioni dei metalli misurate nei campioni di Termini secondo la suddivisione in macro aree come descritto nel testo

Carota di sedimento ed analisi temporale

Da misure di spettrometria gamma effettuate in ogni singola porzione di carota per la determinazione di ^{210}Pb (effettuate presso il Dipartimento di Ingegneria Nucleare), e basandosi sulla cinetica di decadimento dello stesso, si è potuto calcolare la velocità di sedimentazione e, considerando questa costante nel tempo^[170-172], datare ogni singola porzione di carota misurata.

Per il calcolo della quantità di ^{210}Pb non supportato ($^{210}\text{Pb}_{\text{ex}}$) si è proceduto alla misurazione della quantità totale di ^{210}Pb e a quella di ^{214}Pb (supportato) in equilibrio con il ^{226}Ra (come descritto nella sezione di materiali e metodi). I risultati ottenuti sono riportati in figura 26.

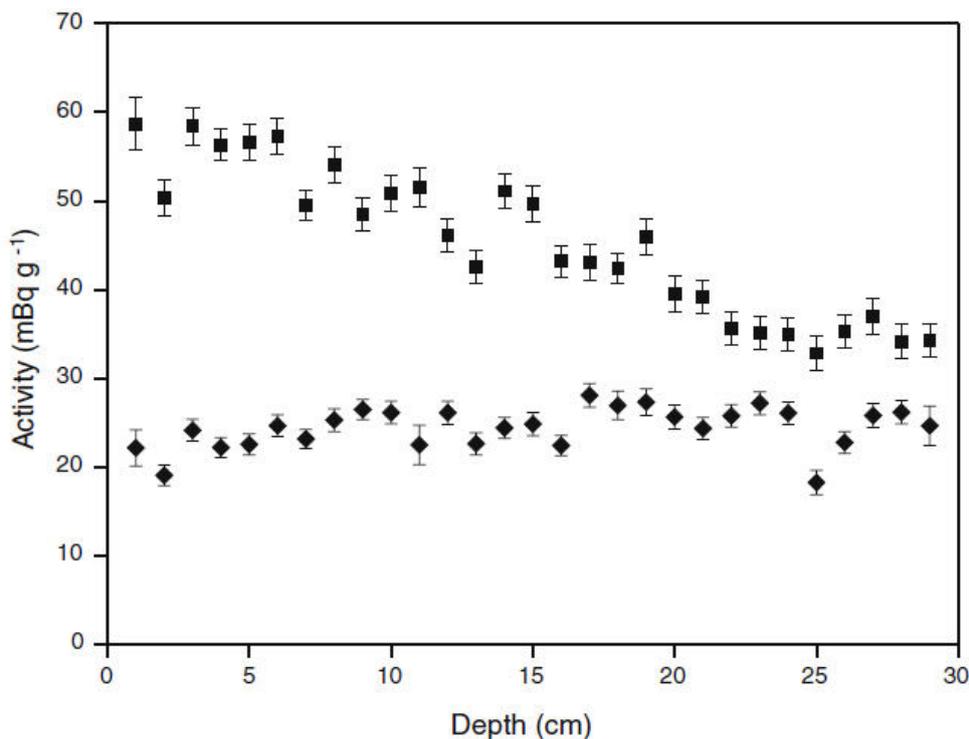


Figura 26 Attività del ^{210}Pb totale (quadrati) e supportato (rombi) in funzione della la profondità della sezione della carota di sedimento. Le barre di errore fanno riferimento ad una incertezza di $\pm 2\sigma$

Sottraendo alla attività attribuibile al ^{210}Pb quella attribuibile al ^{214}Pb misurate su ogni sezione di carota di sedimento, si ottengono le attività attribuibili al ^{210}Pb non supportato ($^{210}\text{Pb}_{\text{ex}}$).

La figura 27 mostra l'andamento delle attività di $^{210}\text{Pb}_{\text{ex}}$ ricavate per ogni cm di carota.

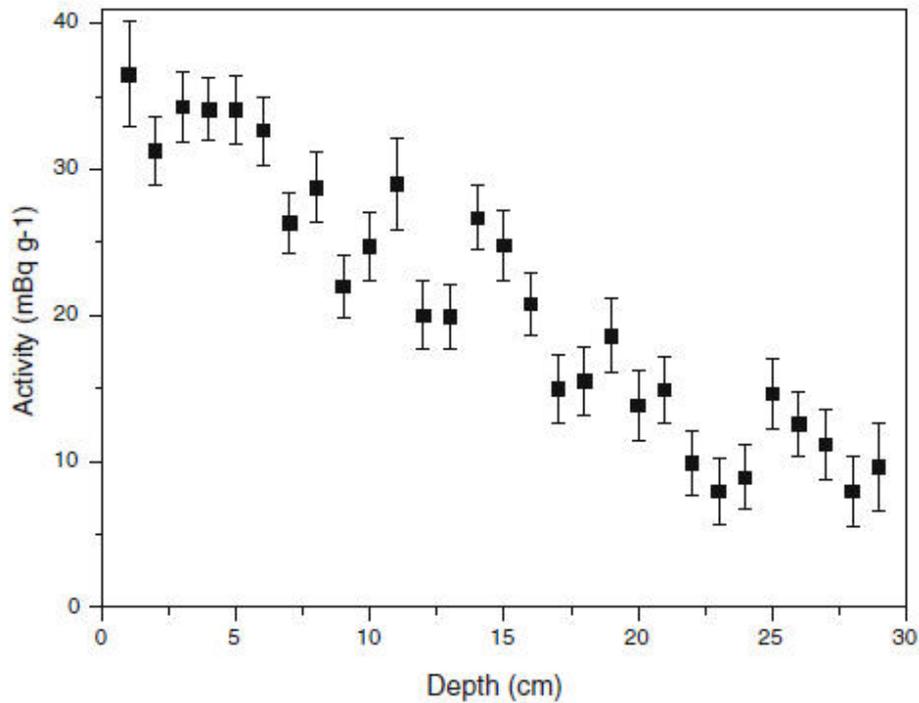


Figura 27: andamento delle attività di $^{210}\text{Pb}_{\text{ex}}$ lungo la carota di sedimento

Tali punti vengono fittati con un'equazione esponenziale che è basata sulla legge del decadimento radioattivo come mostrato in figura 28.

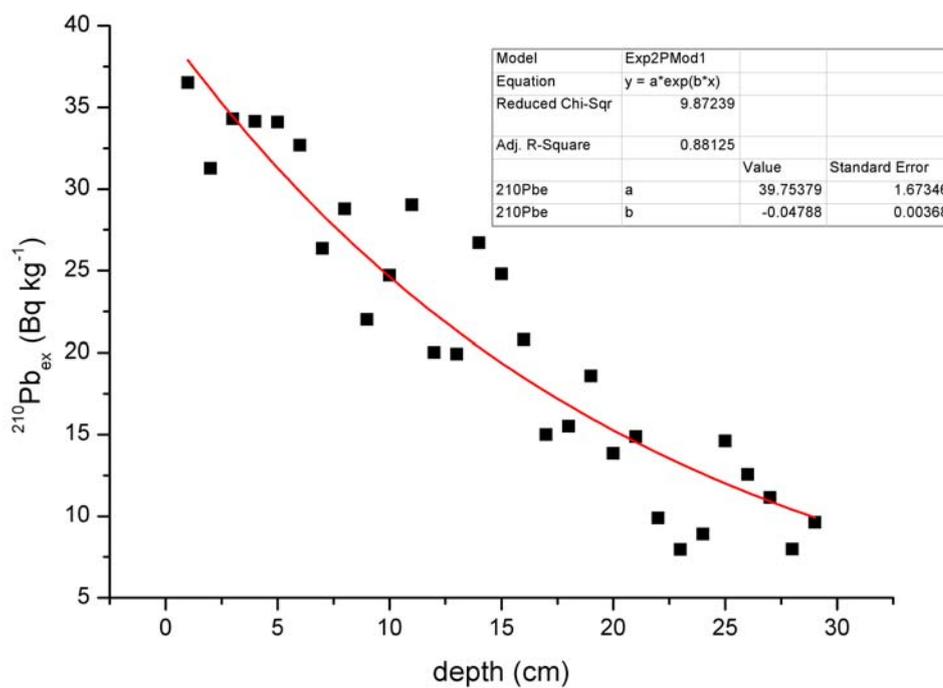


Figura 28: fitting delle attività di $^{210}\text{Pb}_{\text{ex}}$ calcolate lungo le sezioni della la carota di sedimento

La legge del decadimento radioattivo del ^{210}Pb con emivita ($T_{1/2}$) pari a 22.3 anni è qui riportata:

$$P(t) = P_0 \times e^{\left(\frac{-t \ln 2}{T_{1/2}}\right)}$$

dove $P(t)$ è l'attività del $^{210}\text{Pb}_{\text{ex}}$ al tempo t e P_0 è l'attività iniziale del $^{210}\text{Pb}_{\text{ex}}$ e $T_{1/2}$ è l'emivita del $^{210}\text{Pb}_{\text{ex}}$.

Il modello scelto per il fitting dei dati prevede che la velocità di sedimentazione sia costante nel tempo, quindi la profondità del sedimento x è collegata al tempo t dalla relazione $x = v t$ dove v è la velocità di sedimentazione (assunta costante nel tempo) per cui possiamo scrivere l'equazione del decadimento sopra citata come:

$$P(t) = P_0 \times e^{(-kx)}$$

dove P_0 e k sono ricavati dal fitting esponenziale dei dati, rispettivamente il parametro a e b del fitting in figura 28.

La conoscenza del parametro k permette di risalire alla velocità di sedimentazione v secondo l'equazione:

$$v = \frac{\ln 2}{kT_{1/2}}$$

La velocità di sedimentazione ricavata dai nostri dati risulta essere di 6.5 mm anno⁻¹ e, quindi, ogni centimetro di carota contiene una quantità di sedimento accumulato in un intervallo di tempo $T=1.54$ anni.

Poiché la lunghezza della carota è di 30 cm, allora conterrà sedimenti accumulati in un tempo pari a 46.2 anni. Poiché il prelievo della carota risale al 2004, la base di quest'ultima corrisponde quindi al 1957. La validità di questa datazione è stata confermata anche dalla presenza del picco del ^{137}Cs nelle porzioni appartenenti alla metà degli anni ottanta (provenienza Chernobyl) e ai primi anni sessanta (esperimenti nucleari nel deserto del Sahara)^[171,172]. Nei grafici seguenti (figura 29) si riportano i risultati ottenuti (concentrazione dei metalli studiati) in funzione della singola porzione di carota (espressa in cm di profondità) tutti riportati in Tabella 10.

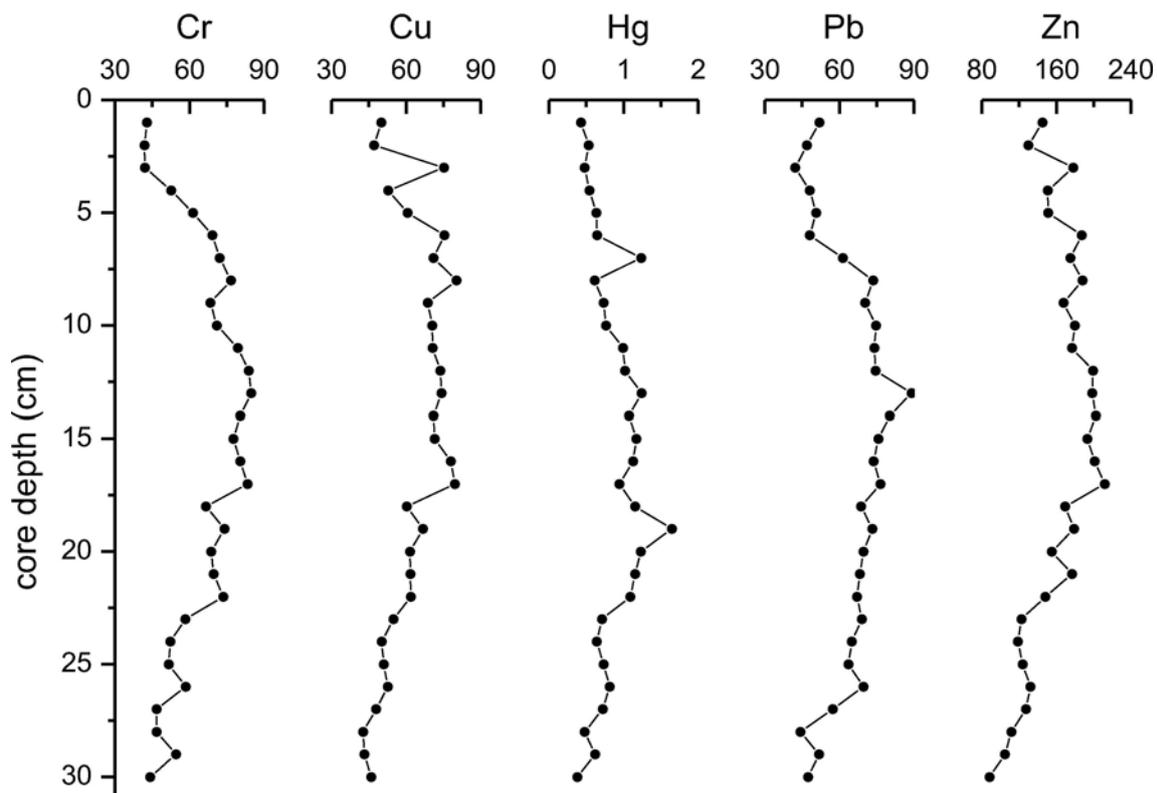


Figura 29: andamento delle concentrazioni degli elementi metallici misurati nelle porzioni di carota di sedimento (frazione $<63 \mu\text{m}$). Per tutti gli elementi metallici si notano andamenti simili caratterizzabili da un incremento iniziale, un plateau più o meno lungo ed un decremento finale.

Sebbene dai grafici riportati in figura 29 si noti la presenza di un trend, questo potrebbe essere “mascherato” da diversi fattori quali ad esempio la stagionalità.

Le concentrazioni di metalli pesanti misurate mediante AAS nelle sezioni campione e datata core sono riportati nella tabella sottostante.

Come detto sopra, ogni singola sezione della carota di sedimento (1 cm) contiene sedimenti accumulati in un periodo di circa 1.54 anni. Una lunghezza di 30 centimetri è quindi in grado di registrare informazioni per un periodo di quasi 50 anni di deposizione sedimentaria. Dai grafici e dalla tabella si evince che le concentrazioni di tutti i metalli, ad eccezione di Cu, raggiungono il loro massimo nelle frazioni centrali della carota di sedimento (ad una profondità di 10-15 cm corrispondenti agli anni della prima metà del 1970). Il maggior aumento della concentrazione è stato osservato per Hg (≈ 4 volte).

Profondità cm	Cr ppm	Cu ppm	Hg ppm	Pb ppm	Zn ppm
1	42.8	50.1	0.43	51.9	145
2	41.9	47	0.53	47.0	130
3	42.0	75.2	0.48	42.1	178
4	52.6	52.8	0.54	48.0	151
5	61.4	60.5	0.63	50.7	151
6	69.2	75.4	0.65	48.1	187
7	72.1	71.0	1.20	61.3	175
8	76.7	80.2	0.61	73.6	188
9	68.4	68.7	0.73	70.4	168
10	71.0	70.5	0.76	74.8	180
11	79.4	70.6	0.99	74.0	177
12	83.8	73.7	1.00	74.6	199
13	84.7	74.3	1.20	89.1	199
14	80.4	71.0	1.10	80.2	202
15	77.6	71.5	1.20	75.6	193
16	80.4	77.9	1.10	73.8	201
17	83.4	79.7	0.94	76.6	212
18	66.7	60.3	1.20	68.7	169
19	74.0	66.8	1.60	73.2	179
20	68.7	61.6	1.20	69.8	155
21	69.7	61.6	1.20	68.1	177
22	73.5	61.9	1.10	67.1	148
23	58.3	54.9	0.71	69.1	123
24	52.2	50.2	0.64	65.0	119
25	51.6	50.9	0.73	63.6	124
26	58.4	52.7	0.81	69.7	132
27	46.8	47.9	0.72	57.4	127
28	46.8	42.7	0.48	44.3	112
29	54.6	43.1	0.62	51.8	105
30	44.1	46.0	0.38	47.4	88.1

Tabella 10: concentrazioni dei metalli studiati misurate nelle 30 porzioni di carota di sedimento

Un aumento massimo pari al doppio del valore iniziale si osserva invece per Cu, Cr, Pb e Zn. Nelle seguenti analisi spettrali, i picchi di frequenze vicine alla frequenza di Nyquist ($(2\Delta t)^{-1} \approx 0,32$ cicli anno⁻¹) non sono stati presi in considerazione per la procedura di decomposizione. I risultati di tali analisi sono riportati nelle figure a seguire (Figure 30-34), nelle quali si riportano, lo spettro di potenza (in alto), il grafico per componenti armoniche *F*-test (in basso).

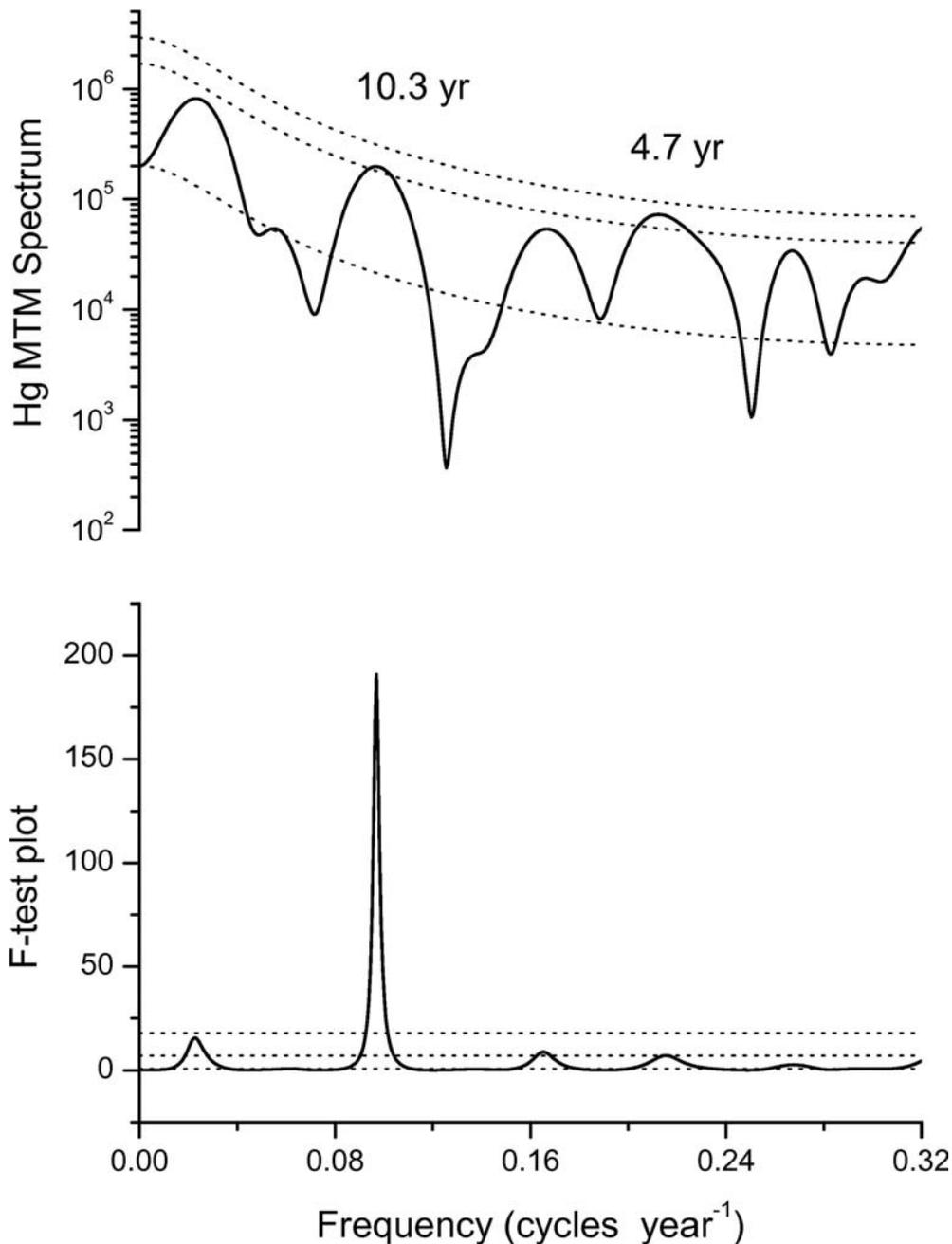


Figura 30: spettro di potenza MTM e corrispondente F-test (si veda il testo per i dettagli) relativo alla serie temporale delle concentrazioni di Hg. Le linee tratteggiate corrispondono, dall'alto in basso, ai limiti di confidenza del 99, 95 e 50% per il red noise (MTM) e white noise (F-test). Le ciclicità significative sono indicate in anni (vedi testo).

In entrambi i grafici sono anche riportati i livelli di significatività statistica calcolati al 50%, 95% e 99% per il red noise (associato allo spettro di potenza) e per il white noise (associato al F-Test). (bianco). Per questo studio sono stati presi in considerazione, ed utilizzati per le decomposizioni, solo i picchi che in entrambi i grafici superano il livello di confidenza del 95 %. Lo spettro di potenza del profilo di

Hg mostra due picchi significativi: il primo corrisponde ad un periodo di 10,3 anni. Il secondo picco corrisponde ad un periodo di 4,7 anni.

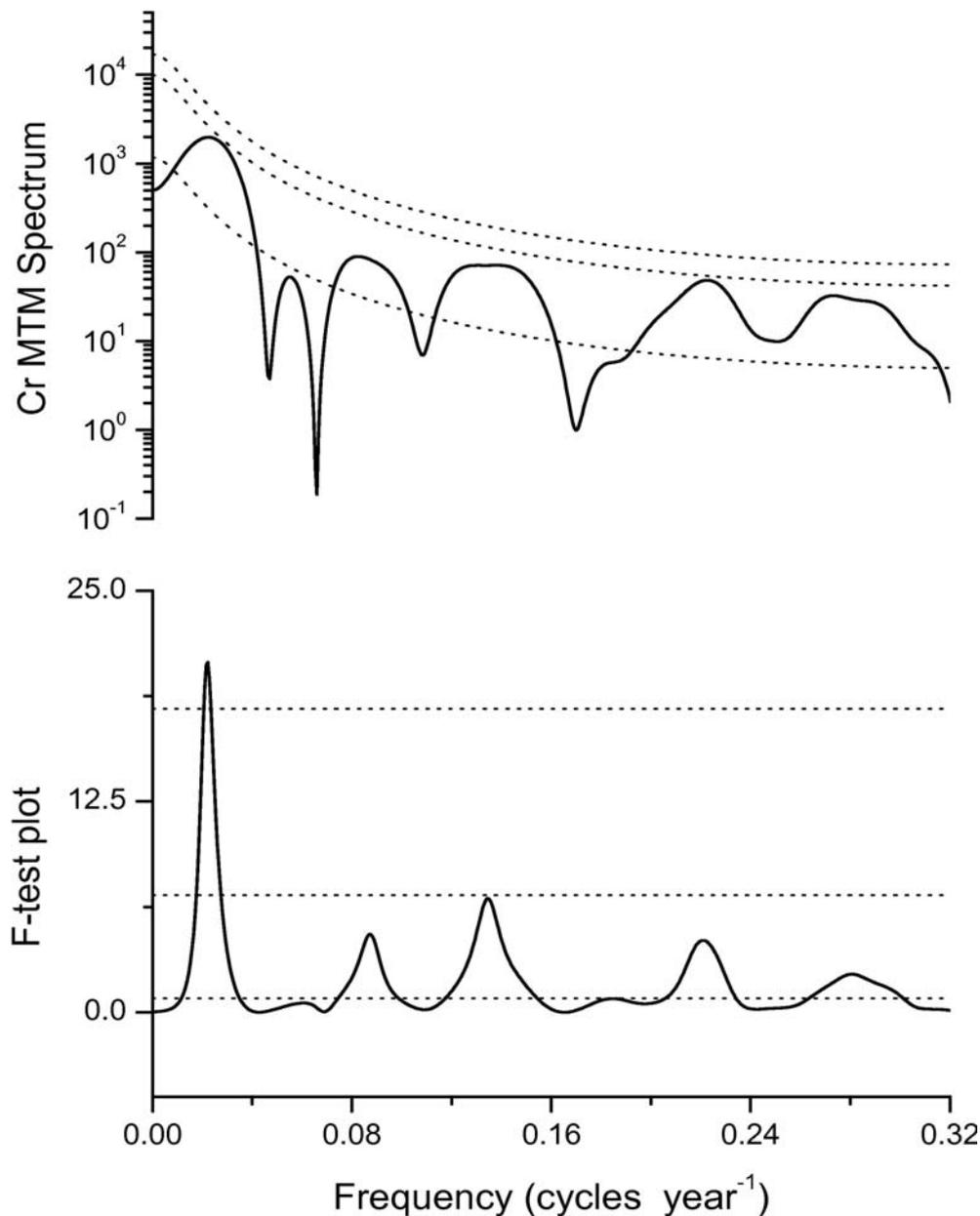


Figura 31: spettro di potenza MTM e corrispondente F-test (si veda il testo per i dettagli) relativo alla serie temporale delle concentrazioni di Cr. Le linee tratteggiate corrispondono, dall'alto in basso, ai limiti di confidenza del 99, 95 e 50% per il red noise (MTM) e white noise (F-test). Nessuna ciclicità significativa è stata rivelata (vedi testo).

Lo spettro di potenza ottenuto sulla base delle concentrazioni misurate di Cr non mostra picchi significativi, ma presenta due picchi centrati a $\approx 4,5$ e $\approx 7,3$ anni al 90 - 95% dell'intervallo di confidenza. L'analisi spettrale per il rame indica la presenza di periodicità significative a 7,2 e a 4,2 anni. Un terzo picco a circa 3,5 anni non può essere considerato perché la sua frequenza è troppo vicina alla frequenza di Nyquist.

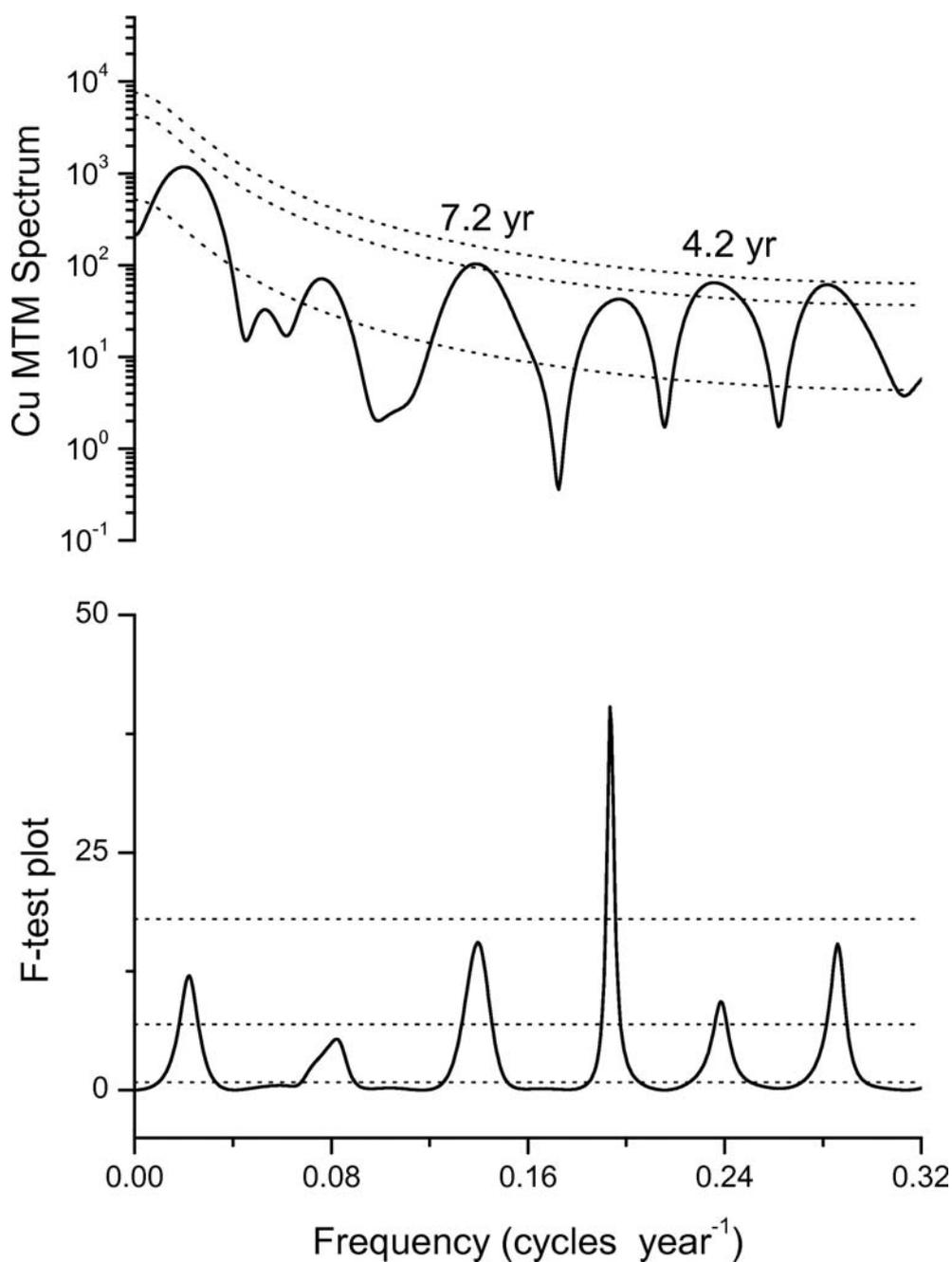


Figura 32: spettro di potenza MTM e corrispondente F-test (si veda il testo per i dettagli) relativo alla serie temporale delle concentrazioni di Cu. Le linee tratteggiate corrispondono, dall'alto in basso, ai limiti di confidenza del 99, 95 e 50% per il red noise (MTM) e white noise (F-test). Le ciclicità significative sono indicate in anni.

Lo spettro di potenza ottenuto sulla base delle concentrazioni di Pb mostra solo un picco significativo centrato a $\approx 4,8$ anni. Lo Zn mostra la presenza di un picco significativo centrato a $\approx 7,2$ anni. Anche in questo caso è presente un secondo picco a circa 3,5 anni, troppo vicino alla frequenza di Nyquist.

Le periodicità calcolate con questa analisi sui dati a disposizione sono molto vicine a quelle di alcuni cicli solari/terrestri ben noti in letteratura. In particolare, questo

si riferisce alla SST nell'Atlantico tropicale (11-13 anni) e al ciclo relativo al numero medio di macchie solari (11 anni)^[200-203]. Si è dimostrato che quest'ultimo ciclo potrebbe influenzare, per esempio, le precipitazioni medie e la temperatura media globale delle acque marine superficiali con un ciclicità di 9-13 anni^[204]. Recentemente, è stata rivelata una componente periodica di 11 anni nella variabilità della temperatura marina in una zona centrale del Mediterraneo^[205]. I periodi di circa 5 anni sono vicini al ciclo ENSO (5-6 anni). Il periodo di circa 7,2 anni (presente in Cr, Cu e Zn analisi spettrale) potrebbe essere associato con il ciclo NAO che possono influenzare periodi di clima secco e freddo nelle regioni del Mediterraneo^[206-208].

L'oscillazione Nord Atlantica può influenzare il ciclo idrologico locale, che è particolarmente sensibile alla quantità e alla posizione delle precipitazioni invernali. Questo tipo di variabilità può influenzare l'equilibrio tra le diverse componenti del ciclo idrologico nella regione del Mediterraneo, causando ad esempio una variazione ciclica interannuale della quantità di pioggia. Tutti questi cambiamenti climatici indotti ciclicamente vengono registrati in modi diversi lungo i sedimenti. In questo studio le componenti cicliche sono presenti, con pesi diversi, nelle concentrazioni in tracce dei metalli. Le periodicità statisticamente significative sono state prese in considerazione nella decomposizione delle serie storiche dei metalli in componente stagionale, trend e residui. I dati di concentrazione dei metalli pesanti sono stati decomposti nelle tre componenti additive utilizzando l'algoritmo (loess) STL (si veda la sezione materiali e metodi). I residui sono stati ottenuti mediante la rimozione della componente stagionale e della componente trend dalla serie storica originale^[209,210].

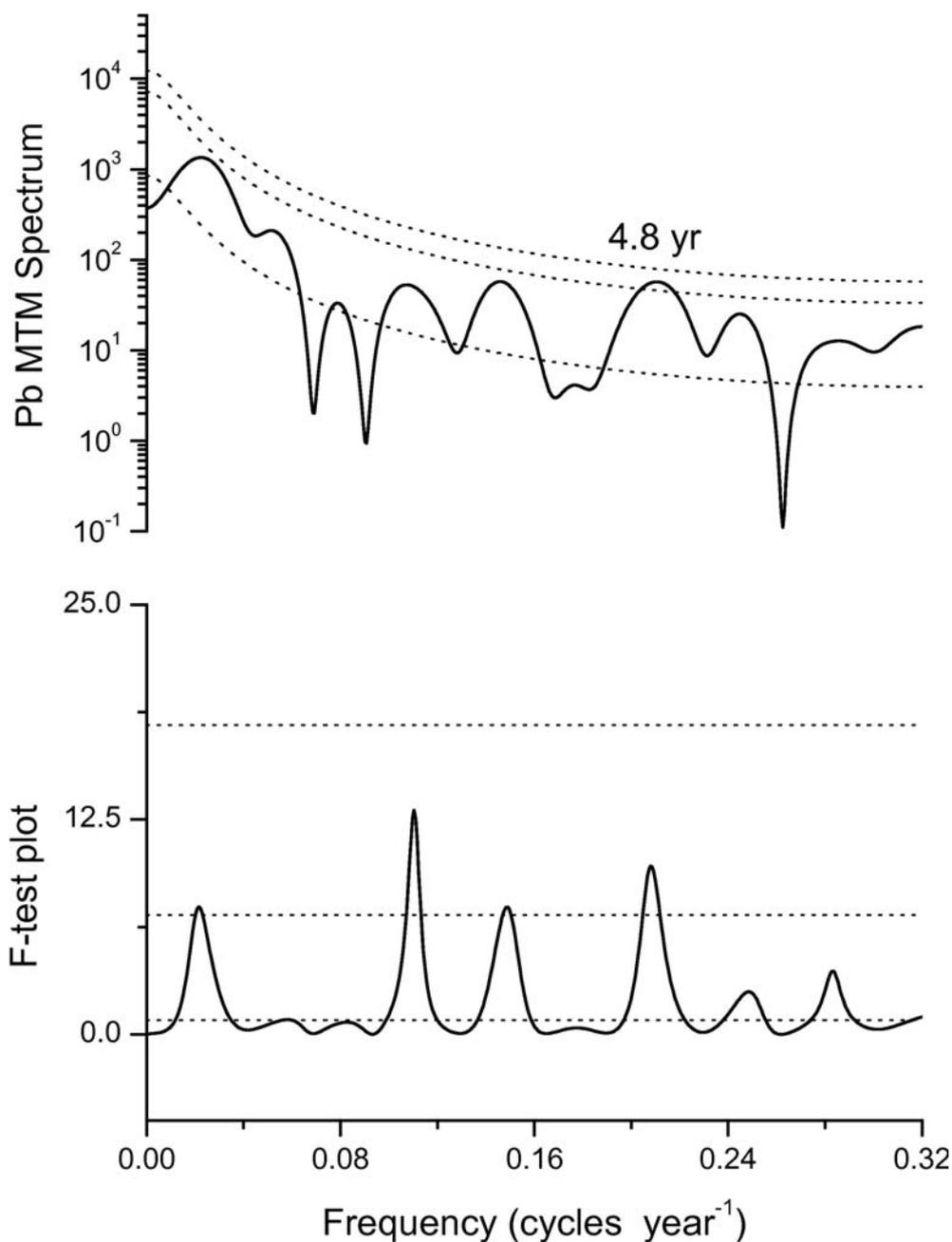


Figura 33: spettro di potenza MTM e corrispondente F-test (si veda il testo per i dettagli) relativo alla serie temporale delle concentrazioni di Pb. Le linee tratteggiate corrispondono, dall'alto in basso, ai limiti di confidenza del 99, 95 e 50% per il red noise (MTM) e white noise (F-test). Le ciclicità significative sono indicate in anni.

La Funzione di autocorrelazione (ACF)^[211] ed il test di Ljung-Box^[212] effettuati sui residui hanno dimostrato che questi non sono significativamente correlati, il che implica una corretta decomposizione delle serie temporali.

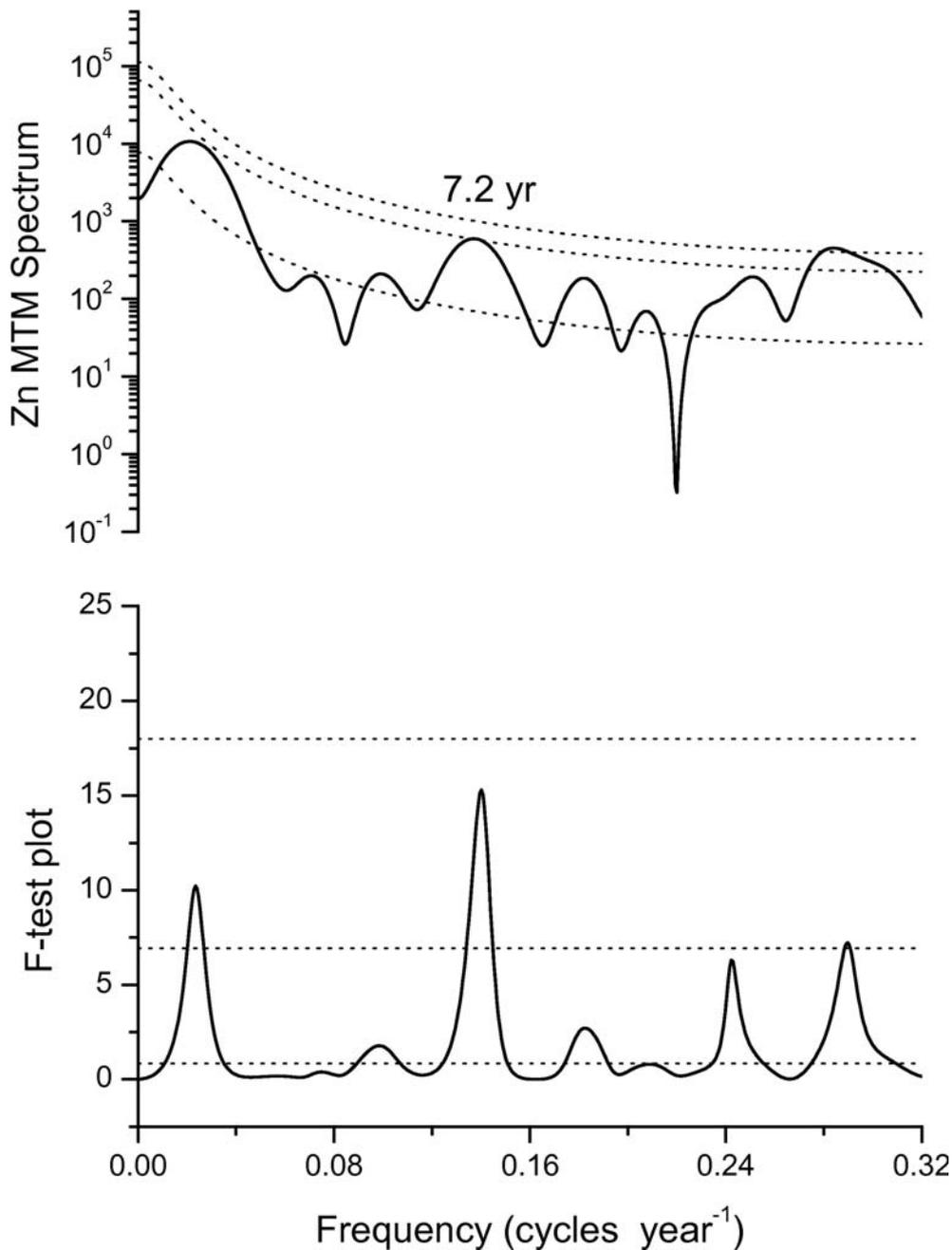


Figura 34: spettro di potenza MTM e corrispondente F-test (si veda il testo per i dettagli) relativo alla serie temporale delle concentrazioni di Zn. Le linee tratteggiate corrispondono, dall'alto in basso, ai limiti di confidenza del 99, 95 e 50% per il red noise (MTM) e white noise (F-test). Le ciclicità significative sono indicate in anni.

Nelle figure seguenti (figure 35-37) sono mostrati i confronti tra le componenti stagionali estratte dalla nostra serie temporale e le componenti stagionali estratte dalle serie temporali dei cicli sopra citati.

I dati disponibili per il SSN (NASA, 2010)^[213], il Winter NAO index (NOAA, 2010a)^[214] e il MEI (NOAA, 2010b)^[215], sono stati mediati al fine di ottenere dati corrispondenti all'intervallo di tempo coperto dalle singole sezioni della carota. Il *t*-test

è stato utilizzato per stabilire la significatività statistica dei coefficienti di correlazione tra le serie mostrate. I risultati ottenuti per le stagionalità sono i seguenti:

correlazione tra serie Hg e serie SSN=-0,96 con livello di confidenza del 99%

correlazione tra serie Cu e serie NAO=-0,52 con livello di confidenza del 99%

correlazione tra serie Zn e serie NAO=-0,52 con livello di confidenza del 99%

correlazione tra serie Pb e serie MEI =-0,43 con livello di confidenza del 95%.

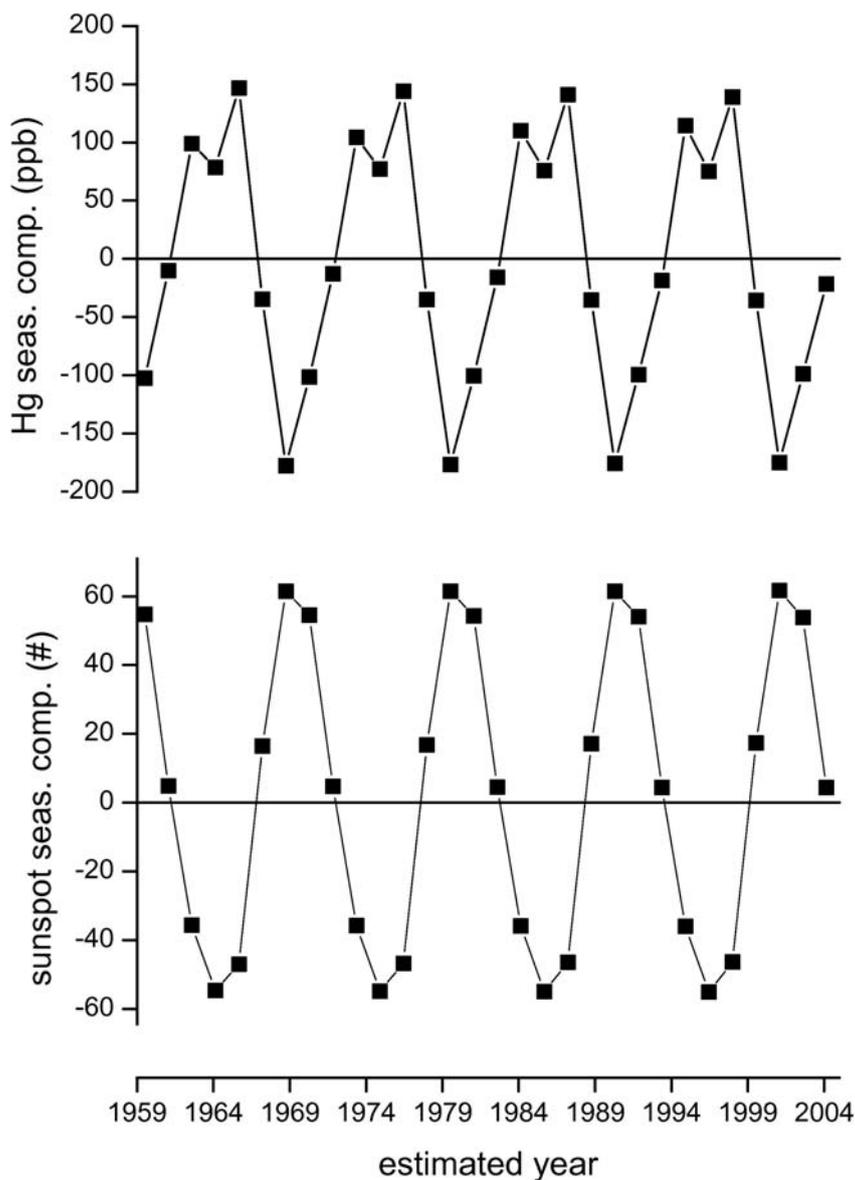


Figura 35: confronto tra la variazione stagionale ricavata dalla serie storica del mercurio e quella estratta dalla serie storica del numero di macchie solari per anno. Coefficiente di correlazione -0.96 (significatività statistica 99%)

La forte correlazione negativa tra le componenti stagionali di Hg e di SSN (Figura 35) potrebbe essere spiegata come un'indiretta conseguenza delle oscillazioni di temperatura del mare sulle dinamiche del mercurio in ambiente marino. Hg (II) inorganico può essere metilato da vari tipi di microrganismi. La bio-metilazione, che è un processo temperatura dipendente, viene effettuata dai batteri soprattutto all'interfaccia tra le zone ossigenate e non ossigenate dei sedimenti, solitamente presenti all'interfaccia acqua sedimento. Il dimetilmercurio è abbastanza volatile, e può lasciare il sedimento, ed infine evaporare in atmosfera^[32]. Quindi, un aumento della temperatura del mare potrebbe causare una diminuzione della concentrazione di mercurio nei sedimenti^[210].

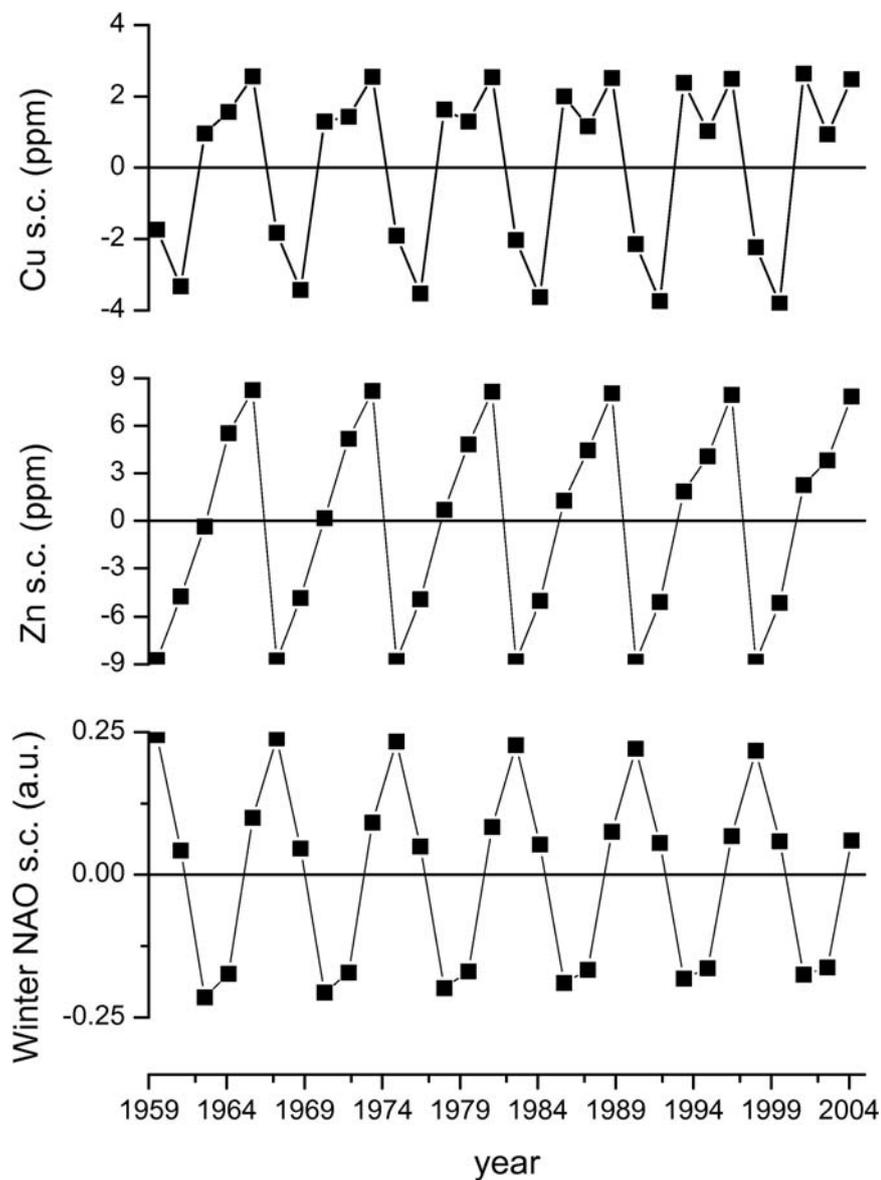


Figura 36: confronto tra la variazione stagionale ricavata dalle serie storiche di rame e zinco e quella estratta dalla serie storica del Winter NAO index. Per entrambe le serie di Cu, e Zn si ottengono coefficienti di correlazione con la serie NAO di -0.52 (significatività statistica 99%)

E' stato dimostrato^[206] che l'indice NAO è fortemente correlato negativamente con le precipitazioni nel Sud Europa. Pertanto, la correlazione negativa tra le componenti stagionali di Cu e Zn e NAO può significare che le precipitazioni influenzano positivamente le concentrazioni di questi due metalli nei sedimenti Figura 36. Ovvero maggiori precipitazioni maggiore trasporto di questi due elementi nei sedimenti.

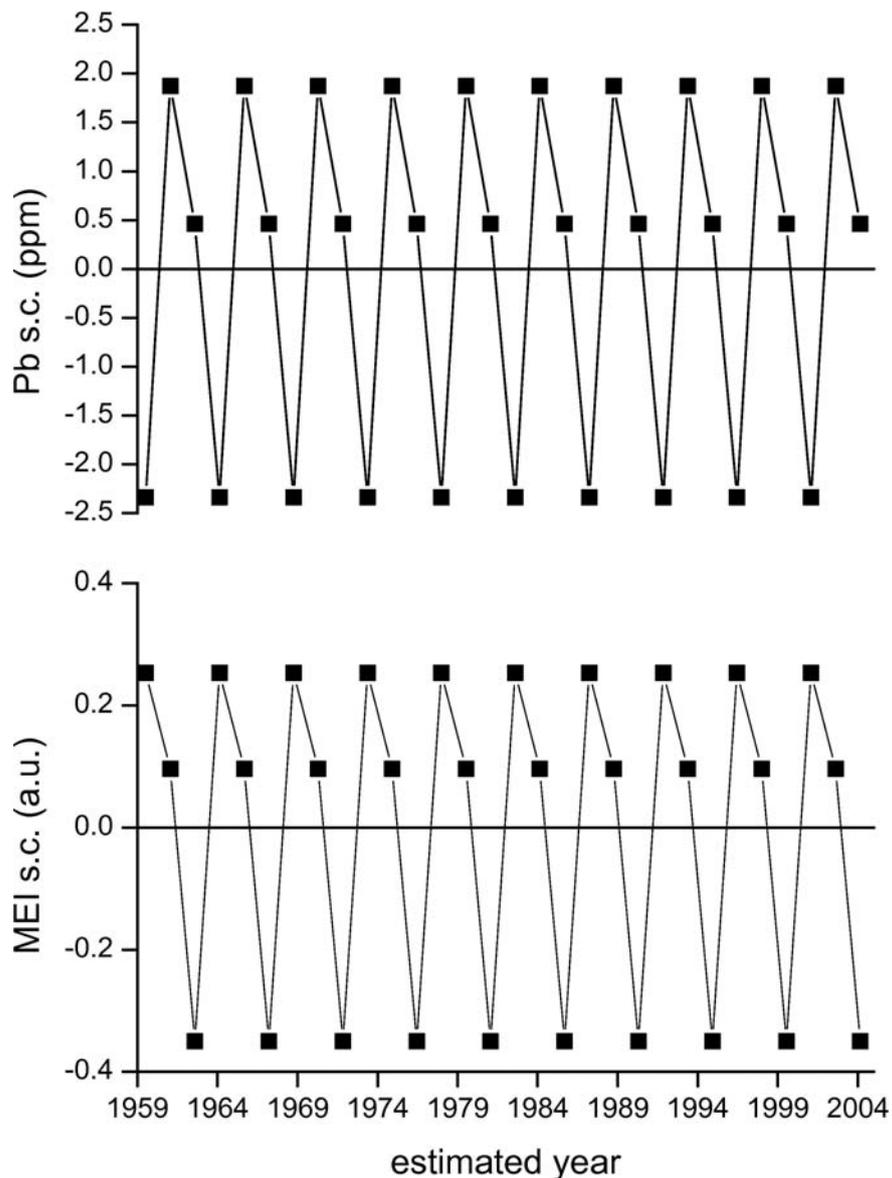


Figura 37: confronto tra la variazione stagionale ricavata dalla serie storica del piombo e quella estratta dalla serie storica del MEI. Coefficiente di correlazione -0.43 (significatività statistica 95%)

Al meglio delle nostre conoscenze, nessuna correlazione significativa tra ENSO Index Multivariato (MEI) e clima nelle regioni del sud Europa è stata attualmente ben consolidata in letteratura. Una anti-correlazione statisticamente significativa è stata

comunque riscontrata, gli andamenti delle serie stagionali di MEI e Pb sono mostrati in Figura 37.

Tutti questi cambiamenti climatici indotti ciclicamente vengono registrati in modi diversi lungo i sedimenti. Questo porta a diversi pesi delle componenti stagionali nelle concentrazioni totali di metalli in tracce misurate. Il più grande contributo della componente stagionale al segnale totale si trova per Hg, per il quale rappresenta circa il 12% del totale. Stern et al. 2009^[216] hanno mostrato che le concentrazioni di mercurio nei sedimenti di lago sono fortemente influenzate da processi sensibili al clima, come l'erosione del suolo e la limnologia. Le componenti stagionali di Cr, Cu e Zn rappresentano circa il 4% del totale del segnale. Il contributo stagionale per Pb è inferiore al 3% segno della minore influenza della componente stagionale sulla concentrazione di questo elemento a livello del sedimento.

La Commissione delle Nazioni Unite^[217] tramite il “programma di monitoraggio e di valutazione dell'inquinamento atmosferico transfrontaliero europeo”, ha recentemente stimato le variazioni delle emissioni di Cr, Cu, Zn nelle regioni Europee, per un periodo compreso tra il 1990 ed il 2003.

I dati sulla riduzione delle emissioni mostrano che il piombo è diminuito di circa il 92%, seguito dal cromo (diminuito di circa il 70%) e dal mercurio le cui emissioni sono diminuite di circa il 57%, mentre quelle di zinco e rame sono diminuite, rispettivamente, solo del 31 e del 24%. Queste differenze sono dovute al fatto che Cu e Zn sono ancora largamente utilizzati in diversi processi industriali.

Il rame è utilizzato in impianti elettrici, leghe, catalisi chimica, vernici antivegetative per le chiglie delle imbarcazioni etc. Lo zinco è usato nelle industrie per la produzione di materiali di rivestimento resistenti alla corrosione, di leghe, automobili, componenti elettrici etc. La procedura di decomposizione delle serie temporali (descritta nella sezione materiali e metodi) consente di estrapolare oltre che la componente stagionale anche i trend contenuti nella serie storica dei dati. La figura 38 mostra la decomposizione ottenuta per la serie storica delle concentrazioni di Hg nel Golfo di Palermo.

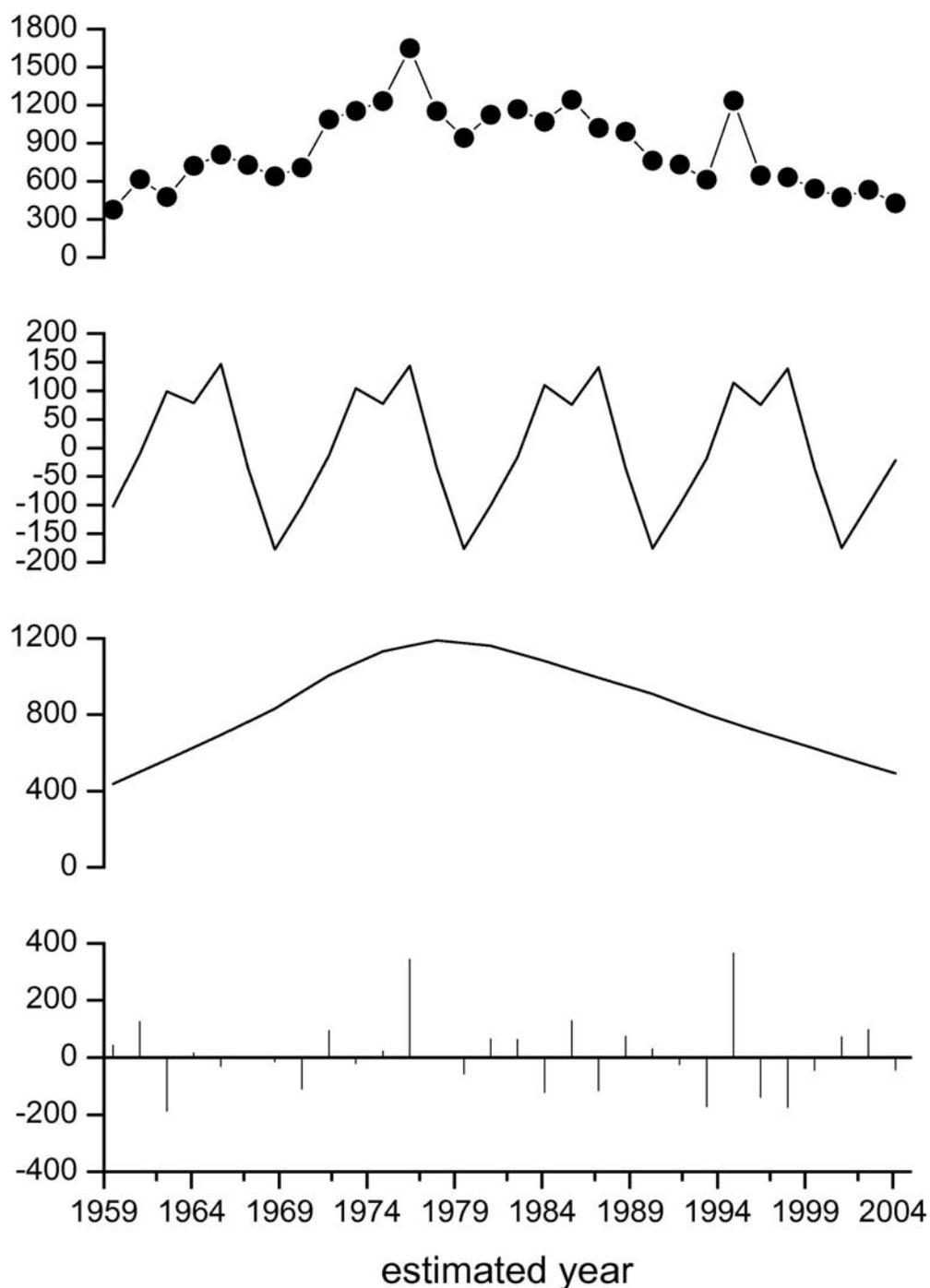


Figura 38: dall'alto in basso sono riportate le concentrazioni misurate, la componente stagionale, il trend, ed i residui estratti dalla decomposizione della serie storica delle concentrazioni di Hg espresse in ppb.

Come si evince dal trend del mercurio riportato in Figura 38 e dai trend degli altri elementi metallici studiati riportati in Figura 39, l'abbattimento delle emissioni di inquinanti prima citate, si ripercuotono anche negli andamenti delle concentrazioni misurate nelle sezioni di carota di sedimento.

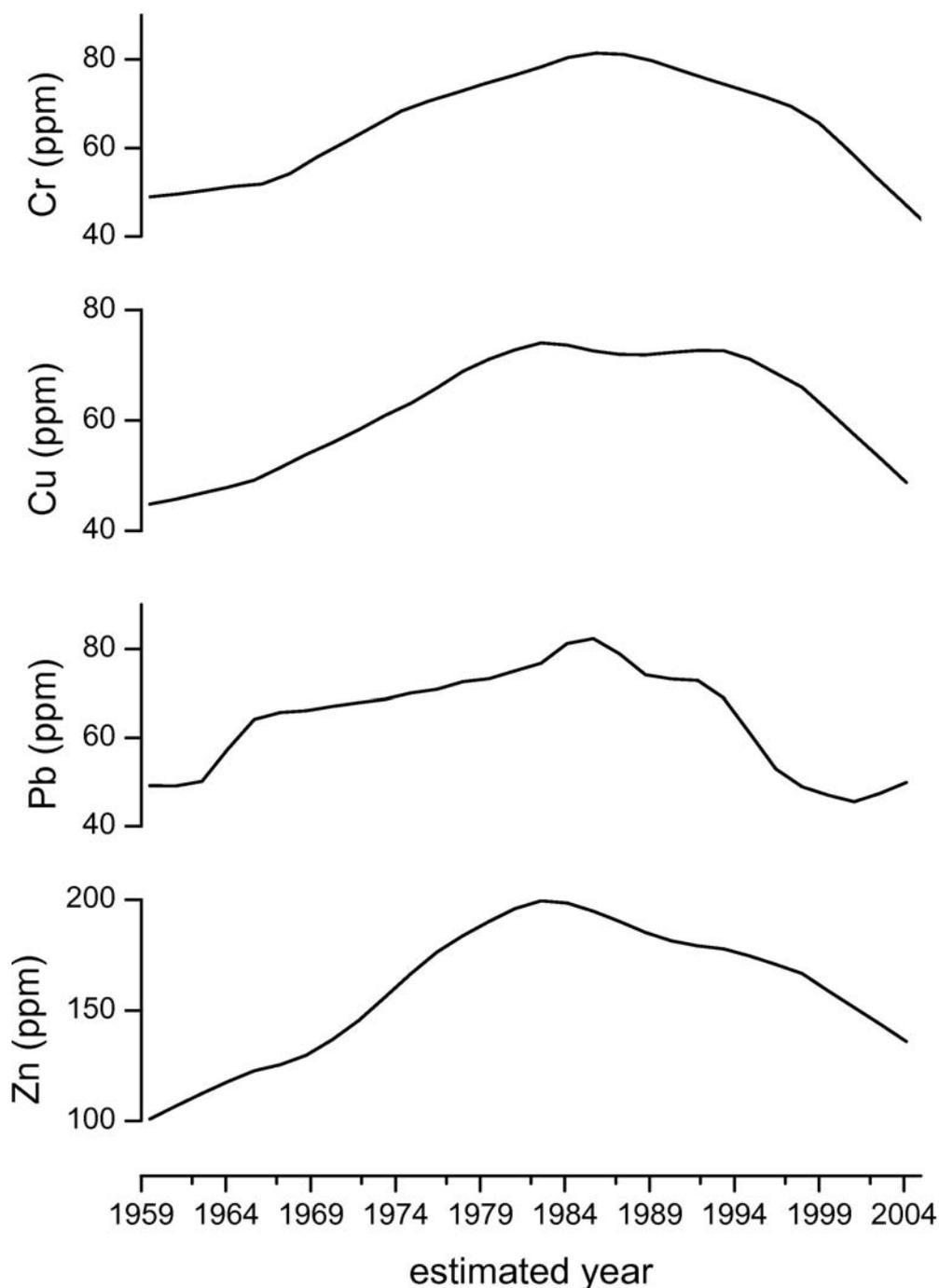


Figura 39: trend di Cr, Cu, Pb, e Zn, estratti mediante analisi delle serie temporali

Sebbene l'inquinamento dovuto a deposizione dall'atmosfera non è l'unica fonte di inquinamento dell'area in esame, è presumibile che una riduzione nell'uso di un inquinante, in un particolare processo industriale, possa causarne una riduzione sia nell'immissione in atmosfera, sia nell'immissione mediante lo sversamento delle acque reflue. Ad esempio Kersten et al. (1997)^[218] hanno potuto quantificare per l'inquinamento da piombo di sedimenti marini, il contributo dovuto alla combustione di

benzine piombate (contributo atmosferico) e quello derivante da sversamenti di acque reflue industriali (contributo locale) in una area vicina ad impianti di depurazione ed in una più lontana dalle fonti di inquinamento locali. Gli autori arrivarono alla conclusione che nei sedimenti prelevati in prossimità del depuratore il contributo locale era di circa il 75% del Pb totale nelle stazioni più distanti dal depuratore il contributo locale diminuiva e quello atmosferico aumentava fino al raggiungimento del 70%. Il trend delle concentrazioni di Pb estratto dai nostri dati segue bene la riduzione delle emissioni di piombo nell'aria, dovute alla graduale eliminazione del piombo dalla benzina regolamentata dalla legge italiana. Questi risultati sono visualizzati nella Figura 40.

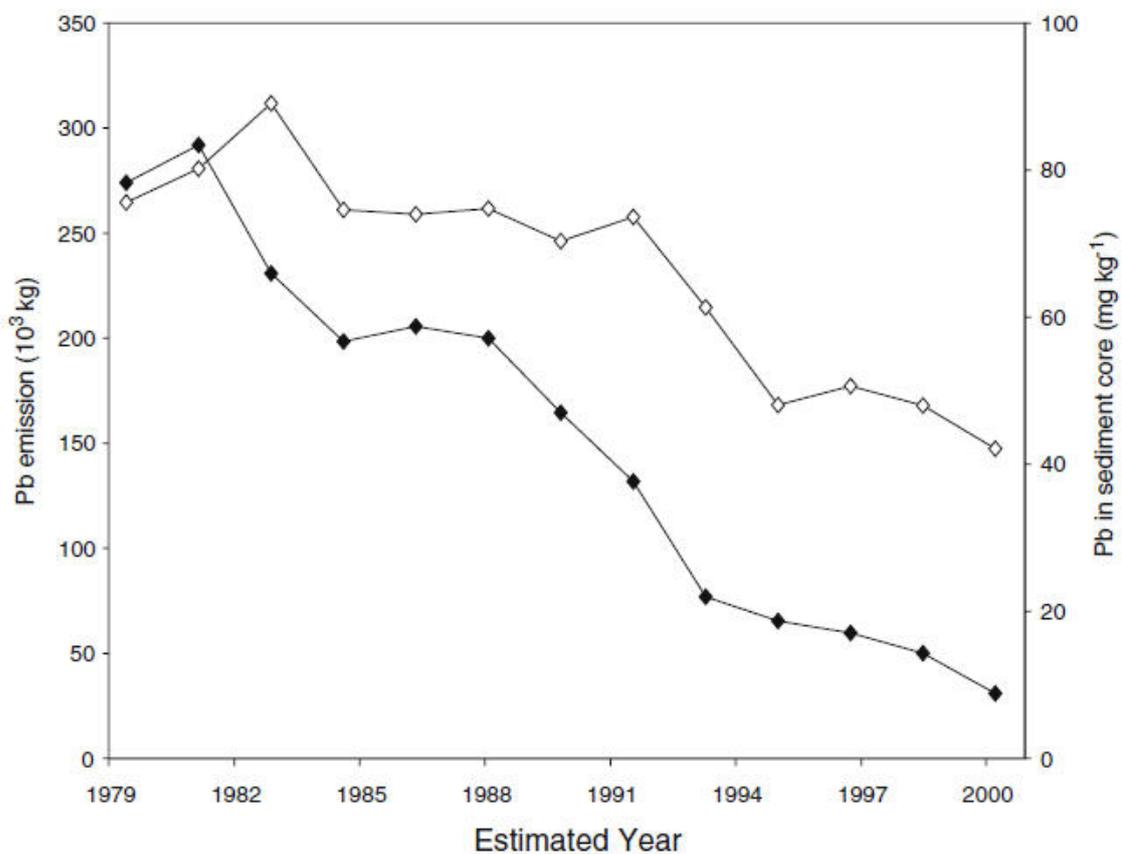


Figura 40: andamento delle concentrazioni di Pb misurate nelle frazioni datate di carota di sedimento (rombo vuoto) e di emissioni di Pb in atmosfera stimate (rombo pieno) per l'area studiata partendo dai dati relativi al consumo di benzine piombate (Rizzo et al 2009)^[219]

Queste leggi hanno fatto sì che il contenuto di piombo nella benzina sia diminuito in tre fasi^[219,220]. Nel dettaglio, il contenuto di piombo è stato ridotto nel 1982, 1988 e

1992 fino alla completa dismissione nel 2001. Il coefficiente di correlazione tra le due serie storiche è di 0.90 significatività statistica del 99%.

Dal momento che l'inquinamento da metalli pesanti è un problema globale, i dati grezzi e il trend del mercurio sono stati confrontati con i dati disponibili sulla produzione^[221,222] e le concentrazioni stimate in aria dello stesso elemento. La stima delle concentrazioni atmosferiche di mercurio gassoso elementare (GEM) in Groenlandia^[221] è stato utilizzato per il confronto quest'ultima. Questi confronti sono graficamente mostrati in Figura 41.

I dati grezzi, trend, la produzione e modellato GEM tutti mostrano un picco principale nella metà degli anni 1970, con una diminuzione generale dopo. I nostri dati seguono, con un certo ritardo, i dati riportati in letteratura. Al fine di calcolare il coefficienti di correlazione, i dati di letteratura sono stati numericamente interpolati al fine di ottenere, dati corrispondenti, ai nostri valori stimati di tempo stimato per le diverse sezioni. Sono stati calcolati i coefficienti di correlazione tra i nostri dati grezzi e la produzione mondiale di mercurio, e tra il trend di Hg estratto dai nostri dati contro i minimi ed i massimi valori stimati di GEM. La loro affidabilità è stata valutata da un t-test (vedi sopra). I risultati dell'analisi statistica sono riportati nella Tabella 11.

	Raw vs. production	Trend vs. low GEM	Trend vs. high GEM
r	0.36	0.52	0.54
t_{exp}	2.03	3.23	3.40
p -value	0.052	0.003	0.002

Tabella 11: coefficienti di correlazione (r), valori di t calcolati (t_{exp}) da confrontare con il valore di t atteso di 2.05 al 95% di livello di confidenza per una serie di 30 punti, e valori di p -value calcolati.

Questo confronto suggerisce che i nostri dati cronologici sono in buon accordo sia con la produzione mondiale di mercurio, sia con le concentrazioni di mercurio gassoso stimate per un'area geograficamente distante da quella in studio.

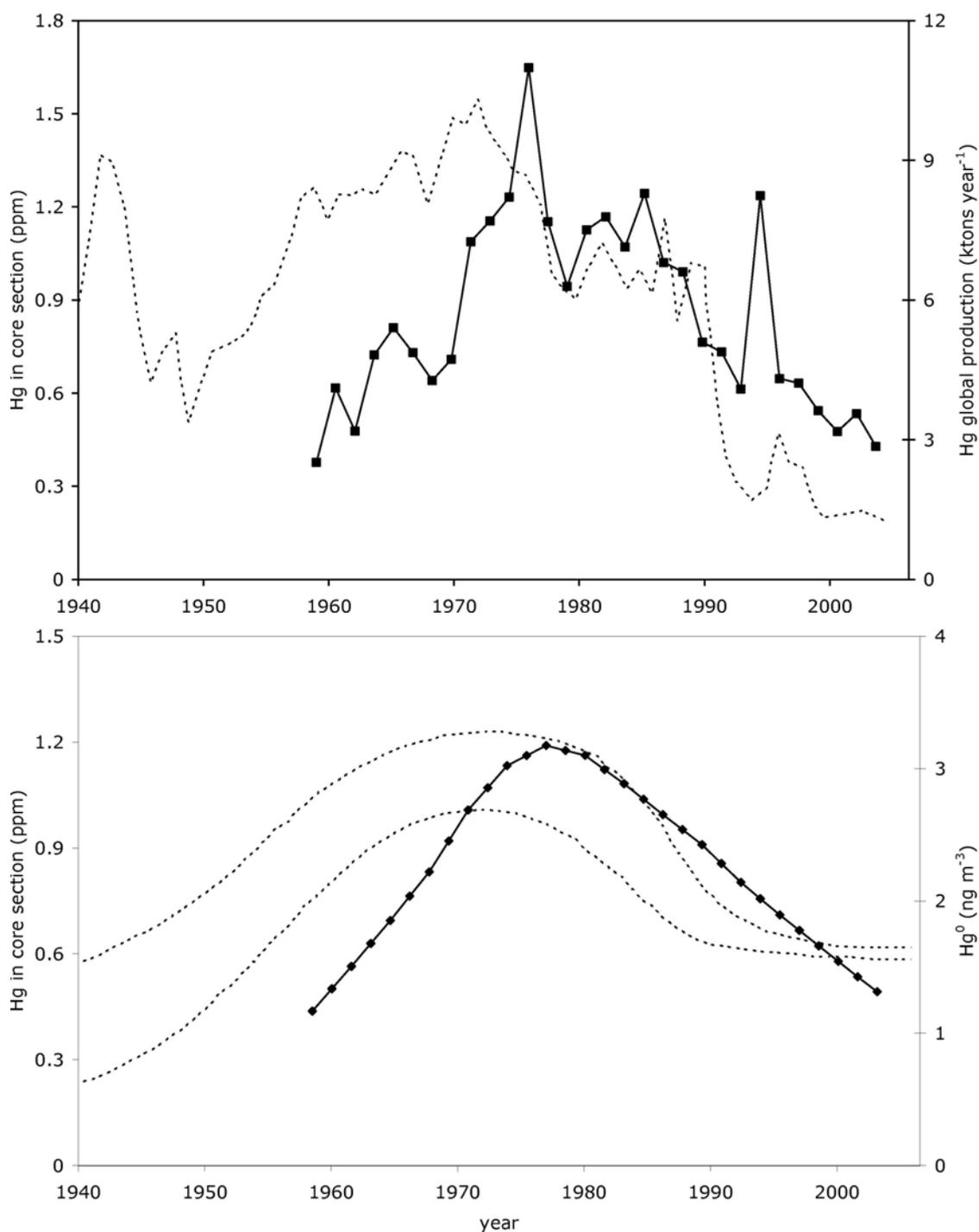


Figura 41: confronto (in alto) tra i valori di concentrazione di Hg nella carota di sedimento (linea continua) e produzione mondiale di mercurio^[222] (linea tratteggiata); (in basso) tra il trend estrapolato per la serie storica delle concentrazioni di Hg (linea continua) ed il modello di stima GEM^[221] (linee tratteggiate).

Si può supporre, pertanto, che nei paesi dove sono vigenti politiche di riduzione delle emissioni di sostanze inquinanti, per la salvaguardia dell'ambiente, possono essere riscontrati andamenti delle concentrazioni di inquinanti che risultano simili nel tempo.

CONCLUSIONI

In questo lavoro di tesi sono stati riportati e discussi dati spazio-temporali concernenti concentrazioni di metalli (Cr, Cu, Hg, Pb, Zn) misurate in matrici sedimentarie marine provenienti dalla costa nord siciliana e dall'isola di Lampedusa. Tali risultati sono stati sottoposti ad analisi chemiometrica onde ottenere una duplice informazione. Da un punto di vista spaziale, l'analisi chemiometrica basata sul *Ratio-matching*, si è rilevata molto utile per evidenziare differenze statisticamente significative, e legate alle concentrazioni dei metalli misurate in ciascun campione, tra aree a differente impatto antropogenico del golfo di Palermo. Tale metodo ha rafforzato i risultati ottenuti dal calcolo dei fattori di arricchimento dei campioni del golfo di Palermo, consentendo di ottenere una zonazione del golfo in almeno 4 aree a differente impatto antropico. Una zona Nord-occidentale relativamente non contaminata dai metalli misurati, una zona portuale massivamente contaminata, una zona centrale del golfo (situata subito ad Est dell'area portuale) che risente dell'influenza dell'area portuale a causa di probabili effetti di diffusione anche agevolati dalle correnti che percorrono il del Golfo di Palermo con direzione da Ovest verso Est, ed infine, una zona nella parte più orientale del golfo in cui il degradare dell'inquinamento fa sì che i valori di concentrazione ritornino prossimi a quelli dell'area Nord-Occidentale. Le misure hanno anche consentito di identificare le aree a maggior rischio ambientale, come nel caso della Cala di Palermo; queste aree solitamente sono caratterizzate dalla concomitante presenza di più fonti di inquinamento e dalla scarsa possibilità di ricambio idrico. Anche parte del golfo di Termini è stato studiato. In particolare sono riportati i risultati ottenuti dalle misure su 26 campioni provenienti da questo golfo campionati dall'area prospiciente Porticello a quella nei pressi del Pontile Enel. I risultati hanno mostrato che quest'area risulta meno inquinata di alcune aree del golfo di Palermo, ed inoltre, che la parte più orientale del golfo di Termini risente, forse, della vicinanza geografica con il maggiormente antropizzato golfo di Palermo. I valori medi di concentrazione per i metalli Hg, Pb e Zn risultano, infatti, maggiori nell'area Ovest del golfo che in quella Est. Fanno ovviamente eccezione i campioni prelevati all'interno delle aree portuali. Ma anche in questo caso si nota che nei porti nei quali vengono anche scaricati reflui urbani (es. S. Nicolò all'Arena) le concentrazioni dei metalli misurate risultano maggiori rispetto a quelli in cui vi sono maggiori attività strettamente portuali ma vi è l'assenza di tali scarichi (es. Termini Imerese). I dati relativi ai

campioni prelevati nei fondali dell'isola di Lampedusa mostrano come, ad eccezione della zona portuale, i valori di concentrazione dei metalli misurati siano di almeno un ordine di grandezza inferiori a quelli del golfo di Palermo. La posizione geografica, la mancanza di importanti componenti antropiche, l'instaurazione della area marina protetta hanno contribuito alla conservazione dello stato ambientale di questo luogo.

I dati delle concentrazioni dei metalli nei sedimenti sono anche serviti per intraprendere uno studio di tossicità dei sedimenti stessi attraverso uno studio di una parte della comunità bentonica. In particolare la distribuzione delle specie di foraminiferi bentonici (organismi unicellulari dotati di guscio) all'interno degli stessi sedimenti è stata effettuata e tali risultati sono stati confrontati con quelli relativi alle concentrazioni degli inquinanti studiati. L'analisi statistica ha consentito di individuare che le concentrazioni dei 5 metalli interferiscono con la qualità dell'associazione a foraminiferi bentonici del sedimento. In particolare le specie più resistenti allo stress ambientale diventano dominanti quando le concentrazioni dei metalli sono più alte. Inoltre, la quantità di specie deformate è statisticamente positivamente correlata con le concentrazioni dei metalli studiati, segno che tali elementi possono giocare un ruolo importante nei processi che portano alla deformazione del guscio dei foraminiferi.

All'interno dell'area centrale del golfo di Palermo (che può essere considerata come un'area mediamente rappresentativa delle condizioni dell'intero golfo), è stata prelevata una carota di sedimento, che un volta datata, mediante la metodica del decadimento radioattivo di $^{210}\text{Pb}_{\text{ex}}$ ed il modello a velocità di sedimentazione costante, ha consentito l'effettuazione di misure di concentrazione dei metalli studiati (Cr, Cu, Hg, Pb, Zn) attribuibili a diversi periodi storici del nostro passato (circa 50 anni). Da un punto di vista temporale, l'analisi chemiometrica basata sullo studio delle 5 serie storiche (una per ciascun metallo) ha permesso in primo luogo l'identificazione delle frequenze alle quali i segnali periodici erano presenti. Tali frequenze sono risultate prossime a quelle ben note dei cicli solari e terrestri (SSN, NAO, MEI) evidenziando la possibilità che tali periodicità possano influenzare anche i processi di accumulo dei metalli nel sedimento. Utilizzando le frequenze estratte dall'analisi spettrale è stato possibile effettuare la decomposizione delle singole serie storiche in Trend, Stagionalità, e Residui. L'analisi dei Residui effettuata mediante Box-Ljung test ha evidenziato la bontà della decomposizione delle serie temporali (mancanza di auto correlazione tra i residui). Le stagionalità estratte sono state paragonate con quelle dei cicli terrestri e solari prima citate mostrando elevati coefficienti di correlazione. In

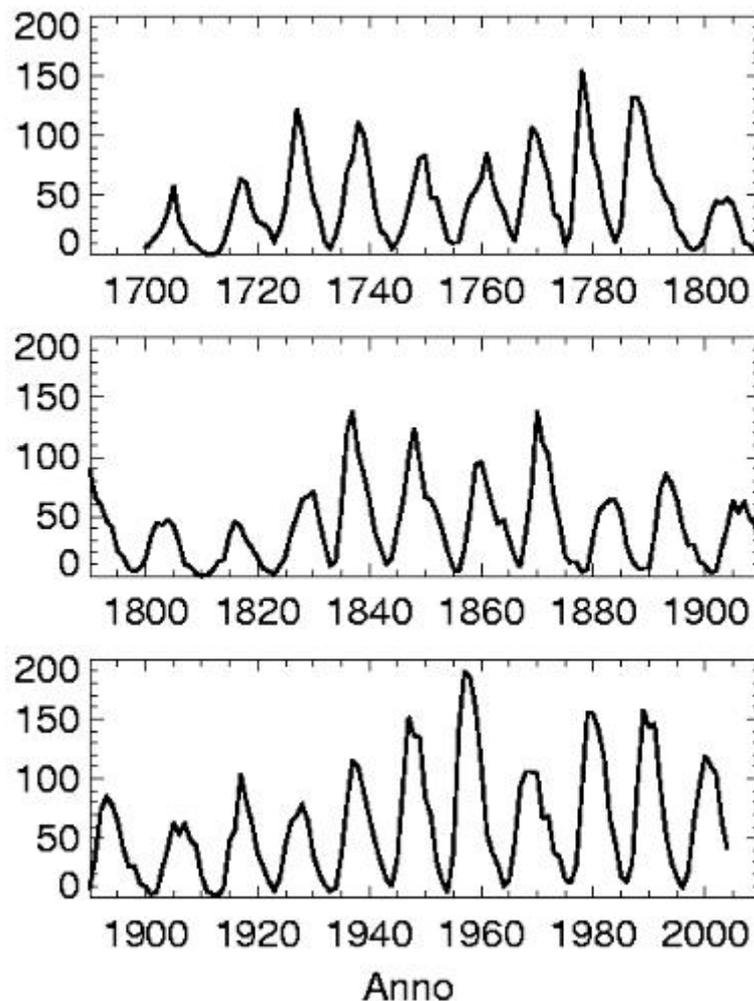
particolare le concentrazioni di mercurio nel tempo sembrano essere influenzabili dal ciclo delle macchie solari, quelle di Cu e Zn dall'indice di Oscillazione Nord Atlantica (NAO index). La letteratura ha fornito stimolanti scenari per la giustificazione di questi eventi. In particolare per il mercurio potrebbe trattarsi di fenomeni UV - temperatura dipendenti, mentre per Cu e Zn di fenomeni legati alle precipitazioni e agli apporti terrigeni da questi derivanti. I trend anch'essi estrapolati dalle serie temporali iniziali, sono stati confrontati con i dati disponibili per gli stessi inquinanti negli stessi tempi. I risultati hanno mostrato che indipendentemente dalla località geografica delle misurazioni e/o stime, l'andamento temporale degli inquinanti studiati è spesso legato alla variazione nell'utilizzo di un determinato metallo, o delle sue emissioni in atmosfera, spesso derivanti dall'entrata in vigore di normative (Nazionali, Comunitarie) che hanno regolamentato utilizzo ed emissioni di questi metalli nel tempo. Infatti il trend del mercurio mostra ottimo accordo con l'andamento del consumo mondiale di Hg e con la stima delle concentrazioni in aria di mercurio gassoso in Groenlandia negli ultimi 50 anni. Lo stesso accordo si ritrova tra il trend di Pb e l'andamento delle emissioni di Pb dovuto a combustioni di benzine piombate nello stesso periodo storico o in quello di Cu e Zn che meno diminuiscono nel periodo più recente poiché tali elementi sono tuttora ampiamente utilizzati e in special modo proprio in ambito navale. Ciò sottolinea l'utilità delle politiche comunitarie atte alla riduzione delle emissioni di inquinanti, e dimostra che, quando l'intento è perseguito con normative che coinvolgono molti dei Paesi industrializzati, i risultati sono visibili su scala globale, anche tramite studi che, a primo acchito, possono sembrare ad esclusivo carattere locale.

Appendice

Il Ciclo delle macchie solari

Una macchia solare è una regione della superficie del Sole (la fotosfera) che è distinta da una temperatura minore dell'ambiente circostante, e da forte attività magnetica. Anche se in realtà le macchie solari sono estremamente luminose, perché hanno una temperatura di circa 5000 kelvin, il contrasto con le regioni circostanti, ancora più luminose grazie ad una temperatura di 6000 kelvin le rende chiaramente visibili come macchie scure.

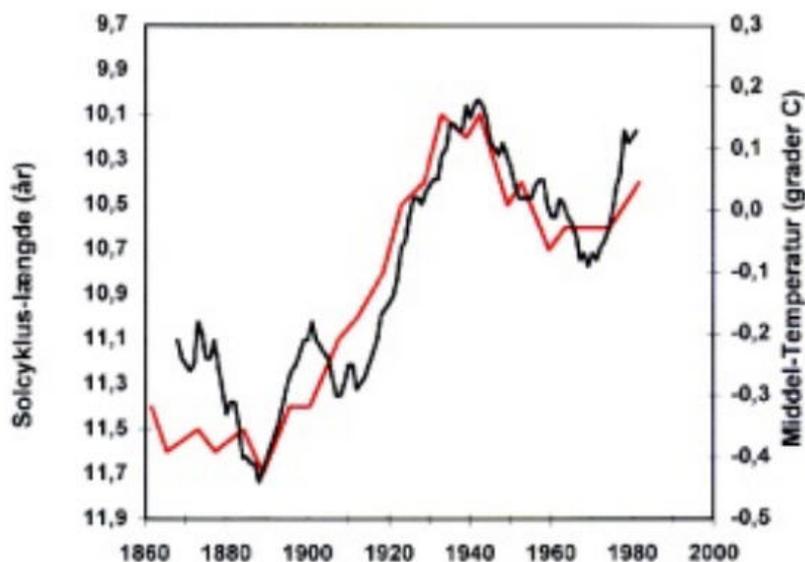
L'andamento in funzione del tempo del numero medio annuale di macchie solari è riportato nella figura che segue.



Andamento in funzione del tempo del numero di macchie solari. Risulta evidente una periodicità a circa 11 anni

Friis-Christensen and Lassen (1991) hanno messo a confronto la temperatura media dell'emisfero nord della Terra, con l'attività solare media definita attraverso l'intervallo di tempo intercorso tra due successivi valori massimi del numero di macchie solari.

Praticamente, più attivo è il sole - più è breve l'intervallo tra i due massimi e più intenso risulta il ciclo solare. I loro risultati sono visualizzati nella seguente figura



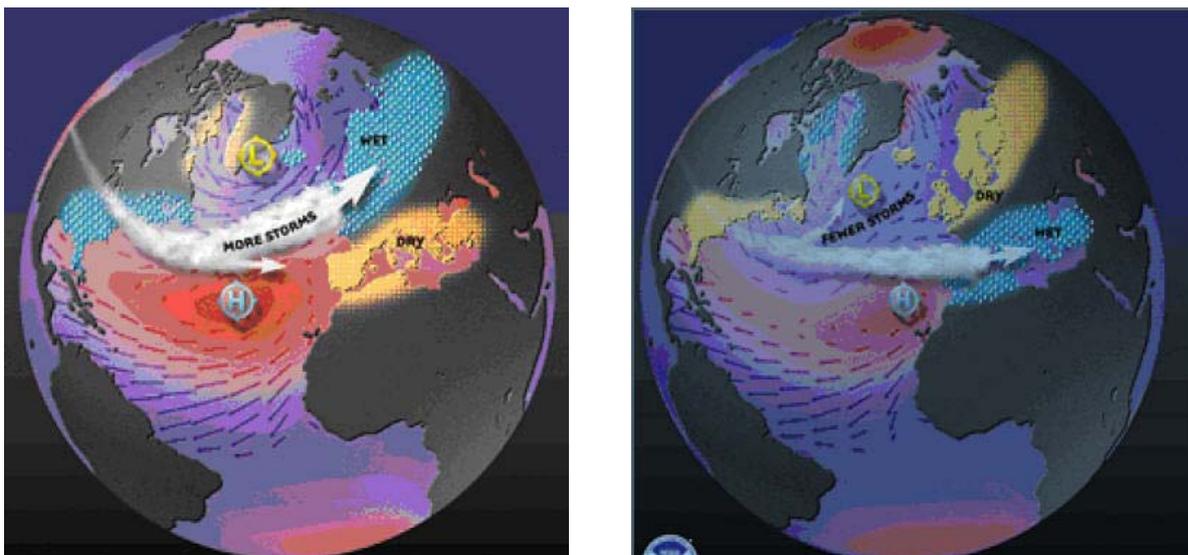
La curva rossa illustra l'attività solare, nello stesso intervallo di tempo è mostrata la temperatura media della Terra (curva blu). Le due serie mostrano una elevata correlazione positiva. Friis-Christensen and Lassen (1991)^[223]

White et al. (1997)^[224] hanno dimostrato che il ciclo delle macchie solari può influenzare, per esempio, la temperatura media globale delle acque superficiali oceaniche (SST) con una finestra temporale di 9-13 anni. Recentemente, Taricco et al. (2009), hanno isolato una componente ciclica di 11 anni nei dati relativi alla variabilità della temperatura marina in una zona centrale del Mediterraneo. Nel caso citato, la variazione della quantità di ^{18}O ($\Delta^{18}\text{O}$) presente nei gusci di foraminiferi planctonici (*Globigerinoides ruber*), campionati lungo una carota di sedimento, è stata utilizzata come indicatore di questo parametro.

La North Atlantic Oscillation

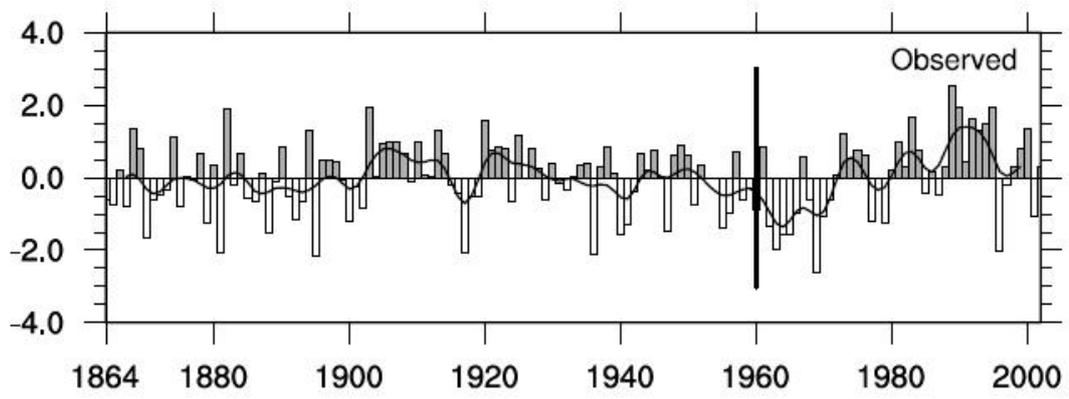
Tra i molti indici climatici, quello più importante a scala europea è certamente il NAO Index (North Atlantic Oscillation Index) che ha il pregio di illustrare una delle più semplici modalità di circolazione atmosferica dell'intero globo. L'indice NAO (North Atlantic Oscillation) è dato dalla differenza di pressione tra la depressione d'Islanda e l'Anticiclone delle Azzorre che si registra nell'Oceano Atlantico. Stabilito un valore medio di riferimento, vengono misurati gli scarti che si verificano nell'arco di un anno rispetto ad esso. Un indice NAO positivo è caratterizzato da un valore medio di pressione superiore a

quello di riferimento con una depressione d'Islanda più profonda e un anticiclone più potente, un indice NAO negativo invece è caratterizzato da un valore medio inferiore con depressione meno profonda e anticiclone meno potente. Il NAO è la modalità dominante durante i mesi invernali sul Nord Atlantico e sulle Regioni che vi si affacciano, dal Nord America fino all'Europa, e tiene conto della “altalena” continua a cui le masse d'aria subtropicali sono soggette, spostandosi verso Nord e quelle polari verso Sud. L'Europa meridionale ed il bacino del Mediterraneo in genere vengono interessate dalle oscillazioni del NAO index, infatti quando l'indice è positivo, anticicloni piuttosto duraturi danno luogo a mesi invernali soleggiati, miti e piuttosto avari di precipitazioni nel bacino del Mediterraneo. Di contro, quando siamo in presenza di indice NAO negativo, le masse d'aria subtropicali e polari tendono ad interferire l'un l'altra in maniera molto meno energica, con una maggior propensione al tempo umido e piovoso sui settori più meridionali delle regioni mediterranee^[226].



Influenza dell'indice NAO sulle regioni del Mediterraneo. A sinistra indice positivo e clima secco nel Mediterraneo, a destra indice negativo e clima umido e piovoso nel Mediterraneo.

Da un'analisi dei dati di letteratura emerge che l'indice NAO oscilla nel tempo (come riportato nella figura sottostante), e che nel periodo che va dal 1960 ai nostri giorni, il periodo di oscillazione corrisponde a circa 7.3 anni.



Andamento dei valori del NAO Index in funzione del tempo^[226].

BIBLIOGRAFIA CITATA:

- [1] Harrison, R.M., 2001. *Pollution causes, effects and control, fourth ed.* The Royal Society of Chemistry, Cambridge, U.K.
- [2] Moretti G., Zuzzi L., Pellizzato M. (1979). *L'inquinamento marino e lagunare.* Lavori – Soc. Ven. Sc. Nat., Vol. 4, pp. 7-9.
- [3] Lorenzoni E., Martini C., Netti R. (2006). *Speciazione.* ARPAT.
- [4] Sindermann C.J., (2005). *Coastal pollution effects on living resources and humans.* CRC Press, Taylor & Francis Group, Boca Raton, FL.
- [5] U.S. Geology Service <http://minerals.usgs.gov/index.html>
- [6] Anderson R.A. (1989). *Essentiality of chromium in humans.* Science of The Total Environment 86:75-81.
- [7] Karlsen, J. T., Torggrimsen, T., Langård, S., Farrants G, Reith A. (1996). *Exposure to solid aerosols during ordinary MIG/MAG and TIG welding operations on stainless steel.* Occup. Hyg. 3, 307–309.
- [8] Gibb, H. J., Lees, P. S. J., Pinsky, P. F., Rooney B.C.. (2000). *Lung cancer among workers in chromium chemical production.* Am. J. Ind. Med. 38, 115–126.
- [9] Donaldson, R. M., Jr., and Barreras, R. F. (1966). *Intestinal absorption of trace quantities of chromium.* J. Lab. Clin. Med. 68, 484–493.
- [10] Boyd, C. A., and Shennan, D. B. (1986). *Sulphate transport into vesicles prepared from human placental brush border membranes: inhibition by trace element oxides.* J Physiol. 379. 367–76.
- [11] Tsapakos, M.J., Hampton, T.H., Sinclair, P.R., Sinclair J.F, Bement W.J., Wetterhahn K.E. (1983). *The carcinogen chromate causes DNA damage and inhibits drug-mediated induction of porphyrin accumulation and glucuronidation in chick embryo hepatocytes.* Carcinogenesis 4, 959–966.
- [12] Zhitkovich, A. (2005). *Importance of chromium-DNA adducts in mutagenicity and toxicity of chromium.* Chem. Res. Toxicol. 18, 3–11.
- [13] Sugden, K. D., and Martin, B. D. (2002). *Guanine and 7,8-dihydro-8-oxo-guanine-specific oxidation in DNA by chromium (V).* Environ. Health Perspect. 110 Suppl 5, 725–728.
- [14] O'Brien, T. J., Ceryak, S., Patierno SR. (2003). *Complexities of chromium carcinogenesis: role of cellular response, repair and recovery mechanisms.* Mutat. Res. 533, 3–36.
- [15] Zhitkovich A., Voitkun V., and Costa M. (1996). *Formation of the amino acid-DNA complexes by hexavalent and trivalent chromium in vitro: importance of trivalent chromium and the phosphate group.* Biochemistry 35: 7275-7282.
- [16] Zhitkovich A., Messer J. and Shrager S. (2000). *Reductive metabolism of Cr(VI) by cysteine leads to the formation of binary and ternary Cr-DNA adducts in the absence of oxidative DNA damage.* Chem. Res. Toxicol. 13: 1114-1124.
- [17] Zhitkovich A., Song Y., Quievryn G. and Voitkun V. (2001). *Non-oxidative mechanisms are responsible for the induction of mutagenesis by reduction of Cr(VI) with cysteine: role of ternary DNA adducts in Cr(III)-dependent mutagenesis.* Biochemistry 40: 549-560.
- [18] Zhitkovich A., Quievryn G., Messer J. and Motylevich Z. (2002). *Reductive activation with cysteine represents a chromium(III)-dependent pathway in the induction of genotoxicity by carcinogenic chromium(VI).* Environ. Health Persp. 110: 729-731.
- [19] Voitkun V, Zhitkovich A, and Costa M. (1998). *Cr(III)-mediated crosslinks of glutathione or amino acids to the DNA phosphate backbone are mutagenic in human cells.* Nucleic Acids Res. 26: 2024-2030.
- [20] Capellmann M, Mikalsen A, Hindrum M, Alexander J. (1995). *Influence of reducing compounds on the formation of DNA-protein cross-links in HL-60 cells induced by hexavalent chromium.* Carcinogenesis 16(5):1135-1139.
- [21] Hueper, W. C. (1958). *Experimental studies in metal carcinogenesis. X. Cancerogenic effects of chromite ore roast deposited in muscle tissue and pleural cavity of rats.* AMA Arch. Ind. Health 18, 284–291.
- [22] Baetjer, A., Lowney, J. F., Steffee, H., Budacz V. (1959). *Effect of chromium on incidence of lung tumors in mice and rats.* AMA Arch. Ind. Health 20, 124–135.
- [23] Payne, W. W. (1960). *Production of cancers in mice and rats by chromium compounds.* Arch. Ind. Health 21, 530–535.
- [24] Nettesheim P, Hanna MG, Doherty DG, Newell RF, Hellman A. (1971). *Effect of calcium chromate dust, influenza virus, and 100 R whole-body X-radiation on lung tumor incidence in mice.* J Natl Cancer Inst. 47:1129-1138..
- [25] Davidson T, Kluz T, Burns F, Rossman T, Zhang Q, Uddin A, Nadas A, Costa M.(2004). *Exposure to chromium (VI) in the drinking water increased susceptibility to UV-induced skin tumors in hairless mice* Toxicology and Applied Pharmacology; 196: 431-437
- [26] Sadiq M. (1992). *Toxic metal chemistry in marine environments.* Ed. Dekker.
- [27] Poulton, D.J., Simpson, K.J., Barton, D.R. and Lum, K.R., 1988. *Trace metals and benthic invertebrates in sediments of nearshore lake Ontario and Hamilton Harbour.* Journal of the Great Lakes Research 14, 52–65.

- [28] Murray J.W., Spell B., Paul B. *The contrasting geochemistry of manganese and chromium in the eastern tropical Pacific*. In: Wong C.S., Boyle E.A., Bruland K.W., Burton J.D., Goldberg E.D., Editors, Trace Metals in Seawater, Plenum Press (1983), pp. 447–465.
- [29] Nakayama, E., Kuwamoto, Tsurubo, S., Fujinaga, T. (1981). *Chemical speciation of chromium in sea water*. Anal. Chimica Acta 130:401-404.
- [30] van Weerelt M., Pfeiffer W.C. and Fiszman M. (1984). *Uptake and release of ⁵¹Cr(VI) and ⁵¹Cr(III) by Barnacles (Balanus sp)*. Marine Environmental Research Volume 11-(3), 201-211
- [31] Georgopoulos, P. G., Roy, A., Yonone-Lioy, M. J., Opiekun R. E.; Lioy P.J. (2001). *Environmental copper: its dynamics and human exposure issues* J. Toxicol. Environ. Health 4, 341–394.
- [32] Nordberg G. F., Fowler B.A., Norberg M., Friberg L. (2007). *Handbook on the Toxicology of Metals*, Third Edition, pp. 975. Academic Press USA.
- [33] Barceloux, D. G. (1999). *Copper*. J. Toxicol. Clin. Toxicol. 37, 217–230.
- [34] Bruland, K. W. (1980). *Oceanographic distributions of cadmium, zinc, nickel, and copper in the North Pacific*. Earth Planet Sci.Lett. 47, 176–198.
- [35] Haraldsson, C., and Westerlund, S. (1988). *Trace metals in the water columns of the Black Sea and Framvaren Fjord*. Mar. Chem. 23, 417–424.
- [36] Moore, M. N. (1978). *The distribution of dissolved copper in the eastern Atlantic Ocean*. Earth Planet Sci.Lett. 41, 461-468.
- [37] Bryan, G. W., and Langston, W. J. (1992). *Bioavailability, accumulation and effects of heavy metals in sediments with special reference to United Kingdom estuaries: a review*. Environ. Pollut. 76, 89–131.
- [38] Cabrera, F., Soldevilla, M., Cordo'n, R., Arambarri, P. (1987). *Heavy metal pollution in the Guadiamar river and the Guadalquivir estuary (south west Spain)*. Chemosphere 16, 463–468.
- [39] Fabiano, M., Baffi, F., Povero, P., Frache R., (1988). *Particulate Organic Matter and Heavy Metals in Ligurian Open Sea*. Chem. Ecol. 3, 313–323.
- [40] Bubb, J. M., and Lester, J. N. (1994). *Anthropogenic heavy metal inputs to lowland river system, a case study: The River Stour, U.K.* Water Air Soil Pollut. 78, 279–296.
- [41] Hall WS, Bushong SJ, Hall Jr LW, Lenkevich MJ, Pinkey AE. (1988). *Monitoring dissolved copper concentrations in the Chesapeake Bay, USA*. Environ Monit Assess;11:33–42.
- [42] Hall L.W., Unger M.A., Ziegenfuss M.C., Sullivan J.A., Bushong S.J. (1992). *Butyltin and copper monitoring in a Northern Chesapeake Bay marina and river system in 1989: An assessment of tributyltin legislation*. Environ. Monit. Assess. 22:15–38.
- [43] Hurley, J.P.; Shafer, M.M.; Cowell, S.E.; Overdier, J.T.; Hughes, P.E.; Armstrong, D.E. (1996). *Trace Metal Assessment of Lake Michigan Tributaries Using Low Level Techniques*. Environ. Sci. Technol. 30: 2093-2098.
- [44] Ouseph, P. P. (1992). *Dissolved and particulate trace metals in the Cochin estuary*. Mar. Pollut. Bull. 24, 186–192.
- [45] Parrish, C. S., and Uchirin, C. G. (1990). *Runoff-induced metals in Lakes Bay, New Jersey*. Environ. Toxicol. Chem. 9, 559–567.
- [46] Filipek, L. H., Nordstrom, D. K., and Ficklin, W. H. (1987). *Interaction of acid mine drainage with waters and sediments of West Squaw Creek in the West Shasta Mining District, California*. Environ. Sci. Technol. 21, 388–396.
- [47] WHO. (1998). "Copper." World Health Organization, Geneva.
- [48] Davies, D. J. A., and Bennett, B. G. (1985). *Exposure of man to environmental copper — An exposure commitment assessment*. Sci. Total Environ. 46, 215–227.
- [49] Romo-Kroger, C. M., and Llona, F. (1993). *A case of atmospheric contamination at the slopes of the Los Andes Mountain range*. Atmos. Environ. 27, 401–404.
- [50] Schroeder, W. H., Dobson, M., Kane, D. M., Johnson N.D. (1987). *Toxic trace elements associated with airborne particulate matter – A review*. J. Air Pollut. Control Assoc. 37, 1267–1285.
- [51] Sweet, C. W., Vermette, S. J., and Landsberger, S. (1993). *Sources of toxic trace elements in urban air in Illinois*. Environ. Sci. Technol. 27, 2502–2510.
- [52] Zoller, W. H., Gladney, E. S., and Duce, R. A. (1974). *Atmospheric Concentrations and Sources of Trace Metals at the South Pole*. Science 183, 198–200.
- [53] Kabata-Pendias, A., and Pendias, H. (1984). *Trace Elements in Soils and Plants*. Boca Raton, Florida.
- [54] Cant, S. M., and Legendre, L. A. (1982). *Assessment of occupational exposure to arsenic, copper, and lead in a western copper smelter*. Am. Ind. Hyg. Assoc. J. 43, 223–226.
- [55] NIOSH. (1981b). Health Hazard Evaluation Report No. HHE-78-132-818. National Technical Information Service, USA.
- [56] Thomassen, Y., Niebor, E., Romanova, N., Nikanov A., Hetland S., VanSpronsen E.P., yvind Odland J.Ø., Chashchin V. (2004). *Environmental monitoring*. J. Environ. Monit. 6, 985–991.
- [57] WHO. (1996). In "Trace Elements in Human Nutrition and Health." World Health Organization, Geneva.
- [58] Lönnerdal, B. (1996). *Bioavailability of copper*. Am. J. Clin. Nutr. 63, 821–829.

- [59] Trumbo, P., Yates, A. A., Schlicker, S., Poos M. (2001). *Dietary reference intakes: vitamin A, vitamin K, arsenic, boron, chromium, copper, iodine, iron, manganese, molybdenum, nickel, silicon, vanadium, and zinc*. J. Am. Diet. Assoc. 101, 294–301.
- [60] Solioz, M., and Vulpe, C. (1996). *CPx-type ATPases: a class of P-type ATPases that pump heavy metals*. Trends Biochem. Sci. 21, 237–241.
- [61] Bull, P.C., Thomas, G.R., Rommens, J.M., Forbes J.R., Cox D.W. (1993). *The Wilson disease gene is a putative copper transporting P-type ATPase similar to the Menkes gene*. Nat. Genet. 5, 327–337.
- [62] Arnesano, F., Banci, L., Bertini, I., Ciofi-Baffoni S., Molteni E., Huffman D. L., O'Halloran T. V. (2002). *Metallochaperones and Metal-Transporting ATPases: A Comparative Analysis of Sequences and Structures*. Genome Res. 12, 255–271.
- [63] Elam, J.S.; Thomas, S.T.; Holloway, S.P.; Taylor, A.B.; Hart, P.J. (2002). *Copper chaperones*. Adv. Protein Chem. 60, 151–219.
- [64] Knobloch L, Ziarnik M, Howard J, Theis B, Farmer D, Anderson H, Proctor M. (1994). *Gastrointestinal upsets associated with ingestion of copper contaminated water*. Environ Health Perspect 102:958 –961.
- [65] Chuttani H.K, Gupta P.S, Gulati S., Gupta D.N. (1965) *Acute copper sulfate poisoning*. Am J Med 39:849–854.
- [66] Pizarro, F., Olivares, M., Uauy, R., Contreras P., Rebelo A., Gidi V. (1999). *Acute gastrointestinal effects of graded levels of copper in drinking water*. Environ. Health Perspect. 107, 117–121.
- [67] Araya M., McGoldrick M.C., Klevay L., Strain J.J., Robson P., Nielsen F., Olivares M., Pizarro F., Johnson L., Poirier K.A. (2001). *Determination of an Acute No-Observed-Adverse-Effect Level (NOAEL) for Copper in Water*. Reg. Toxicol. Pharmacol. 34, 137–145.
- [68] Olivares M, Araya M, Pizarro F, Uauy R. (2001). *Nausea threshold in apparently healthy individuals who drink fluids containing graded concentrations of copper*. Regul Toxicol Pharmacol.;33:271–275.
- [69] A Araya M, Olivares M, Pizarro F, Llanos A, Figueroa G, Uauy R. (2004). *Community-based randomized double-blind study of gastrointestinal effects and copper exposure in drinking water*. Environ Health Perspect 112:1068–1073.
- [70] Gotteland, M., Araya, M., Pizarro, F., Olivares M. (2001). *Effect of acute copper exposure on gastrointestinal permeability in healthy volunteers* Dig. Dis. Sci. 46, 1909–1914.
- [71] Ferruzza, S., Scarino, M.-L., Rotilio, G., Ciriolo M.R., Santaroni P, Onetti Muda A., Sambuy Y. (1999). *Copper treatment alters the permeability of tight junctions in cultured human intestinal Caco-2 cells*. Am. J. Physiol. 277, G1138–G1148.
- [72] Suciu, L., Prodan, L., Lazar, V., Ilea E., Cocirla A., Olinici L., Paduraru A., Zagreanu O., Lengyel P., Gyorffi L., Andru D. (1981). *Research on copper poisoning*. Med. Lavoro. 3, 190–197.
- [73] Cohen, S.R. (1974). *A review of the health hazards from copper exposure*. J. Occup. Med. 16, 621–624.
- [74] Pimentel, J.C., and Marques, F. (1969). *Vineyard sprayer's lung: a new occupational disease*. Thorax 24, 678–688.
- [75] Villar, T.G. (1974). *Vinyard sprayers lung*. Am. Rev. Respir. Dis. 110, 545–555.
- [76] Karlberg, A.T., Boman, A., and Wahlberg, J.E. (1983). *Copper – a rare sensitizer*. Contact Dermatitis 9, 134–139.
- [77] Sirover, M. A., and Loeb, L. A. (1976). *Infidelity of DNA synthesis in vitro: screening for potential metal mutagens or carcinogens*. Science 194, 1434–1436.
- [78] Garrett, N. E., and Lewtas, J. (1983). *Cellular toxicity in Chinese hamster ovary cell cultures. I : Analysis of cytotoxicity endpoints for twenty-nine priority pollutants*. Environ. Res. 32, 455–465.
- [79] Sideris, E.G., Charalambous, S.C., Tsolomyty, A., Katsaros N. (1988). *Mutagenesis, carcinogenesis and the metal elements – DNA interaction*. Prog. Clin. Biol. Res. 259, 13–25.
- [80] Sina, J.F., Bean, C.L., Dysart, G.R., Taylor V.I., Bradley M.O. (1983). *Evaluation of the alkaline elution/rat hepatocyte assay as a predictor of carcinogenic/mutagenic potential*. Mutat. Res. 113, 357–391.
- [81] Marzin, D.R., and Phi, H.V. (1985). *Study of mutagenicity of metal derivatives with Salmonella typhimurium TA 102*. Mutat. Res. 155, 49–51.
- [82] Singh, I. (1983). *Induction of reverse mutation and mitotic gene conversion by some metal compounds in Saccharomyces cerevisiae*. Mutat. Res. 117, 149–152.
- [83] Wang, X.H., Zhang, F., Li, X.C., Cheng F., Li J., Li G.-Q., Huang J. (2004). *Eighteen living related liver transplants for Wilson's disease: A single-center*. Transplant. Proc. 36, 2243–2245.
- [84] Agarwal, K., Sharma, A., and Talukder, G. (1990). *Clastogenic effects of copper sulphate on the bone marrow chromosomes of mice in vivo*. Mutat. Res. 243, 1–6.
- [85] Bhunya, S.P., and Jena, G.B. (1996). *Clastogenic effects of copper sulphate in chick in vivo test system*. Mutat. Res. 367, 57–63.
- [86] Gaetke, L.M., and Chow, C.K. (2003). *Copper toxicity, oxidative stress, and antioxidant nutrients*. Toxicology 189, 147–163.
- [87] Roth, I., and Hornung, H. (1977). *Heavy metal concentrations in water, sediments and fish from Mediterranean coastal area, Israel*. Environmental Science and Technology, 11, 265-269.

- [88] Skei J.M., Price N.B., Calvert S.E., Holtedahl H. (1972). *The distribution of heavy metals in sediments of Sörfjord, West Norway*. Water, Air, & Soil Pollution, 1 (4), 452-461.
- [89] Heydemann A. (1959) *Adsorption aus sehr verdünnten kupferlösungen an reinem tonmineralen*. Geochimica et Cosmochimica Acta 15. 305-329
- [90] Franklin M.L. and Morse J.W. (1982). *The interaction of copper with the surface of calcite*. Ocean Sci. Eng. 7, 147-174
- [91] Shankar R., Subbarao K.V., Kolla V. (1987). *Geochemistry of surface sediments from the Arabian Sea*. Mar. Geol. 76, 253-279
- [92] Carruesco C. and Lapaquellerie Y. (1985). *Heavy metal pollution in the Arcachon Basin (France): bonding states*. Marine Pollution Bulletin 16 (12),. 493-497.
- [93] Hirata S. (1985). *Phosphorus and metals bound to organic matter in coastal sediments. An investigation of complexes of P, Cu, Zn, Fe, Mn, Ni, Co and Ti by inductively coupled plasma-atomic emission spectrometry with sephadex gel chromatography*. Marine Chemistry 16, 23-46.
- [94] Wright D. A. and Zamuda C. D. 1987. *Copper accumulation by two bivalve molluscs: Salinity effect is independent of cupric ion activity*. Marine Environmental Research, 23 (1), 1-14.
- [95] Cross, F.A.; Hardy, L.H.; Jones, N.Y., Barber R.T. (1973). *Relation between total body weight and concentrations of manganese, iron, copper, zinc, and mercury in white muscle of bluefish (Pomatomus saltatrix) and a bathydemersal fish (Antimora rostrata)*. Journal of the Fisheries Research Board of Canada, 30, 1287-1291.
- [96] Zamuda C. D. Wright D. A. and Smucker R. A. (1985). *The importance of dissolved organic compounds in the accumulation of copper by the american oyster, Crassostrea virginica*. Marine Environmental Research 16:1-12.
- [97] Pirrone N., (2005). *Dynamics of Mercury Pollution on Regional and Global Scales - Atmospheric Processes and Human Exposures around the World*. Ed. Springer-Verlag, NY.
- [98] Anderson H. (2007). *Health Risks and Toxicological Effects of Mercury – A Summary from the 2006 International Conference on Mercury as a Global Pollutant*. EPA Proceedings of the 2007 National Forum on Contaminants in Fish – Section II-D Risk Assessment/Toxicology.
- [99] Galli C.L., Corsini E., Marinovich M. (2008). *Tossicologia*, Ed. Piccin.
- [100] Silvestroni P. (1996). *Fondamenti di chimica*. Ed. CEA. Cap. 31.
- [101] Kurland L. (1960). *The outbreak of neurologic disorder in Minamata, Japan, and its relationship to the ingestion of seafood contaminated by mercuric compounds*. World Neurol. 1:370-399.
- [102] Saha J.G. (1972). *Significance of mercury in the environment*. Residue Rev. 42,:103-163.
- [103] Fitzgerald W.F. (1979). *Distribution of mercury in natural waters*. In Nriagu J.O. (ed.), *The Biogeochemistry of Mercury in the Environment*. Elsevier, North-Holland, Amsterdam, pp. 161-173.
- [104] Langston, W.J., Burt, G.R. and Pope, N.D. (1999). *Bioavailability of metals in sediments of the Dogger Bank (Central North Sea): a mesocosm study*. Estuarine Coastal Shelf Science 48:519-540.
- [105] Bloom N.S., Crecelius E.A. (1987). *Distribution of silver, mercury, lead, copper and cadmium in the central Puget Sound sediments*. Mar. Chem. 21:377-390.
- [106] Moore J.W., Ramamoorthy S. (1984). *Heavy metals in Natural waters*. Applied Monitoring and Impact Assessment. pp. 125-160. Springer-Verlag, NY.
- [107] USEPA (1986) *Air Quality Criteria for Lead Vols I-IV* EPA 600/8-83/02aF. Washington, DC: US Environmental Protection Agency,.
- [108] NAS/NRC (1993). *Measuring Lead in Exposure in Infants, Children, Other Sensitive Populations*. Washington, DC: National Academies Press
- [109] Conner E.A., Fowler B.A.(1994) *Preliminary purification and partial characterization studies of a low-molecular weight cytosolic lead-binding protein in liver of the channel catfish (Ictalurus punctatus)* Aquatic Toxicol 28:29-36.
- [110] Oskarsson A., Squibb K., Fowler B.A. (1982) *Intracellular binding of lead in the kidney: The partial isolation and characterization of postmitochondrial lead binding components*. Biochem Biophys Res Commun 104, 290- 298.
- [111] Fowler B.A, DuVal G.E. (1991). *Effects of lead on the kidney: roles of high affinity lead-binding proteins*. Environ Health Perspect 91,77-80.
- [112] Fowler B.A. (1998). *Roles of Lead-Binding Proteins in Mediating Lead Bioavailability*. Environ Health Perspect 106, 1585-1587
- [113] Fowler B.A., Kahng M.W., Smith D.R. (1994). *Role of lead binding proteins in renal cancer*. Environ Health Perspect 102(3),115-116.
- [114] Quintanilla-Vega B, Smith D.R., Kahng M.W., Hernandez J.M., Albores A., Fowler. B.A. (1995). *Lead-binding proteins in brain tissue of environmentally-lead exposed humans*. Chem Biol Interact 98, 193-209.
- [115] Smith D.R., Khang M.W., Qunitanilla-Vega B., Fowler B.A. (1998). *High affinity renal lead-binding proteins in environmentally exposed humans*. Chem Biol Interact 115, 39-52.
- [116] Pirkle J.L., Kaufmann R.B., Brody D.J., Hickman T., Gunter E.W, Paschal D.C. (1998). *Exposure of the U.S. population to lead, 1991-1994*. Environ Health Perspect 106:745-750.

- [117] Smith D., Markowitz M., Crick J., Rosen J.F., Flegal A.R. (1994). *The effects of succimer on the absorption of lead in adults determined by using the stable isotope ^{204}Pb* . Environ Res 67:39–57.
- [118] Liebelt E.L., Shannon M., Graef J.W. (1994). *Efficacy of oral meso-2,3-dimercaptosuccinic acid therapy for low-level childhood plumbism*. J Pediatr 124:313–317.
- [119] Goyer R.A., Cherian M.G., Jones M.M., Reigart J.R. (1995). *Role of chelating agents for prevention intervention, and treatment of exposure to toxic metals*. Environ Health Perspect. 103:1048–1052.
- [120] Chisholm J.J. (1992). *BAL, EDTA, DMSA, and DMPS in the treatment of lead poisoning in children*. Clin Toxicol 30, 493–504.
- [121] Graziano J.H. (1986) *Role of 2,3-dimercaptosuccinic acid in the treatment of heavy metal poisoning*. Med. Toxicol. 1:155–162.
- [122] Smith D.R., Bayer L.E., Strupp B.J. (1998). *Efficacy of succimer chelation for reducing brain Pb levels in a rodent model*. Environ Res 78:168–176.
- [123] Smith D.R., Woolard D., Luck M., Laughlin N. (2000). *Succimer and the reduction of tissue lead in juvenile monkeys*. Toxicol Appl Pharmacol 166:230–240.
- [124] Cory-Slechta D. (1988). *Mobilization of lead over the course of DMSA chelation therapy and long-term efficacy*. J Pharmacol Exp Ther 246:84–91.
- [125] Glotzer D.E. (1993). *The current role of 2,3-dimercaptosuccinic acid (DMSA) in the management of childhood lead poisoning*. Drug Safety 9:85–92.
- [126] Cremin J.D, Luck M., Laughlin N., Smith D.R. (1999). *Efficacy of succimer chelation for reducing brain lead in a primate model of human lead exposure*. Toxicol Appl Pharmacol 161:283–293.
- [127] Pappas J., Ahlquist J., Allen E., Banner W. (1995). *Oral dimercaptosuccinic acid and ongoing exposure to lead: Effects on heme synthesis and lead distribution in a rat model*. Toxicol Appl Pharmacol 133:121–129.
- [128] TLC—The Treatment of Lead-exposed Children Trial Group. (1998). *The Treatment of Lead-Exposed Children (TLC) Trial: design recruitment for a study of the effect of oral chelation on growth development in toddlers*. Paediatr Perinatal Epidemiol 12:313–333.
- [129] Rogan W.J., Dietrich K.N., Ware J.H., Dockery D.W., Salganik M., Radcliffe J., Jones R.L, Ragan N.B, Chisolm Jr J.J., Rhoads G.G. (2001). *The effect of chelation therapy with succimer on neuropsychological development in children exposed to lead*. N Engl J Med 344:1421–1426.
- [130] Laughlin N.K., Lasky R.E., Giles N.L., Luck M.L. (1999). *Lead effects on neurobehavioral development in the neonatal rhesus monkey (Macaca mulatto)*. Neurotoxicol Teratol 21:627–638.
- [131] Fowler B.A. (1989). *Biological roles of high affinity metal-binding proteins in mediating cell injury*. Comments Toxicol 3:27–46.
- [132] Mc Lachlin J.R., Goyer R.A., Cherian M.G. (1980). *Formation of lead-induced inclusion bodies in primary rat kidney epithelial cell cultures: effect of actinomycin D and cycloheximide*. Toxicol Appl Pharmacol 56:418–431.
- [133] Goyer G.A. (1991). *Toxic effects of metals*. In: Casarett and Doull's Toxicology: The Basic Science of Poisons, 4th ed. New York: Pergamon Press. 423–680.
- [134] Cocco P., Dosemeci M., Heineman E.F. (1998). *Brain cancer and occupational exposure to lead*. J Occup Environ Med 40:937–942.
- [135] Fu H., Boffetta P. (1995). *Cancer and occupational exposure to inorganic lead compounds: a meta-analysis of published data*. Occup Environ Med 52:73–81.
- [136] Rosental R., Eagle G.A., Orren M. J. (1986). *Trace metal distribution in different chemical fractions of nearshore marine sediments*. Estuarine, Coastal and Shelf Science 22(3), 303-324.
- [137] Scoullos M.J. (1986). *Lead in coastal sediments: The case of the Elefsis Gulf, Greece*. Science of The Total Environment 49, 199-219.
- [138] Dominik J., Rapin F., Vernet J.P. (1983). *Sequential extraction of ^{210}Pb , ^{210}Po , stable Pb and other metals from marine and lacustrine sediments*. Proc. Int. Conf. Heavy Metals in the Environment, CEP Consultant, 1078-1081.
- [139] Fulghum J.E., Bryan S.R., Linton R.W., Bauer C.F., Griffis D.P. (1988). *Discrimination between adsorption and coprecipitation in aquatic particle standards by surface analysis techniques: lead distributions in calcium carbonates*. Environ. Sci. Technol., 22(4), 463–467
- [140] Elbaz-Poulichet F., Holliger P., Huang W.W., Martin J.M. (1984). *Lead cycling in estuaries, illustrated by the Gironde estuary, France*. Nature 308, 409–414.
- [141] Lewis T.E, Mcintosh A.W. (1986). *Uptake of sediment bound Pb and Zn by the freshwater isopod Asellus communis at three different pH levels*. Arch. Environ. Contam. Toxicol., 15, 495–504.
- [142] Simon-Hettich B., Wibbertmann A., Wagner D., Tomaska S., Malcolm H. (2001). *Zinc* (Environmental Health Criteria). Report No. 221. World Health Organization, Geneva
- [143] Choudhury H., Stedeford T., Donohue J., Ingerman L., Osier M., Fransen M., MacDonald A.R. (2005). *Toxicological Review of Zinc and Compounds*. Review. Report No. EPA/635/ R-05/002. US Environmental Protection Agency, Washington, DC
- [144] Alloway B. (2003). *Zinc in soils and crop nutrition*, [http:// www.zinc-crops.org](http://www.zinc-crops.org). International Zinc Association, Brusselsù

- [145] Nriagu J. (1980). *Zinc in the Environment, Part I: Ecological Cycling*. Wiley, New York, NY
- [146] Florence. T. (1980). In “*Zinc in the Environment, Part 2, Health Effects.*” (J. Nriagu, Ed.), pp. 199–227. Wiley, New York, NY
- [147] Lutgens F., and Tarbuck, E. (2000). *Essentials of Geology. 7th ed.* Prentice Hall, New York
- [148] Boutron C. (1995). *Historical reconstruction of the earth's past atmospheric environment from Greenland and Antarctic snow and ice cores.* Environ Rev 3:1–28
- [149] Allen H. (1993). *The significance of trace metal speciation for water, sediment and soil quality criteria and standards.* Sci. Total Environ. Suppl. 23–45
- [150] Patterson J., Allen, H., Scala, J. (1977). *Carbonate precipitation for heavy metals pollutants.* J. Water Pollut. Contr. Fed. 49:2397–2410
- [151] Fischer Walker C., and Black R. E. (2004). *Zinc and the risk for infectious disease.* Annu. Rev. Nutr. 24:255–275
- [152] Dardenne M., Savino W., Wade S., Kaiserlian D., Lemonnier D., Bach J.F. (1984). *In vivo and in vitro studies of thymulin in marginally zinc-deficient mice.* Eur. J. Immunol. 14(5):454–458
- [153] Golden M. H., Harland P. S., Golden B. E., Jackson A.A. (1978). *Zinc and immunocompetence in protein-energy malnutrition.* Lancet 1(8076), 1226–1228
- [154] Sandstead, H.H., Frederickson, C.J., and Penland, J.G. (2000). *History of zinc as related to brain function.* J. Nutr. 130(2S Suppl), 496S–502S
- [155] Sandstead H.H., Penland J.G., Alcock N.W., Dayal H.H., Chen X.C., Li J.S., Zhao F., Yang J.J. (1998). *Effects of repletion with zinc and other micronutrients on neuropsychologic performance and growth of Chinese children.* Am. J. Clin. Nutr. 68(2 Suppl), 470S–475S
- [156] Black, M.M., Baqui, A.H., Zaman, K., Arifeen S.E., Black R.E. (2004). *Iron and zinc supplementation promote motor development and exploratory behavior among Bangladeshi infants.* Am. J. Clin. Nutr. 80:903–910
- [157] Lam, H. F., Conner, M. W., Rogers, A. E., Fitzgerald S., Amdur M.O. (1985). *Functional and morphological changes in the lungs of guinea pigs exposed to freshly generated ultrafine zinc oxide.* Toxicol. Appl. Pharmacol. 78:29–38
- [158] Karlsson, N., Cassel, G., Fangmark, I., Bergman F. (1986). *A comparative study of the acute inhalation toxicity of smoke from TiO₂-hexachloroethane and Zn-hexachloroethane pyrotechnic mixtures.* Arch. Toxicol. 59:160–166
- [159] Fischer, P. W., Giroux, A., L'Abbe, M. R. (1983). *Effects of zinc on mucosal copper binding and on the kinetics of copper absorption.* J. Nutr. 113:462–469
- [160] Klevay, L. M. (1973). *Hypercholesterolemia in rats produced by an increase in the ratio of zinc to copper ingested.* Am J Clin Nutr 26:1060–1068
- [161] Allen, K. G., and Klevay, L. M. (1978). *Cholesterolemia and cardiovascular abnormalities in rats caused by copper deficiency.* Atherosclerosis 29:81–93
- [162] Evenson, D.P., Emerick, R.J., Jost, L.K., Kayongo-Male H., Stewart S.R. (1993). *Zinc-silicon interactions influencing sperm chromatin integrity and testicular cell development in the rat as measured by flow cytometry.* J Anim Sci 71:955–962
- [163] Chang, C. H., Mann, D. E., Jr., and Gautieri, R. F. (1977). *Teratogenicity of zinc chloride, 1,10-phenanthroline, and a zinc-1,10-phenanthroline complex in mice.* J. Pharm. Sci. 66:1755–1758
- [164] Wuehler, S.E., Peerson, J.M., Brown, K.H. (2005). *Use of national food balance data to estimate the adequacy of zinc in national food supplies: methodology and regional estimates.* Public Health Nutr. 8:812–819
- [165] Milne, D. B., Canfi eld, W. K., Mahalko, J. R., Sandstead H.H. (1983). *Effect of dietary zinc on whole body surface loss of zinc: impact on estimation of zinc retention by balance method.* Am. J. Clin. Nutr. 38:181–186
- [166] Yokoi, K., Alcock, N.W., Sandstead, H.H. (1994). *Iron and zinc nutriture of premenopausal women: associations of diet with serum ferritin and plasma zinc disappearance and of serum ferritin with plasma zinc and plasma zinc disappearance.* J. Lab. Clin. Med. 124:852–861
- [167] Cary, Rutzke (1983). *Electrothermal atomic absorption spectroscopic determination of chromium in plant tissue.* J. Assoc. Off. Anal. Chem. 66:850-852
- [168] M. Frias and M.I. Sanchez Rojas (1995). *Determinazion and quantification of total chromium and water soluble chromium contents in commercial cements.* Cements and Concrete Research 25:433-439.
- [169] Boer W., van den Bergh G.D., de Haas H., de Stigter H.C., Gieles R., van Weering Tj.C.E. (2006). *Validation of accumulation rates in Teluk Banten (Indonesia) from commonly applied ²¹⁰Pb models, using the 1883 Krakatau tephra as time marker.* Marine Geology 227:263–277.
- [170] Carroll J., Lerche I., Abraham J.D., Cisar D.J., 1999. *Sediment ages and flux variations from depth profiles of ²¹⁰Pb: lake and marine examples.* Application Radiation and Isotopes 50:793-804.
- [171] Carroll J., Williamson M., Lerche I., Karabonov E., Williams D.F. (1999). *Geochronology of Lake Baikal from ²¹⁰Pb and ¹³⁷Cs radioisotopes.* Applied Radiation and Isotopes 50:1105-1119.

- [172] Carroll J., Lerche I. (2003). *Sedimentary processes: quantification using radionuclides*. Elsevier, Amsterdam.
- [173] Albrecht A., Reiser R., Lueck A., Stol J.M.A., Giger W. (1998). *Radiocesium Dating of Sediments from Lakes and Reservoirs of Different Hydrological Regimes*. Environmental Science & Technology 32:1882-1887.
- [174] Balzer W. (1996). *Particle mixing processes of Chernobyl fallout in deep Norwegian Sea sediments: evidence for seasonal effects*. Geochimica and Cosmochimica Acta 60:3425-3433.
- [175] Anders, O. U. (1972). *Ratio matching—A statistical aid for discovering generic relationships among samples*. Analytical Chemistry, 44:1930–1933
- [176] Poulton, D. J. (1989). *Statistical zonation of sediment samples using ratio matching and cluster analysis*. Environmental Monitoring and Assessment, 12:379–404
- [177] Villaescusa-Celaya, J. A., Gutiérrez-Galindo, E. A., Flores-Muñoz, G. (2000). *Heavy metals in the fine fraction of coastal sediments from Baja California (Mexico) and California (USA)*. Environment and Pollution, 108:453–462
- [178] Anderberg, M. R. (1973). *Cluster Analysis for Applications*. New York, NY, USA: Academic
- [179] Tranchina L., Basile S., Brai M., Caruso A., Cosentino C., Micciché, S. (2008). *Distribution of Heavy Metals in Marine Sediments of Palermo Gulf (Sicily, Italy)*. Water Air Soil Pollution 191:245–256
- [180] Woodward WA, Gray HL (1993) *Global warming and the problem of testing for trend in time series data*. J Climate 6:953–1962
- [181] Stern DI, Kaufmann RK (1999) *Econometric analysis of global climate change*. Environ Modell Softw 14:597–605
- [182] Ghil M., R. M. Allen, M. D. Dettinger, K. Ide, D. Kondrashov, M. E. Mann, A. Robertson, A. Saunders, Y. Tian, F. Varadi, and P. Yiou, (2002). *Advanced spectral methods for climatic time series*. Rev. Geophys, 40:3.1-3.41
- [183] Thomson D (1982) *Spectrum estimation and harmonic analysis*. P IEEE 70:1055–1096
- [184] Chatfield C (2003) *The analysis of time series: an introduction. Sixth Edition*. Chapman and Hall, London, UK, 352 pp
- [185] Cleveland RB, Cleveland WS, McRae JE, Terpenning I (1990) *STL: A seasonal-trend decomposition procedure based on loess*. J Off Stat 6:3–73
- [186] Scott D.B., Medioli F.S., and Schafer C.T., *Monitoring in Coastal Environments using Foraminifera and Thecamoebian Indicators*. Cambridge University Press, London, (2001), pp. 1-177
- [187] Armynot du Châtelet E., Debenay, J.P. Soulard R. (2004). *Foraminiferal proxies for pollution monitoring in moderately polluted harbours*. Environ. Pollut. 127: 27-40
- [188] Debenay J.P., Guillou J.J., Redois F., and Geslin E. (2000). *Distribution trends of foraminiferal assemblages in paralic environments. A base for using foraminifera as bioindicators*. In: Martin, R.E. (ed), Environmental Micropaleontology. Plenum Publishing Corporation, New York, pp. 39–67
- [189] Sharifi A.R., Croudace I.W., Austin R.L. (1991). *Benthic foraminiferids as pollution indicators in Southampton Water, southern England, U.K.* J. Micropal. 10, pp. 109–113
- [190] Cearreta A., Irabien M.J., Leorri E., Yusta I., Quintamilla A., Zabaleta A. (2002). *Environmental transformation of the Bilbao estuary, N Spain: microfaunal and geochemical proxies in the recent sedimentary record*. Mar. Pollut. Bull. 44:487-503
- [191] Debenay J.P., Tsakiridis E., Soulard R., Gossel H. (2001). *Factors determining the distribution of foraminiferal assemblages in Port Joinville Harbor (Ile d'Yeu, France): the influence of pollution*. Mar. Micropal. 43:75-118
- [192] Debenay J.P., Geslin E., Eichler B.B., Duleba W., Sylvestre F., Eichler P. (2001). *Foraminiferal assemblages in a hypersaline lagoon, Araruama (R.J.) Brazil*, J. Foram. Res. 31:133–151
- [193] Murray J.W. (1963). *Ecological experiments on Foraminiferida*, Journ. Mar. Biol. Ass. United Kingdom 43:621–642
- [194] Bergin F., Kucuksezgin F., Uluturhan E., Barut I.F., Meric E., Avsar N., Nazik A. (2006). *The response of benthic foraminifera and ostracoda to heavy metal pollution in Gulf of Izmir (Eastern Aegean Sea)*. Est. Coast. Sh. Sci. 66:368-386
- [195] Yanko V., Arnold A., Parker W. (1999). *Effect of marine pollution on benthic foraminifera*. In: Sen Gupta, B.K. (ed), Modern Foraminifera, Kluwer Academic Publisher, Dordrecht, pp. 217-235
- [196] Yanko V., Ahmad M., Kaminski M. (1998). *Morphological deformities of benthic foraminiferal tests in response to pollution by heavy metals: Implications for pollution monitoring*. J. Foram. Res. 28:177-200
- [197] Samir A.M. and El-Din A.B. (2001). *Benthic foraminiferal assemblages and morphological abnormalities as pollution proxies in two Egyptian bays*. Mar. Micropal. 41:193-227
- [198] Scott D.B., Tobin R., Williamson M., Medioli F.S., Latimer J.S., Boothman W.A., Asioli A., Haury A. (2005). *Pollution monitoring in two North American estuaries: historical reconstruction using benthic foraminifera*. J. Foram. Res. 35:65-82

- [199] Caruso A, Cosentino C, Tranchina L, Brai M (in press) *Response of benthic foraminifera to heavy metal contamination in marine sediments (Sicilian coasts, Mediterranean Sea)*. Chemistry and Ecology DOI: 10.1080/02757540.2010.529076.
- [200] Haigh JD (1996) *The impact of solar variability on climate*. Science 272:981–984
- [201] Beer J, Mende W, Stellmacher R (2000) *The role of the sun in climate forcing*. Quatern Sci Rev 19:403–415
- [202] Bond G, Kromer B, Beer J, Muscheler R, Evans MN, Showers W, Hoffmann S, Lotti-Bond R, Hajdas I, Bonani G (2001) *Persistent solar influence on North Atlantic climate during the Holocene*. Science 294:2130–2136
- [203] Currie RG (1995) *Luni-solar and solar cycle signals in lake Saki varves and further experiments*. Int J Climatol 272:893–917
- [204] White WB, Lean J, Cayan DR, Dettinger MD (1997) *A response of global upper ocean temperature to changing solar irradiance*. J Geophys Res 102:3255–3266
- [205] Taricco C, Ghil M, Alessio S, Vivaldo G (2009) *Two millennia of climate variability in the Central Mediterranean*. Clim Past 5:171–181
- [206] Hurrell JW (1995) *Decadal trends in the North Atlantic oscillation regional temperatures and precipitation*. Science 269:676–679
- [207] Unal YS, Ghil M (1995) *Interannual and inerdecadal oscillation patterns in sea level*. Clim Dynam 11:255–278
- [208] Sutton RT, Allen MR (1997) *Decadal predictability of North Atlantic sea surface temperature and climate*. Nature 388:563–567
- [209] Basile S., Brai M., Ceraulo L., Spanò M., Rizzo S., Tranchina L. (2009) *Trend of heavy metals in sediment core: a sixty years environmental data from Gulf of Palermo, Sicily, Italy*. VI International Symposium on Nuclear & Related Techniques –Cuba–
- [210] Basile S., Brai M., Spanò M., Rizzo S., Tranchina L. (2010) *Cyclic influences on the heavy metal chronology in a Central Mediterranean area (Palermo Gulf, Italy)*. J Soils Sediments DOI 10.1007/s11368-010-0314-3
- [211] Box G, Jenkins G, Reinsel G (2008) *Time series analysis: forecasting and control, 4th edn*. Wiley, Hoboken, p 784
- [212] Ljung G, Box G (1978) *On a measure of lack of fit in time series models*. Biometrika 65:553–564
- [213] National Aeronautics and Space Administration (2010) *The Sunspot Cycle* (updated 2 July 2010). Available at: http://solarscience.msfc.nasa.gov/greenwch/spot_num.txt
- [214] National Oceanic and Atmospheric Administration (NOAA), National Weather Service, Climate Prediction Center (2010a) *North Atlantic Oscillation (NAO)*. Available at: <http://www.cpc.noaa.gov/products/precip/CWlink/pna/norm.nao.monthly.b5001.current.ascii>
- [215] National Oceanic and Atmospheric Administration (NOAA), Earth System Research Laboratory, Physical Science Division (2010b) *Multivariate ENSO Index (MEI)* (last update 6 July 2010). Available at: <http://www.esrl.noaa.gov/psd/people/klaus.wolter/MEI/table.html>
- [216] Stern GA, Sanej H, Roach P, DeLaronde J, Outridge P (2009) *Historical interrelated variations of mercury and aquatic organic matter in lake sediment cores from a subarctic lake in Yukon, Canada: further evidence toward the algal–mercury scavenging hypothesis*. Environ Sci Technol 43:7684–7690
- [217] United Nations Economic Commission for Europe (UNECE) (2007) *Strategies and policies for air pollution abatement 2006: review prepared under the convention on long-range transboundary air pollution*. United Nations, New York and Geneva, p 78
- [218] Kersten M, Garbe-Schönberg CD, Thomsen S, Anagnostou C, Sioulas A (1997) *Source apportionment of Pb pollution in the coastal waters of Elefsis Bay, Greece*. Environ Sci Technol 31:1295–1301
- [219] Rizzo S, Basile S, Caruso A, Cosentino C, Tranchina L, Brai M (2009) *Dating of a sediment core by ²¹⁰Pb method and Pb pollution chronology in the Palermo Gulf (Italy)*. Water Air Soil Pollut 202:109–120
- [220] Tranchina L., Micciché S., Bartolotta A., Brai M., Mantegna, R. N. 2005. *Posidonia oceanica as a historical monitor device of lead concentration in marine environment*. Environmental Science and Technology 39, 3006-3012
- [221] Faii X, Ferrari CP, Dommergue A, AlbertMR, BattleM, Severinghaus J, Arnaud L, Barnola JM, Cairns W, Barbante C, Boutron C (2009) *Polar firn air reveals large-scale impact of anthropogenic mercury emissions during the 1970s*. Proc Natl Acad Sci USA 106:16,114– 16,119
- [222] United States Geological Survey (USGS) (2006) *Mercury Statistics*. Tech. rep. Available at: <http://minerals.usgs.gov/ds/2005/140/mercury.pdf>
- [223] Friis-Christensen, E., and Lassen, K. (1991). *Length of the solar cycle: An indicator of solar activity closely associated with climate*. Science, 254, 698-700.
- [224] White WB, Lean J, Cayan DR, Dettinger MD (1997). *A response of global upper ocean temperature to changing solar irradiance*. J Geophys Res 102:3255–3266.

- [225] Taricco C, Ghil M, Alessio S, Vivaldo G (2009). *Two millennia of climate variability in the Central Mediterranean*. *Clim Past* 5:171–181.
- [226] National Oceanic and Atmospheric Administration (NOAA), National Weather Service, Climate Prediction Center (2010). *North Atlantic Oscillation (NAO)*. Available at: <http://www.cpc.noaa.gov>

Ringraziamenti

Le attività inerenti questo lavoro di tesi sono state parzialmente finanziate da ARPA Sicilia e dalla Fondazione Banco di Sicilia alle quali sono sinceramente grato.

Mi preme ringraziare il Professore Leopoldo Ceraulo per la fiducia e la libertà di “azione” datami durante lo svolgimento del percorso formativo. Ciò mi ha consentito di svolgere un lavoro di tesi che ha stimolato la mia curiosità scientifica. Un ringraziamento particolare alla Professoressa Maria Brai, co-Tutore di questo lavoro di Tesi, che ha permesso l’esecuzione della parte sperimentale di questo lavoro grazie alle strumentazioni presenti presso i laboratori dell’ex Dipartimento di Fisica e Tecnologie Relative ora Dipartimento di Fisica. Infine ringrazio tutti gli esperti, appartenenti a diversi campi scientifici, con i quali ho collaborato durante il triennio, senza i quali questo lavoro multidisciplinare non sarebbe stato possibile.