Presenza di Terre Rare in suoli in zone ad elevata attività industriale

N. Dipierro, G.L. Bruno, I. Gjata, M. Trifuoggi, G. Pagano, F. Tommasi

Riassunto – Il presente lavoro riporta dati preliminari sulla potenziale tossicità di polveri o strati superficiali di suolo in organismi vegetali modello. Radici di *Allium cepa,* specie utilizzata per test preliminari di citotossicità, sono state trattate con sospensioni acquose di campioni di suolo e polveri provenienti da varie zone del territorio di Augusta e Priolo nei quali è stata misurata la concentrazione di terre rare (REE) e metalli, al fine di valutarne gli effetti sulla crescita e sull'attività mitotica. I trattamenti non hanno indotto significative alterazioni della struttura e della crescita in questa specie, ma un rilevante aumento delle aberrazioni mitotiche. I dati suggeriscono la necessità di condurre un periodico monitoraggio delle concentrazioni di questi elementi nell'ambiente e di eseguire periodicamente test di tossicità su vari tipi di organismi.

Introduzione

Sin dai primi anni '60 in Italia sono sorti numerosi insediamenti industriali in varie zone costiere della penisola. Fra queste, la zona della Sicilia orientale in provincia di Siracusa annovera due grandi raffinerie distanti solo pochi chilometri fra loro nel territorio dei Comuni di Augusta e Priolo, suscitando non pochi timori per la salute della popolazione e dell'ambiente. Queste due aree del territorio siciliano mostrano infatti alti livelli di inquinamento ed elevata incidenza nella popolazione di malattie respiratorie e oncologiche, nonché malformazioni neonatali (Cernigliaro et al. 2019). Molte analisi vengono condotte per monitorare la qualità dell'aria e delle acque, ma pochi studi riguardano la composizione chimica e gli effetti delle polveri e degli strati superficiali di suolo su cui si accumulano numerose sostanze provenienti da aria, acqua ed emissioni industriali.
Le terre rare (rare earth elements, REE) sono presenti in natura in rocce e suoli e da alcuni decenni vengono largamente utilizzate in numerose applicazioni tecnologiche e, in Estremo Oriente, hanno anche utilizzazioni agronomiche e zootecniche (Tommasi et al. 2020). Le REE non sono state finora considerate inquinanti come i metalli pesanti, ma la loro presenza nell'ambiente è in continuo aumento, suscitando pertanto anche timori crescenti per eventuali effetti tossici per la salute dell'uomo (Zicari et al. 2018). Dati recenti indicano che esse sono presenti in campioni di polveri e strati superficiali di suolo (Trifuoggi et al. 2019) ed è stato riportato che in specie modello, come il riccio di mare, le REE causano alterazioni dello sviluppo ed effetti tossici tanto più intensi quanto maggiore è il peso atomico (Oral et al. 2017). Effetti negativi prodotti da concentrazioni crescenti di REE sono stati anche descritti in varie specie botaniche (Ippolito et al. 2010, Tommasi, d'Aquino 2017, Zicari et al. 2018) ed altri organismi (Oral et al. 2017). L'accumulo nell'ambiente di Ce, che è uno delle più comuni REE, in relazione ad attività siderurgiche, è stato segnalato in varie parti del mondo (Chen 2005).
In questo studio sono stati analizzati campioni di polveri e strati superficiali del suolo prelevati in vari siti in prossimità delle città di Augusta (SR) e Priolo (SR) al fine di evidenziare eventuali effetti su radici di *Allium cepa* L., specie modello utilizzata per analisi di citotossicità (Fiskejö 1985, Ping et al. 2012).

Materiali e Metodi

Campioni di polveri o strati superficiali di suolo sono stati raccolti in provincia di Siracusa: 10 in prossimità di Augusta e 5 nel territorio di Priolo. Campionamento e presenza di REE e metalli sono stati eseguiti seguendo le indicazioni riportate da Trifuoggi et al. (2019).
Bulbi di *A. cepa* provenienti da fonti commerciali sono stati conservati in camera fredda per almeno 7 giorni e fatti radicare in acqua. Alle radici sono state somministrate sospensioni acquose al 5% di polveri o strati superficiali di suolo. I saggi sono stati condotti in camera di crescita alla temperatura di 24 ±2 °C sotto luce bianca con una intensità luminosa di 90 $\mu E\ m^{-2}\ s^{-1}$ e alternanza luce/buio di 14/10 h. La lunghezza delle radici è stata misurata all'inizio dei trattamenti e dopo 48 e 72 h. Si è quindi proceduto al prelievo della parte terminale delle radici e all'allestimento di preparati istologici come descritto da Ping et al. (2012). Nelle tesi di controllo le radici sono state incubate in acqua distillata o sospensioni al 5% di terriccio commerciale per piante da appartamento. Sono state osservate almeno mille cellule per campione ed ogni prova è stata ripetuta tre volte. Per ogni preparato sono state contate le cellule in divisione e quelle con alterazione della mitosi. É stato calcolato l'indice di aberrazioni mitotiche (IA) come rapporto fra il numero di figure mitotiche alterate e il numero totale di cellule osservate. L'analisi statistica è stata effettuata mediante *t* di Student e le variazioni sono state definite significative per $P \leq 0,05$

Risultati e Discussione

I campioni analizzati sono risultati contenere i 14 elementi del gruppo dei lantanidi e ittrio. Il lantanio e il cerio sono stati rilevati in concentrazioni maggiori rispetto agli altri. Negli stessi campioni sono stati ritrovati altri metalli
quali Hg, As, Cr e Pb a concentrazioni inferiori ai limiti previsti dal DL 152/2006, ad eccezione dei campioni A1,

A5, A8 in cui vi è As a concentrazione superiore a quanto previsto nel succitato DL. In A7 è presente una concentrazione di Pb maggiore del limite previsto, mentre in P11 e P14 il contenuto in Cr è più elevato rispetto al consentito. Le concentrazioni di REE hanno mostrato livelli più elevati nei siti A3, A4 e P14 e livelli più bassi nei siti A2, A10 e P15. Ulteriori analisi di conferma sono in corso, anche riferite ai risultati, precedentemente pubblicati, nel suolo di altre istallazioni industriali (Oral et al. 2019, Trifuoggi et al. 2019).

Le radici di cipolla trattate per 48-72 h con campioni di polveri e suolo non hanno mostrato alterazioni morfologiche, né variazioni statisticamente significative della lunghezza, né dell'indice mitotico (dati non riportati). In numerosi campioni si è avuto un aumento delle aberrazioni della mitosi che risultavano assenti nei controlli. In particolare, tutti i campioni provenienti dai siti di Augusta inducono un aumento dell'indice di aberrazioni, ad eccezione di A9 (Fig. 1); quelli raccolti a Priolo inducono un significativo aumento di tale indice in 3 campioni, P12, P13, P14, dei 5 saggiati (Fig. 2).

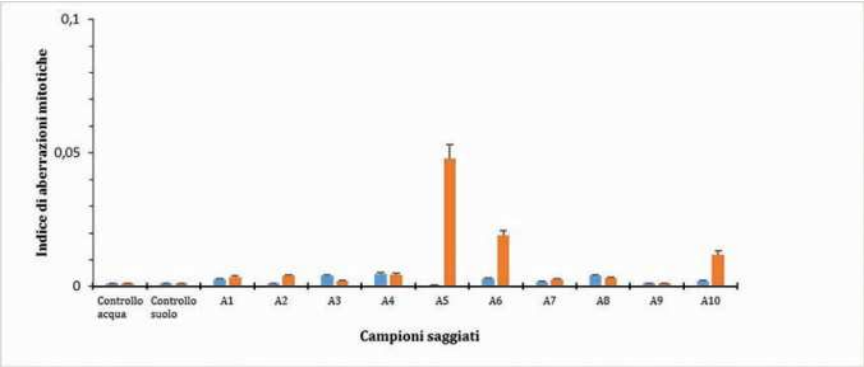

Fig. 1
Indice di aberrazioni mitotiche in radici di *A. cepa* trattate per 48 (■) e 72 (■) h con sospensioni al 5% di suolo e polveri provenienti dai campioni raccolti nei siti di Augusta (SR).

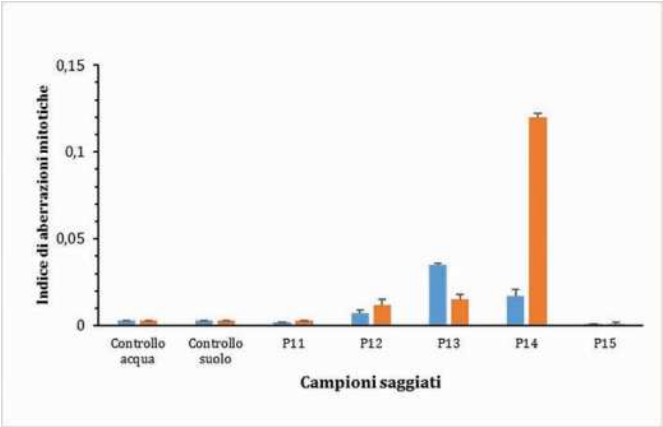

Fig. 2
Indice di aberrazioni mitotiche (IA) in radici di *A. cepa* trattate per 48 (■) e 72 (■) h con sospensioni al 5% di suolo e polveri provenienti dai campioni raccolti nei siti di Priolo (SR).

Le alterazioni della mitosi consistevano nelle "sticky, bridges, vagrant chromosomes" descritte in metafase e anafase da Fiskejö (1985) e Ping (2012). In particolare, "Cromosomi a ponte" e "vaganti", sono alterazioni dell'anafase ben visibili in Fig. 3, dove si nota anche una normale anafase (trattamento con campione P14 per 72 h). Tali alterazioni indicano un potenziale effetto genotossico dei campioni. Non vi è una stretta correlazione fra contenuto di REE totale e valore dell'indice di aberrazione. Ciò può essere spiegato in base alla diversa natura dei campioni e all'effettiva biodisponibilità degli elementi anche in relazione con altri metalli presenti. Desta interesse l'osservazione che i campioni con un maggiore indice di aberrazione provengano da zone molto diverse in cui ci sono aziende agricole o siti di interesse turistico. Appare evidente la necessità di un continuo, attento e periodico monitoraggio della presenza e concentrazione di REE nell'ambiente ed anche l'esecuzione di test di tossicità su vari tipi di organismi. Ulteriori studi sono necessari anche per capire la capacità di accumulo in specie di interesse agronomico per prevenire i rischi di contaminazione della catena alimentare.

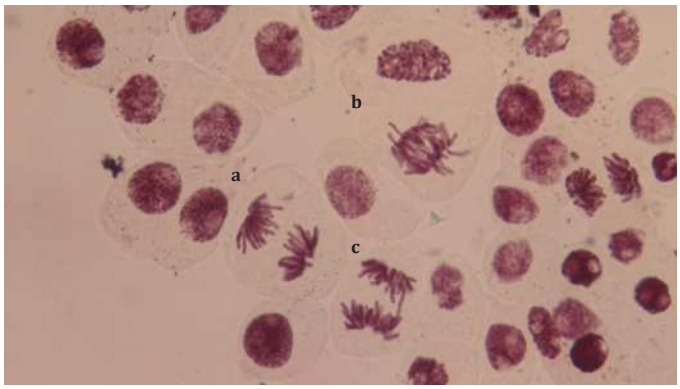

Fig. 3
Figure mitotiche in cellule di radici trattate con il campione P14, per 72 h: anafase (a), vagrant (b) e bridge (c) chromosomes.

Letteratura citata

Cernigliaro A, Santangelo OE, Maniglia M, Pollina Addario S, Usticano A, Marras A, Ciranni P, Dardanoni G, Saporito L, Tavormina E, Fantaci G, Scondotto S (2019) The epidemiological surveillance in the programme of public health intervention in the national priority contaminated sites of Sicily Region (Southern Italy): update of mortality, hospitalization, and cancer incidence. Epidemiologia e Prevenzione 43(2-3): 132-143.

Chen Y (2005) Promising application of rare earths in steel and non-ferrous metals. Rare Earth Information 5: 34-35.

Fiskejö G (1985) The *Allium* test as a standard in environmental monitoring. Hereditas 102: 99–112.

Ippolito MP, Fasciano C, d'Aquino L, Morgana M, Tommasi F (2010) Responses of antioxidant systems after exposition to rare earths and their role in chilling stress in common duckweed (*Lemna minor* L.): a defensive weapon or a boomerang? Archives of Environmental Contamination and Toxicology 58: 42-52.

Oral R, Pagano G, Siciliano A, Gravina M, Palumbo A, Castellano I, Migliaccio O, Thomas PJ, Guida M, Tommasi F, Trifuoggi M (2017) Heavy rare earth elements affect early life stages in *Paracentrotus lividus* and *Arbacia lixula* sea urchins. Environmental Research 15: 240-246.

Oral R, Pagano G, Siciliano A, Toscanesi M, Gravina M, Mozzillo M, Di Nunzio A, Palumbo A, Thomas PJ, Tommasi F, Burić P, Lyons DM, Guida M, Trifuoggi M. (2019) Soil pollution and toxicity in an area affected by emissions from a bauxite processing plant and a power plant in Gardanne (southern France). Ecotoxicology and Environmental Safety 170: 55-61.

Ping K. Y, Darah I, Yusuf U. K, Yeng C, Sasidharan S (2012) Genotoxicity of *Euphorbia hirta*: an *Allium cepa* assay. Molecules 17: 7782-7791.

Tommasi F, d'Aquino L. (2017) Rare earth elements and plants. In: Pagano G (Ed.) Rare Earth elements in Human and Environmental Health at the crossroad between Toxicity and Safety: 197-118. Pan Stanford publishing, ISBN 9789814745000.

Tommasi F, Dipierro N, Paradiso A, Leuci F, Pozzessere L, d'Aquino L, Pagano G (2018) Le terre rare, una risorsa da considerare con attenzione: il Neodimio. Notiziario della Società Botanica Italiana 2(1): 14-17.

Tommasi F, Thomas PJ, Pagano G, Perono GA, Oral R, Lyons DM, Toscanesi M, Trifuoggi M (2020) Review of rare earth elements as fertilizers and feed additives: A knowledge gap analysis. Archives of Environmental Contamination and Toxicology. https://doi.org/10.1007/s00244-020-00773-4

Trifuoggi M, Pagano G, Oral R, Gravina M, Toscanesi M, Mozzillo M, Siciliano A, Burić P, Lyons DM, Palumbo A, Thomas PJ, D'Ambra L, Crisci A, Guida M, Tommasi F (2019) Topsoil and urban dust pollution and toxicity in Taranto (southern Italy) industrial area and in a residential district. Environmental Monitoring & Assessment 191: 43.

Zicari MA, d'Aquino L, Paradiso A, Mastrolitti S, Tommasi F (2018) Effect of cerium on growth and antioxidant metabolism of *Lemna minor* L. Ecotoxicology and Environmental Safety 163): 536-543.

AUTORI

Nunzio Dipierro (nunzio.dipierro@uniba.it), Franca Tommasi (franca.tommasi@uniba.it), Isidora Gjata (isidora.gjata@uniba.it, ITN PANORAMA H2020, *Early Stage Researcher*), Dipartimento di Biologia, Università degli Studi di Bari Aldo Moro,Via Orabona 4, 70125 Bari

Giovanni Luigi Bruno (giovanniluigi.bruno@uniba.it), Dipartimento di Scienze del Suolo, della Pianta e degli Alimenti, Università degli Studi di Bari Aldo Moro, Via Amendola 165/A, 70126 Bari

Marco Trifuoggi (marco.trifuoggi@unina.it), Giovanni Pagano (gbpagano@tin.it), Dipartimento di Scienze Chimiche, Università degli Studi di Napoli Federico II, Via Cinthia 26, 80125-80126 Napoli

Autore di riferimento: Franca Tommasi