



Dottorato di ricerca:
Scienze Applicate per la Protezione
dell'Ambiente e dei Beni Culturali
Dipartimento di Scienze della Terra

Coordinatore: Adriana MARAS

Tutore/i:
Luigi CAMPANELLA
Paolo STACCHINI

Revisori:
Mario BARBIERI
Massimo BALDINI

Docenti Esaminatori:

Prof. Marco GIAMELLO
Prof. Gianluigi DE GENNARO
Prof. Paolo BALLIRANO

“Presenza di contaminanti ambientali in reperti archeologici: valutazione della concentrazione di metalli pesanti in reperti umani ed animali di provenienza pre e post industriale”

Assessment of environmental contaminants in cultural heritage: a pilot evaluation of heavy metal concentration in human and animal remains from pre-industrial and post industrial era

Abstract

Metals present in the environment (soil, water and atmosphere) can affect food safety and human health through bioaccumulation and bio magnification phenomena. Human exposure to metals may take place through the environment and by ingesting contaminated food (including water), determining harmful effects usually over long time. Starting with the Industrial Revolution, local occurrence and concentration of metallic contaminants in the environment has been exponentially increasing: it has been assessed that present-day daily absorption of lead by North American individuals is noticeably greater than that during prehistoric times. In this study, antimony, arsenic, beryllium, cadmium, copper, lead, phosphorus, tin vanadium and zinc concentrations were measured in 153 bone samples (femurs) of Iron Age inhabitants of Central Italy (Abruzzo): the Samnites from the Alfedena Necropolis (2600–2400 B.P), 12 bones from the Sedilo Lochele Necropoli and 3 from the Grotta dei Colombi (Sardinia). As, Be, Cd, Cu, Pb, Sb, Sn, V, Zn determinations were carried out by quadrupole inductively coupled plasma mass spectrometry (Q-ICP-MS). P determination was carried out by UV-VIS Spectrophotometry. Found data are in agreement with results of similar published studies. Heavy metal concentrations varied widely among samples with the exception of zinc (round square deviation < 40%). A significant difference ($p > 90\%$) between the concentration of antimony, tin and cadmium male and female samples was found. Bioaccumulation phenomena has been confirmed. Data also confirm a mild relationship ($r = 0.6$ $P = 0,001$) between lead and cadmium concentration. Burials of Alfedena

were placed in defined areas outlined by stones placed and not directly interred whereas remains of individuals from the other necropolis (Sedilo-Lochele and Capo Figari) were found in collective burial caves. Diagenetic phenomena have been investigated by ICP-MS evaluation of metals concentration along the femur radial profile as well as by the evaluation of data obtained from laser-ablation mass spectrometry. Finally As, Be, Cd, Cu, Pb, Sb, Sn, V, Zn levels were measured in pleistocenic mammal bones. Results show concentrations in human buries are generally higher than animals nevertheless for a complete evaluation other investigations (taking in account the heterogeneity and number of samples) are necessary.

Riassunto

Molte sostanze ritenute dannose per l'uomo sono naturalmente presenti nell'ambiente; tuttavia il loro incremento dei livelli di presenza e la conseguente concentrazione localizzata in alcune aree sono relazionabili all'attività antropica aumentando così progressivamente la loro presenza nella catena alimentare. La presenza di metalli pesanti in tessuti ossei, sia umani sia animali, può rappresentare perciò un marcatore (biomarker) dello stato di contaminazione di determinati siti geografici e può fornire indicazioni storiche a lungo, medio e breve termine utili a valutare la correlazione tra attività antropica e presenza di contaminanti nell'ambiente. La ricerca ha avuto come finalità il possibile recupero di informazioni di carattere storico-paleontologico sulle attitudini e sullo sviluppo tecnologico di particolari gruppi umani; tutto ciò attraverso la determinazione di una serie di elementi in traccia in 153 reperti ossei archeologici umani e 10 animali (mammiferi del pleistocene), provenienti da aree geografiche (Necropoli di Alfedena, Necropoli di Sedilo-Lochele, Necropoli di Capo Fighera) e collocazione temporale diverse. Sono stati pertanto oggetto di indagine gli elementi: Piombo, Cadmio e Arsenico (come contaminanti di interesse sanitario); gli elementi Rame, Stagno e Zinco (come contaminanti d'origine metallurgica e ambientale) e gli elementi Berillio e Vanadio (come riferimenti per la valutazione della contaminazione del fondo naturale). Le determinazioni della presenza degli elementi di interesse sono state condotte con tre diverse tecniche analitiche (Q-ICP-MS, LA-ICP-MS). È stato inoltre determinato il contenuto in fosforo totale per alcuni campioni, al fine di studiarne il suo possibile utilizzo come parametro descrittivo dello stato di conservazione minerale dell'osso (UV-VIS). I dati ottenuti sono confrontabili con quelli riportati dalla letteratura scientifica. L'analisi dei risultati ottenuti per la Necropoli di Alfedena ha evidenziato livelli di Cd e Sb significativamente superiori ($p > 95\%$) per i resti di individui di sesso femminile rispetto a quelli di sesso maschile. Tutti i dati ottenuti evidenziano e confermano i processi di bio-accumulo. I livelli di fosforo determinati sembrano essere correlati con lo stato di conservazione del tessuto osseo (interrato o sepoltura singola in cassa di pietra). Gli effetti eventualmente associati a fenomeni diagenetici sono stati valutati analizzando le concentrazioni di metalli lungo la distribuzione radiale delle sezioni di femori. I dati sono stati poi confermati attraverso l'analisi in LA-ICP-MS. Le concentrazioni rilevate in resti umani sono generalmente superiori rispetto a quelle rilevate in resti animali; tuttavia le criticità associate alla numerosità e alla disomogeneità dei campioni rendono complesse ulteriori valutazioni.



Indice

<i>Abstract</i>	1
<i>Riassunto</i>	2
Indice	4
1. Introduzione	8
2. Caratteri generali	10
2.1 Elementi in traccia: presenza nell'ambiente e cenni tossicologici.....	10
2.2 Fonti di contaminazione naturali ed alimentazione.....	26
2.3 Bioaccumulo	27
2.4 Contaminazione da attività antropica	28
2.5 Il tessuto osseo.....	31
3. Criticità riguardanti la determinazione multi-elementare in tessuti ossei	37
3.1 Lo stato dell'arte	37
3.2 Problematiche di interpretazione: diagenesi e contaminazioni post mortem	38
4. Materiali e metodi	41
4.1 Campionamento.....	41
4.2 Analisi	54
5. Risultati	63
5.1 Spettrometria di massa	63
5.2 Spettrofotometria UV-VIS	91
6. Discussione	95
6.1 I resti umani della Necropoli Alfedena.....	96
6.2 I resti di mammiferi pleistocenici di Pagliare di Sassa e Madonna della Strada (Scoppito).....	100
6.3 Confronto Risultati dei dati ottenuti per i resti di umani e di mammiferi	101
6.4 Effetti della diagenesi.....	103
7. Conclusioni	110
8. Ringraziamenti	116
9. Riferimenti bibliografici	117
Appendice A	120

Appendice B	123
Appendice C	124

Indice delle tabelle e delle figure

Figure

Figura 1 Tipologie di ossa	33
Figura 2 Ossa lunghe, femore	34
Figura 3 Scheletro umano	34
Figura 4 Struttura osso lungo	35
Figura 5 Esempio di turnover di piombo nel tessuto osseo	39
Figura 6 Sepoltura con armi e monili metallici	39
Figura 7 Sepoltura con gioielli	39
Figura 8 Profilo di una sezione di suolo e presenza di fossili	40
Figura 9 Aree di prelievo campioni animali ed umani nell'aquilano	42
Figura 10 Carta geologica del sito archeologico della Necropoli di Alfedena (In alto a dx): localizzazione della necropoli (In basso): Localizzazione del sito archeologico di Alfedena (elab. Immagini Google Maps)	42
Figura 11 Mappa delle sepolture della necropoli di Alfedena (L.Bondioli et al., 1986) ⁴⁷	44
Figura 12 Diagramma Codifica campioni della Necropoli di Alfedena	45
Figura 13 Carta geologica del sito archeologico della propaggine di Capo Sant'Elia presso Cala Fighera (elab. Immagini Google Maps)	45
Figura 14 Dettaglio della Grotta dei Colombi (Immagini Google Maps, Google Earth)	46
Figura 15 Codifica campioni della Grotta dei colombi	46
Figura 16 Mappa geografica Sardegna e localizzazione del Salto di Lochele	47
Figura 17 Carta geologica della zona della necropoli di Iloi-Ispiluncas (In alto a dx): localizzazione del sito archeologico di Iloi-Ispiluncas (In basso): composizione del sito archeologico (elab. Immagini Google Maps)	49
Figura 18 Complesso necropoli di Lochele	49
Figura 19 Codifica campioni della necropoli di Sedilo Lochele	50
Figura 20 Correlazione cronostatigrafica degli ultimi 2.7 milioni di anni	53
Figura 21 Sezioni di ossa lunghe umane	55
Figura 22 Identificazione e registrazione del campione	56
Figura 23 Sezione trasversale di resto osseo lungo	56
Figura 24 Preparazione del campione	57
Figura 25 Esempi di interferenze isobariche in ICP-MS (Rapporti Istisan 45/2003) ⁵⁷	60
Figura 26 Distribuzione dei valori di Sb in mg/kg (materia secca) rilevati nella popolazione	70
Figura 27 Bar chart/box plot dei valori di Sb in mg/kg: confronto per genere	70
Figura 28 Bar chart/box dei valori di Sb in mg/kg: confronto per età	71
Figura 29 Distribuzione dei valori di As in mg/kg (materia secca) rilevati nella popolazione	71
Figura 30 Bar chart/box dei valori di As in mg/kg: confronto per genere	72
Figura 31 Bar chart/box dei valori di As in mg/kg: confronto per età	72
Figura 32 Distribuzione dei valori di Be in mg/kg (materia secca) rilevati nella popolazione	72
Figura 33 Bar chart/box dei valori di Be in mg/kg: confronto per genere	73
Figura 34 Bar chart/box dei valori di Be in mg/kg: confronto per età	73
Figura 35 Distribuzione dei valori di Cd in mg/kg (materia secca) rilevati nella popolazione	73
Figura 36 Bar chart/box dei valori di Cd in mg/kg: confronto per genere	74
Figura 37 Bar chart/box dei valori di Cd in mg/kg: confronto per età	74
Figura 38 Bar chart/box dei valori di Pb in mg/kg (materia secca) rilevati nella popolazione	75
Figura 39 Bar chart/box dei valori di Pb in mg/kg: confronto per genere	75

Figura 40 Bar chart/box dei valori di Pb in mg/kg: confronto per età	75
Figura 41 Distribuzione dei valori di Cu in mg/kg (materia secca) rilevati nella popolazione	76
Figura 42 Bar chart/box dei valori di Cu in mg/kg: confronto per genere	76
Figura 43 Bar chart/box dei valori di Cu in mg/kg: confronto per età	76
Figura 44 Distribuzione dei valori di Sn in mg/kg (materia secca) rilevati nella popolazione	77
Figura 45 Bar chart/box dei valori di Sn in mg/kg: confronto per genere	77
Figura 46 Bar chart/box dei valori di Sn in mg/kg: confronto per età	77
Figura 47 Distribuzione dei valori di V in mg/kg (materia secca) rilevati nella popolazione	78
Figura 48 Bar chart/box dei valori di V in mg/kg: confronto per genere	78
Figura 49 Bar chart/box dei valori di V in mg/kg: confronto per età	78
Figura 50 Distribuzione dei valori di Zn in mg/kg (materia secca) rilevati nella popolazione	79
Figura 51 Bar chart/box dei valori di Zn in mg/kg: confronto per genere	79
Figura 52 Bar chart/box dei valori di Zn in mg/kg: confronto per età	80
Figura 53 Verso e direzione del gradiente della scansione LA-ICP-MS	80
Figura 54 Andamento del segnale in funzione dello spostamento radiale (direzione esterno-interno)	82
Figura 55 Distribuzione dei valori di Sb in mg/kg (materia secca) rilevati nella popolazione di Scoppito	87
Figura 56 Distribuzione dei valori di As in mg/kg (materia secca) rilevati nella popolazione di Scoppito	87
Figura 57 Distribuzione dei valori di Be in mg/kg (materia secca) rilevati nella popolazione di Scoppito	88
Figura 58 Distribuzione dei valori di Cd in mg/kg (materia secca) rilevati nella popolazione di Scoppito	88
Figura 59 Distribuzione dei valori di Pb in mg/kg (materia secca) rilevati nella popolazione di Scoppito (tutti)	89
Figura 60 Distribuzione dei valori di Pb in mg/kg (materia secca) rilevati nella popolazione di	89
Figura 61 Distribuzione dei valori di Cu in mg/kg (materia secca) rilevati nella popolazione di Scoppito	89
Figura 62 Distribuzione dei valori di Sn in mg/kg (materia secca) rilevati nella popolazione di Scoppito	90
Figura 63 Distribuzione dei valori di V in mg/kg (materia secca) rilevati nella popolazione di Scoppito	90
Figura 64 Distribuzione dei valori di Zn in mg/kg (materia secca) rilevati nella popolazione di Scoppito	91
Figura 65 Confronto mediane e test Kolmogorov Smirnov per i tre gruppi di resti umani	93
Figura 66 Confronto concentrazioni per genere	98
Figura 67: Confronto concentrazioni per gruppi di età	98
Figura 68 Bacino dell'Aquilano (tratto da www.inea.it)	101
Figura 69 Confronto bar chart per gli elementi determinati nei resti umani ed animali del bacino dell'Aquilano	102
Figura 70 Elementi nei resti umani ed animali bacino dell'Aquilano	103
Figura 71 Schema della sezione trasversale di osso lungo	105
Figura 72 Profilo di distribuzione radiale di As, Cd e Pb del reperto 16f41O	106
Figura 73 Modelli schema di distribuzione Profili elementari via LA ICP MS: profilo U shape (cadmio)	107
Figura 74 Modelli schema di distribuzione Profili elementari via LA ICP MS: Profilo discendente asintotico (esempio piombo)	107
Figura 75 Modelli schema di distribuzione Profili elementari via LA ICP MS Profilo piano (esempio arsenico zinco)	107
Figura 76 Andamento ppm As , Cd, Pb e Zn in funzione dello spostamento radiale (direzione esterno-interno)	108
Figura 77 Andamento concentrazione As (ppm) in funzione dello spostamento radiale (direzione esterno-interno)	108
Figura 78 Andamento concentrazione Cd (ppm) in funzione dello spostamento radiale (direzione esterno-interno)	108
Figura 79 Andamento concentrazione Pb (ppm) in funzione dello spostamento radiale (direzione esterno-interno)	109
Figura 80 Andamento concentrazione Zn (ppm) in funzione dello spostamento radiale (direzione esterno-interno)	109

Tabelle

Tabella 1 Reperti Necropoli Sannita Alfedene	43
Tabella 2 Rampa di temperatura per la mineralizzazione dei campioni	57
Tabella 3 Diluizioni dei campioni mineralizzati	57
Tabella 4 Concentrazioni (mg/kg) di As, Be, Cd, Cu, Pb, Sb, Sn, V, Zn campioni Alfedena (tessuto osseo) e suoli corrispondenti (Determinazioni in Q-ICP-MS).	64

Tabella 5 Dati riassuntivi delle concentrazioni (mg/kg) di As, Be, Cd, Cu, Pb, Sb, Sn, V, Zn campioni Alfedena (tessuto osseo) e suoli corrispondenti.	69
Tabella 6 Risultati ottenuti per il campione Alf 128 SN mediante LA-ICP-MS	81
Tabella 7 ppm As, Cd, V, Zn, Sn, Be, Cu e g/kg P nei resti umani della Grotta dei Colombi	83
Tabella 8 mg/kg As, Cd, V, Zn, Sn, Be, Cu e g/kg P nei resti umani della Necropoli di Iloi-Ispiluncas	84
Tabella 9 mg/kg As, Cd, V, Zn, Sn, Be, Cu e g/kg P suoli della Necropoli di Iloi-Ispiluncas Cu e g/kg P suoli della Necropoli di Iloi-Ispiluncas	84
Tabella 10 Concentrazioni di As, Be, Cd, Cu, Pb, Sb, Sn, V, Zn campioni Scoppito (tessuto osseo).	86
Tabella 11 concentrazione di fosforo (g/kg) riscontrata in alcuni campioni della necropoli di Alfedena	91
Tabella 12 concentrazione di fosforo (g/kg) riscontrata in alcuni campioni di resti umani e di suolo (Sedilo-Lochele)	92
Tabella 13 concentrazione di fosforo (g/kg) riscontrata in alcuni campioni di resti umani recuperati nella Grotta dei Colombi	92
Tabella 14 valutazione normalità distribuzione concentrazione fosforo dei campioni di Alfedena	92
Tabella 15 valutazione normalità distribuzione concentrazione fosforo dei campioni di Sedilo-Lochele	92
Tabella 16 valutazione normalità distribuzione concentrazione fosforo dei campioni della Grotta dei Colombi	93
Tabella 17 ppm As, Be, Cd, Pb, Sb, V, Zn: confronto per genere.	97
Tabella 18 Dati Mediani stratificati per età	98
Tabella 19 Rapporto delle concentrazioni mediane dei metalli associate alla categoria "età"	99
Tabella 20 correlazione tra Cd, Pb, Zn ed età, correlazioni tra Cd e Pb normalizzati su Zn ed età, correlazioni rapporto Cd/Pb ed età.	100
Tabella 21 Valutazione della distribuzione radiale delle concentrazioni di As, Cd e Pb nel reperto 16f41O	105
Tabella 22 Confronto con studi pubblicati per la determinazione del cadmio in reperti ossei umani	111
Tabella 23 Confronto con studi pubblicati per la determinazione del piombo in reperti ossei umani	112
Tabella 24 Tabella Riassuntiva probabilità differenza significativa tra generi	112
Tabella 25 Tabella Riassuntiva probabilità differenza significativa dei livelli di fosforo nelle tre necropoli	113
Tabella 26 Tabella Riassuntiva probabilità differenza significativa tra gruppi di età	113
Tabella 27 Tabella Riassuntiva probabilità differenza significativa tra reperti Alfedena e Sedilo-Lochele	114
Tabella 28 Tabella Riassuntiva probabilità differenza significativa tra reperti Alfedena e Capo Figari	114
Tabella 29 Tabella Riassuntiva probabilità differenza significativa tra reperti Sedilo Lochele e Capo	114
Tabella 30 Tabella Riassuntiva dati reperti umani (HB) ed animali (AN)	115
Tabella 31 Tabella Riassuntiva probabilità differenza significativa tra reperti umani (HB) ed animali (AN)	115

1. Introduzione

Molte sostanze ritenute dannose per l'uomo sono naturalmente presenti nell'ambiente, tuttavia il loro incremento dei livelli di presenza in alcune aree deriva principalmente dall'attività antropica.

I contaminanti persistenti nell'ambiente (tra cui i metalli pesanti), a causa delle loro proprietà chimico-fisiche, sono estremamente stabili e pertanto possono risiedere inalterati negli ecosistemi, subendo una successiva ampia diffusione geografica e/o una concentrazione locale. Possono di conseguenza determinare potenziali azioni tossiche negli organismi viventi, anche attraverso fenomeni di accumulo (bio-accumulo nei tessuti e bio-magnificazione nella catena trofica), aumentando così progressivamente la loro presenza nella catena alimentare. La presenza di metalli pesanti in tessuti ossei, sia umani che animali, può rappresentare un marcatore dello stato di contaminazione di determinati siti geografici nonché fornire indicazioni storiche (a lungo, medio e breve termine) utili a valutare la correlazione tra attività antropica e presenza di contaminanti nell'ambiente.

In tale contesto, la ricerca ha avuto come finalità il possibile recupero di informazioni di carattere storico-paleontologico su attitudini e sviluppo tecnologico di particolari gruppi umani, attraverso la determinazione di una serie di elementi metallici in reperti ossei. La coesistenza di numerosi fattori (geografici, sociali e storici) rende di estrema complessità la valutazione dell'eventuale relazione esistente tra esposizione ambientale e bio-accumulo di metalli nelle ossa. La variabilità dei risultati e la probabile disomogeneità del campionamento rendono complessa l'elaborazione di una valutazione esaustiva e conclusiva per questa tipologia di ricerca. Allo scopo di contenere i molteplici fattori di confondimento esistenti è stato conseguentemente necessario tener conto di semplificazioni sia nel modello di indagine sia nei criteri di campionamento. Lo studio ha preso in considerazione i resti umani provenienti da tre diverse necropoli, prossime sia in termini geografici sia storici (Necropoli di Alfedena, Necropoli di Sedilo-Lochele, Necropoli di Capo Fighera), e alcuni reperti animali preistorici provenienti da medesime aree. L'attenzione è stata indirizzata ad alcuni elementi in traccia (As, Be, Cd, Cu, Pb, Sb, Sn, V, Zn) selezionati sulla base della rappresentatività in termini tecnologici, culturali e ambientali.

I dati ottenuti sono stati confrontati con i risultati presentati nella letteratura scientifica. Dove possibile, per ciascuna necropoli è stata verificata la significatività (attraverso il test non parametrico di Kolmogorov-Smirnov) della differenza dei valori mediani determinati all'interno di insiemi di popolazione raggruppati sulla base del genere sessuale (ipotesi

sulla paleodieta) e delle categorie di età (valutazione del bio-accumulo). Sono stati inoltre confrontati i risultati ottenuti per popolazioni provenienti da necropoli diverse (ipotesi di contaminazione ambientale di origine naturale). La determinazione del contenuto di fosforo nei resti provenienti dalle tre necropoli ha inoltre evidenziato come la tipologia di sepoltura (casse singole in pietra, sepoltura diretta in terra) possa influenzare lo stato di conservazione dei resti (degradazione/fossilizzazione). La valutazione dell'interazione reperto-ambiente circostante di sepoltura (diagenesi) è stato valutato attraverso uno studio sulla distribuzione degli elementi lungo il gradiente radiale di sezioni di osso. I dati sono stati confermati dalle determinazioni eseguite in ablazione laser (LA-ICP-MS). Infine, allo scopo di valutare il livello di contaminazione naturale dell'ambiente (sterilizzato dagli eventuali effetti dovuti dall'attività antropica), sono stati analizzati alcuni reperti preistorici provenienti da medesime aree geografiche (mammiferi di siti fossiliferi pleistocenici dell'area del Bacino aquilano).

2. Caratteri generali

2.1 Elementi in traccia: presenza nell'ambiente e cenni tossicologici

Gli elementi in tracce sono presenti in natura in concentrazioni variabili in funzione della composizione geochimica dell'area considerata e dalle attività antropiche che la interessano (deposizione atmosferica, dilavamento delle zone limitrofe urbane, agricole e industriali da parte delle acque meteoriche, scarichi civili non depurati ecc.). Con il termine "elemento in traccia" si identifica generalmente un elemento che, seppur presente in limitate concentrazioni nei sistemi biologici, può determinare un effetto favorevole o dannoso per la salute. Sovente con il termine "elementi presenti in tracce" ci si riferisce ai "metalli in tracce", "micronutrienti" o "microelementi". L'insieme degli elementi in tracce raggruppa sia i "metalli pesanti", cioè quegli elementi che hanno una densità maggiore di 5 g/cm^3 , sia gli altri elementi come Al ed i "metalloidi" (As e Se), che rivestono un ruolo eco-tossicologico rilevante. Gli elementi in tracce possono qualitativamente essere distinti in essenziali e non essenziali; gli essenziali sono tutti quegli elementi la cui concentrazione tissutale non varia in ampi intervalli e la cui assenza può determinare dei danni, reversibili con la reintroduzione nel tessuto. Sodio, potassio, calcio, manganese, rame, nichel, cromo, e cobalto sono elementi essenziali coinvolti in molteplici funzioni biologiche, come costituenti indispensabili di molti enzimi. Alcuni elementi come il mercurio, il cadmio e il piombo non evidenziano alcuna funzione biologica essenziale e possono, al contrario, rappresentare un rischio per la salute. Gli elementi non essenziali possono essere tollerati dall'organismo entro determinate concentrazioni, al di sopra delle quali diventano tossici. Uno stesso elemento può avere diverse attività biologiche a seconda del suo stadio di ossidazione; la tossicità di un elemento chimico è legata alla sua forma chimica (speciazione) e alla sua biodisponibilità. La speciazione chimica rappresenta la forma in cui l'elemento si presenta nell'ambiente (ione libero oppure struttura complessata). La determinazione della forma chimica in cui il metallo si trova assume particolare rilevanza nella valutazione della frazione di metallo biodisponibile che si accumula negli organismi e viene trasferita attraverso le reti trofiche. Gli organismi, durante i processi di scambio di materia ed energia con l'ambiente circostante, possono essere coinvolti in fenomeni di arricchimento di sostanze in tracce, eventualmente presenti nella biosfera sia naturalmente sia a seguito di fenomeni di contaminazione antropica. La bio-magnificazione è il processo che determina arricchimenti crescenti lungo la piramide alimentare. I metalli pesanti assorbiti dall'organismo sono coinvolti in una serie di processi metabolici che li conducono

ad essere trasformati nella forma più adatta al trasporto e all'accumulo nei diversi organi. Nel corso dell'evoluzione delle specie, gli organismi hanno sviluppato una serie di strategie fisiologiche e biochimiche per neutralizzare gli effetti tossici dovuti alla presenza di contaminanti. In molti organismi a livello cellulare operano meccanismi di protezione che si basano sulla riduzione nella cellula della presenza di ioni metallici tossici liberi. L'escrezione regolata è uno di tali meccanismi attuati da numerosi organismi per ridurre le concentrazioni di sostanze assunte fino a livelli sostenibili. In altri casi si manifestano meccanismi di protezione differenti, mirati a contenere gli eventuali danni dovuti ai metalli in tracce in circolo e che comportano la trasformazione e l'accumulo in particolari comparti di tali sostanze. Quando questi sistemi di protezione (detossificazione, eliminazione, compartimentalizzazione, etc.) non sono sufficientemente efficaci possono insorgere fenomeni di tossicità. I composti inorganici sono inseriti nell'ecosistema globale in una moltitudine di vie e forme chimico-fisiche che ne possono determinare una rapida e ampia diffusione. A differenza delle sostanze organiche che possono subire degradazione, gli elementi chimici (in particolar modo i metalli) mostrano spesso una notevole tendenza all'accumulo. Sono componenti intrinseci dell'ambiente e perciò sono coinvolti in cicli biogeochimici di grande complessità, con potenziale conseguente inquinamento dell'ambiente stesso ed esposizione dell'uomo per cause naturali. Le fonti naturali di metalli¹ nell'ambiente sono: le acque superficiali, il suolo, la vegetazione, le attività vulcaniche, i fenomeni di combustione, la disgregazione rocciosa, la deposizione atmosferica. La geochimica degli elementi e i vari processi di trasformazione, che avvengono all'interno dei diversi comparti ambientali, rivestono una fondamentale importanza nella comprensione dei fenomeni di trasferimento, accumulo e bio-accumulo di elementi tossici derivanti da attività antropogeniche. Una grande quantità di dati riguardano la composizione delle rocce, dei suoli e delle acque naturali che costituiscono la superficie della terra; tuttavia la complessità del ciclo biogeochimico risulta ancora più evidente quando si considerano elementi la cui tossicità è strettamente dipendente dalle relative specie chimiche in gioco. La dispersione ambientale, oltre che da fattori estrinseci, (quali ad esempio le condizioni meteorologiche, le modalità di emissione, le dimensioni del particolato), è influenzata dalle proprietà chimico-fisiche dell'elemento ovvero dallo stato fisico e dalla sua capacità di adsorbirsi su particolato di piccole dimensioni. La contaminazione del suolo può determinare anche una contaminazione dell'aria, dovuta ad esempio ad un processo di "deriva" in seguito al trattamento del suolo e della vegetazione, con composti fumiganti, o al trasporto nell'aria ad opera del vento di particelle di polveri

contaminate. Dal punto di vista del rischio per la salute umana la possibile contaminazione delle acque rappresenta uno degli scenari più severi e maggiormente persistenti. L'azione dello scorrimento e della percolazione delle acque può far migrare un determinato contaminante del suolo fino a raggiungere le falde acquifere. Successivamente, queste sostanze possono essere trasportate dalle acque superficiali per essere assorbite dalle piante con il flusso d'acqua di traspirazione. A seguito della contaminazione indiretta dell'acqua, l'uomo può risultare esposto alla contaminazione del suolo tramite un possibile insieme di vie di assunzione. La porzione di certi elementi trasportata dall'acqua, confrontata con quella veicolata attraverso l'atmosfera, dipende dalle proprietà fisiche dell'elemento. Alcuni elementi, quali As, Cu, Cd, Hg, Mo, Pb, Se, Sb, Zn (atmofili), vengono maggiormente trasportati dall'atmosfera, mentre la mobilità di altri – quali alluminio (Al), cobalto (Co), cromo (Cr), ferro (Fe), nickel (Ni), manganese (Mn), vanadio (V), titanio (Ti) (litofili) – è di norma maggiore nelle acque. Gli elementi atmofili esibiscono la tendenza all'accumulo sul particolato atmosferico fine; poiché le polveri di origine antropogenica sono di granulometria più sottile di quelle naturalmente presenti, ne consegue che gli elementi atmofili, provenienti da attività antropogeniche, risiedono nell'atmosfera molto più a lungo degli elementi litofili. I metalli emessi nell'atmosfera, provenienti da varie sorgenti, sono trasportati per distanze differenti in dipendenza del loro stato di aggregazione (gassoso, vapore o particolato) prima di essere rimossi via dall'aria e immessi nei suoli e negli oceani. Nell'ambiente acquatico, i metalli possono esistere come ione idratato libero, ione complessato o chelato con ligandi inorganici (inclusi OH^- , CO_3^{2-} , Cl^-), o con ligandi organici (ammine, proteine, acidi umici e fulvici e con molecole organiche), oppure incorporati in particelle organiche. La solubilità dei composti metallici in acqua e nei lipidi riveste un ruolo tossicologico rilevante, poiché influenza la biodisponibilità e l'assorbimento degli elementi chimici da parte degli organismi, determinando in generale la distribuzione nelle diverse fasi dei comparti abiotici e l'affinità tissutale in quelli biotici. La solubilità è funzione della presenza di altre specie chimiche (acidità) e del solvente. I principali composti metallici solubili in acqua sono i nitrati, gli acetati e tutti i cloruri, bromuri e gli ioduri, fatta eccezione per l'argento, il mercurio (I) e il piombo. Sono solubili inoltre tutti i solfati, (eccetto quelli di bario, stronzio e piombo), i sali di sodio e di ammonio di potassio, con rare eccezioni (per esempio l'esacloroplatinato di potassio). Sono invece insolubili tutti gli idrossidi (tranne quelli di metalli alcalini, bario e ammonio), tutti i normali carbonati e fosfati (eccetto quelli di metalli alcalini e ammonio) e i solfuri (con eccezione di metalli alcalini, ammonio e alcalino terrosi). La forma chimica

o fisica di un elemento nell'ambiente acquatico è dipendente, inoltre, dal pH, dal potenziale redox, dall'ossigeno disciolto, dalla forza ionica, dalla basicità, dalla salinità, dalla durezza dell'acqua, dalla presenza di materia organica e particolato e infine dall'attività biologica. Per le piante, ad esempio, la disponibilità della maggior parte dei metalli sembra aumentare con la diminuzione del pH del mezzo in cui si trovano; questo non è riscontrabile per quei metalli che formano osso-anioni come cromo, molibdeno, vanadio e tungsteno. Il flusso d'acqua rappresenta pertanto la principale causa di mobilità di un contaminante nel suolo. Il comportamento degli elementi nel terreno è fortemente influenzato dalla presenza di argille e/o dal grado di alterazione della roccia primaria attraverso un equilibrio dinamico con il processo di adsorbimento. La velocità del picco di concentrazione nel suolo dipende dalla velocità e dall'entità del flusso d'acqua, parametro strettamente legato alla permeabilità del suolo e alla sua composizione granulometrica. L'arricchimento diminuisce di solito con l'invecchiamento dei suoli a causa della biotrasformazione dei minerali in altre forme mineralogiche meno reattive. La ripartizione dei contaminanti nell'ambiente e nella catena alimentare è di norma correlata a fattori geologici (composizioni mineralogica e petrografica) e a fattori geochimici, relativi ai processi di trasferimento degli elementi dalle rocce al terreno, alle piante e agli organismi complessi. La biodisponibilità degli elementi chimici - intesa come frazione di una specie chimica che si rende disponibile per essere ingerita, inalata o comunque assimilata da un organismo vivente - rappresenta solo una piccola porzione della quantità presente nel materiale geologico ed è funzione di una serie di fattori complessi, tra i quali la mobilità della specie e le caratteristiche biologiche dell'organismo ricevente. Tutte le sostanze chimiche esistenti nel suolo, la cui solubilità in acqua sia apprezzabile, possono essere assorbite dalle piante tramite un processo di traspirazione; tuttavia il contaminante deve avere caratteristiche tali da poter eludere e superare le barriere naturali delle piante che tendono a esercitare fenomeni di esclusione. La completa valutazione delle sorgenti di rischio richiede la conoscenza completa dell'ambiente potenzialmente coinvolto, in particolare per ciò che concerne:

- La struttura fisica del territorio (incluse le caratteristiche delle acque di falda e di superficie) la tipologia e la distribuzione territoriale delle specie vegetali e animali e degli ecosistemi di interesse (incluse sia le specie naturali che quelle coltivate o allevate);
- Le caratteristiche e la distribuzione territoriale delle comunità umane e dei singoli individui nell'area potenzialmente coinvolta (inclusi gli eventuali gruppi particolarmente sensibili agli effetti dell'inquinamento);

- Le caratteristiche e la distribuzione territoriale degli impianti industriali eventualmente già esistenti e le aree in cui esercitano il loro impatto;
- Le aree adibite ad uso agricolo, all'allevamento e in genere alla produzione degli alimenti;
- Le principali attività umane esercitate localmente e le aree in cui esse si svolgono.

La distinzione tra il contributo antropico e quello naturale nel suolo non è generalmente semplice; la valutazione dell'entità di un inquinamento da metalli pesanti all'interno di un sito contaminato dovrebbe essere effettuata conoscendo i valori di fondo di ogni elemento esaminato.

L'attività biochimica di molti metalli è strettamente connessa alla loro natura e alla loro concentrazione all'interno del biota. Alcuni di questi elementi svolgono un ruolo fondamentale e specifico nell'organismo e la loro ridotta quantità è riconosciuta come fonte di patologie; per gli altri è stato riscontrato un elevato rischio sanitario attribuibile anche per ridotte esposizioni.

La descrizione comune degli effetti tossici di questi ultimi è piuttosto complessa, in quanto di norma tali effetti coinvolgono più di un organo-bersaglio e sono caratterizzati da una notevole variabilità in base alla natura dello xenobiotico e della sua forma chimica. Tratto comune è indubbiamente l'azione inibitoria o interferente di tali elementi nei confronti dei sistemi enzimatici biologici, unitamente alla loro affinità a particolari proteine come per esempio le metallothioneine presenti nel fegato. L'azione è disgiunta dalla natura del metallo complessato: possono agire come agenti detossificanti complessando l'elemento e immobilizzandolo in un sistema inerte; ma allo stesso modo ne possono impedire la detossificazione metabolica, avviando il complesso all'accumulo in determinati sink biologici.

2.1.1 Antimonio

L'antimonio² è l'elemento chimico di simbolo Sb, numero atomico 51 e peso atomico 121,76. Il comportamento chimico dell'antimonio è complesso e simile a quello dell'arsenico. In natura molto spesso i due elementi sono presenti contemporaneamente. L'antimonio in forma di sale (cloruri, solfati, nitrati) e/o idrossido solubile è veicolato dall'acqua mentre nelle forme meno solubili è adsorbito su argilla o particelle di suolo e sedimenti.

L'emissione di antimonio nell'ambiente umano è associata quasi esclusivamente all'attività antropica e avviene principalmente in forma di tetraossido (rilasciato a seguito della combustione di carbone contenente tracce di metallo).

L'antimonio può essere presente negli alimenti, compresi i vegetali coltivati su terreni contaminati. Le concentrazioni di antimonio nelle acque sotterranee e superficiali variano generalmente tra 0.1 e 0.2 mg/l¹. L'assunzione orale giornaliera non occupazionale di antimonio varia nell'intervallo 10-70 mg/giorno ed è significativamente maggiore rispetto all'assorbimento per inalazione. L'esposizione totale all'antimonio da fonti ambientali (aria, suolo) ed alimentari è molto inferiore rispetto a quella occupazionale; l'antimonio tende debolmente al bioaccumulo e alla magnificazione lungo la catena.

2.1.2 Arsenico

L'arsenico³ (simbolo As, peso atomico 74,9 e numero atomico 33) può esistere in 3 forme allotropiche quali: arsenico grigio, arsenico nero (stabile, esagonale-rombico, densità 5.727 g/cm³) e arsenico giallo (metastabile, densità 1,97 g/cm³). I suoi stati di valenza sono -3, 0, +3, +5. Quando l'elemento è riscaldato a pressione atmosferica in assenza di ossigeno sublima senza fondere e forma un gas di colore giallo. Il contenuto di arsenico nella crosta terrestre è generalmente minore di 2 mg/kg; alcuni minerali, come ad esempio la pirite, possono contenerne fino al 5%, mentre i suoli non contaminati solitamente ne contengono meno di 40 mg/kg. Nell'acqua di mare le concentrazioni sono comprese nell'intervallo 0,001-0,005 mg/l, mentre nei laghi e nei fiumi le concentrazioni possono variare considerevolmente. La concentrazione naturale di questo elemento è strettamente correlata con il contenuto di arsenico totale nelle rocce con le quali le acque vengono a contatto.

La tossicità, la biodisponibilità e il trasporto dell'arsenico dipendono dalla forma della specie considerata: l'elemento nelle forme inorganiche As³⁺ e As⁵⁺ evidenzia le maggiori caratteristiche di tossicità, mentre le specie arsenicali organiche, come l'acido monometilarsonico (MMA, CH₅AsO₃), l'acido dimetilarsonico (DMA, C₂H₇AsO₂) e l'ossido di trimetilarsonio (TMAO, C₃H₉AsO) hanno una tossicità minore. L'arsenobetaina (AsB, C₅H₁₁AsO₂), l'arsenocolina (AsC, C₅H₁₄AsO) e lo ione tetrametilarsonio (TMAs, C₄H₁₂As⁺) risultano essenzialmente non tossici. Alcuni composti inorganici dell'arsenico possono provocare intossicazioni acute e croniche che variano da disturbi minori, avvelenamento, fino al cancro e alla morte. L'esposizione ad aria e acqua potabile contaminata da arsenico o l'ingestione di cibi e medicinali contenenti detto elemento, può comportare sia un'esposizione subacuta che cronica. Certe specie di pesci e crostacei contengono un livello di arsenico organico elevato (spesso sotto forma di arsenobetaina). Le particelle aeree disperse di triossido di arsenico si depositano più facilmente nel tratto respiratorio alto (regione nasofaringea); parte dell'arsenico inalato viene assorbito nel tratto gastrointestinale in dipendenza della granulometria del particolato e del pH dei

succhi gastrici, essendo l' As_2O_3 poco solubile in acqua. A seguito dell'assorbimento da parte dei polmoni o del tratto gastrointestinale, l'arsenico è trasportato attraverso il sangue nelle altre parti del corpo. Nell'uomo e in molte specie animali, l'esposizione agli arseniti e agli arseniati può portare ad un iniziale accumulo nei reni, nel fegato e nei polmoni. L'escrezione è di norma abbastanza rapida; può condurre tuttavia a una ritenzione a lungo termine nei capelli, nella pelle, nell'epitelio squamoso del tratto gastrointestinale alto, nella tiroide e nello scheletro. Sia l'arsenico trivalente che il pentavalente, probabilmente dopo la riduzione ad arsenito, sono metilati in vivo; l'efficienza della metilazione diminuisce con l'aumentare della dose di arsenico assunta. L'arsenobetaina non sembra essere biotrasformata in vivo ma escreta come tale, principalmente nelle urine. La maggiore via di escrezione dell'arsenico inorganico rimane il rene. Una volta assorbito, l'arsenico si distribuisce su quasi tutti gli organi e supera agevolmente la barriera placentare.

La tossico cinetica dell'arsenico interessa principalmente gli enzimi Piruvato deidrogenasi e Gliceraldeide-3P-deidrogenasi, compromettendo i processi di produzione energetica del ciclo di Krebs e della glicolisi. L'arsenico può indurre inoltre danni epatici, cerebrali e all'epidermide, con quest'ultima coinvolta insieme ai polmoni nella formazione neoplastica da imputarsi all'azione genotossica diretta e l'alto stress ossidativo.

Gli alimenti che evidenziano generalmente i livelli maggiori di arsenico sono i prodotti ittici, i cereali (riso in particolare) e le acque. I livelli maggiori di arsenico totale sono normalmente rinvenuti in alcune tipologie alimentari come pesce e frutti di mare, prodotti o integratori alimentari a base di alghe (specialmente *hijiki*), nonché cereali e prodotti a base di cereali (con concentrazioni particolarmente alte nel riso in grani e nei prodotti a base di riso) e infine nella crusca e nel germe. La concentrazione totale di arsenico e la frazione delle diverse specie possono variare in funzione del tempo, della temperatura e del tipo di lavorazione degli alimenti. Negli esseri umani l'arsenico inorganico solubile viene assorbito rapidamente e quasi completamente dopo l'ingestione.

2.1.3 Berillio

Il berillio⁴ (elemento chimico di simbolo Be e peso atomico 9.01) è relativamente poco abbondante nella crosta terrestre e ciò è stato almeno in parte attribuito alla capacità di subire facilmente trasformazioni nucleari. Convertendosi in altri elementi è presente naturalmente sulla crosta terrestre (1-7 mg/kg). È un elemento di norma poco utilizzato nei prodotti industriali di largo consumo ed è caratterizzato da possibili effetti di contaminazione ambientale. A livello industriale, il berillio (soprattutto il suo ossido BeO)

viene soprattutto usato nella fabbricazione di refrattari per applicazioni metallurgiche. L'esposizione al berillio è quasi esclusivamente professionale.

La tossicità del berillio è elevata sia allo stato elementare sia nei suoi composti salini (riconosciuti potenti cancerogeni). Il sistema di organi interessati è soprattutto quello polmonare: l'esposizione acuta e cronica al berillio genera la formazione di placche granulomatose, manifestazione di una pneumotisi chimica. Non sono riconosciuti e documentati casi di intossicazione da berillio a seguito di ingestione, in quanto sia lo stomaco che l'intestino ne assorbono in quantità trascurabili. Le piante terrestri generalmente contengono meno di 1 mg/kg di peso secco. Livelli di berillio prossimi a 100 µg/kg sono stati rilevati in diverse specie animali marine. Gli studi condotti sulla presenza del berillio negli alimenti⁵ sono limitati ed evidenziano valori compresi tra 6 µg/kg (uova) e 350 µg/kg (pomodoro). Gli alimenti che presentano concentrazioni maggiori sono gli ortaggi (30-330 µg/kg) e i prodotti ittici (30-100 µg/kg).

In questo studio, i risultati ottenuti mostrano livelli di concentrazione di berillio nei tessuti ossei compresi tra 0 e 1,61 mg/kg (media 0,26 mg/kg, mediana 0,19 mg/kg) in accordo con i dati in letteratura⁶.

2.1.4 Cadmio

Il cadmio⁷ (simbolo Cd, peso atomico 112,4, numero atomico 48 e densità 8,6 g/cm³) è un metallo malleabile, di colore grigio-argento, che fonde a 320,9 °C e bolle a 765 °C. Il suo principale stato di ossidazione è +2. I suoi principali composti sono l'acetato, il solfuro, lo stearato, l'ossido, il carbonato, il solfato e il cloruro. Alcuni composti del cadmio (come ad es. acetato, cloruro e solfato) evidenziano una limitata solubilità in acqua, mentre l'ossido e il solfuro sono insolubili. L'elemento è facilmente complessato da alcuni composti organici (p.e. i tio-carbammati). Esistono anche composti organometallici sintetici che, tuttavia, non si ritrovano nell'ambiente a causa della loro facilità di decomposizione. Il cadmio evidenzia proprietà chimiche simili allo zinco e con questo elemento si ritrova in natura, spesso associato al piombo, nelle rocce contenenti solfuri (0.01-0.05%). È presente negli alimenti in concentrazioni estremamente variabili; tuttavia, i livelli riscontrati sono generalmente compresi nell'intervallo 0.005-50 mg/kg di peso fresco. Nell'ambiente, elevate concentrazioni del metallo nell'aria, nell'acqua e nel suolo sono sempre riconducibili ad emissioni antropiche, riferibili in particolare ad attività minerarie e lavorazione di metalli. Nelle acque naturali il cadmio è presente principalmente nei sedimenti profondi e nelle particelle sospese. La concentrazione nelle acque naturali non inquinate è solitamente bassa (<1 µg/l); tuttavia, fenomeni di contaminazione delle acque

potabili possono avvenire come risultato della presenza del metallo nelle condutture di zinco e nelle saldature. L'acqua di mare, di solito, contiene cadmio nell'ordine di 0.04-0.3 µg/l. L'impiego di scorie come fertilizzanti, nella forma di superfosfati, può inoltre causare una contaminazione del suolo. Per l'uomo, le vie principali di esposizione ai composti del cadmio sono la respirazione e l'ingestione (circa il 5% del cadmio ingerito viene assorbito), mentre l'intake attraverso la pelle è trascurabile. Il cadmio trasportato nel sangue si lega alle proteine a basso peso molecolare, metallotionine, o a certe proteine ad alto peso molecolare. La produzione della metallotionina è stimolata sia dal cadmio che dallo zinco (nonché da alcuni metalli bivalenti come il rame e il mercurio). L'interrelazione biochimica tra cadmio e metallotionina è fondamentale per la sua tossicità e per l'accumulo nei tessuti. Un'esposizione a lungo termine a questo elemento può portare a disturbi del metabolismo del calcio; inoltre, alcuni studi epidemiologici su lavoratori esposti hanno evidenziato un incremento di casi di cancro del polmone e della prostata. Il cadmio possiede una lunga emivita negli organi critici (reni, fegato e polmoni) e, una volta entrato nell'organismo, provoca effetti irreversibili. La prevenzione, assistita dal monitoraggio ambientale e biologico, quindi, assume un ruolo fondamentale per la salute della popolazione e dell'ambiente. Il cadmio è nefrotossico e pneumotossico, in quanto genera enfisemi, tumori e bronchiti croniche, riscontrate soprattutto in forti fumatori. L'azione tossica del cadmio è anche a carico delle ossa, in quanto è interferente del metabolismo della vitamina D. Il cadmio è inoltre un potente cancerogeno genotossico, in quanto induce perossidazione lipidica oltre ad avere un'azione diretta sul genoma; è inoltre forte inibitore degli enzimi deputati alla riparazione del DNA e forte attivatore di processi di proliferazione cellulare, normalmente calcio-dipendenti. Il cadmio è un metallo pesante presente nell'ambiente, sia per cause naturali sia come conseguenza di processi industriali e agricoli. Per la popolazione generale, ad eccezione dei fumatori, la fonte principale di esposizione al cadmio è rappresentata dagli alimenti. Valori più elevati sono stati riscontrati in alcuni alimenti come per esempio gli organi interni ed alcune tipologie di gastropodi e cefalopodi. Il cadmio rappresenta uno dei contaminanti di maggior rilievo da un punto di vista tossicologico. Sebbene nell'uomo l'assorbimento in seguito ad esposizione alimentare sia ridotto (3-5% del totale), questo elemento si accumula in modo efficiente nel rene e nel fegato ed ha un tempo di emivita che varia da 10 a 30 anni. Il cadmio ha proprietà chimico-fisiche simili a quelle dello zinco e di conseguenza svolge un ruolo chiave nell'omeostasi cellulare. La sua azione tossica coinvolge numerose funzioni cellulari zinco-dipendenti⁸. Il cadmio può inoltre causare demineralizzazione ossea agendo,

sia direttamente sull'osso, sia indirettamente, quale effetto secondario della disfunzione renale⁹. L'Agenzia Internazionale per la Ricerca sul Cancro (IARC) ha classificato il cadmio come cancerogeno per l'uomo (gruppo I) sulla base di studi occupazionali.

Gli alimenti che presentano i livelli di cadmio maggiori sono i cereali, alcune tipologie di carne (equina ed organi interni), i prodotti ittici, alcune alghe ed i funghi. Il regolamento comunitario in vigore¹⁰ prevede una serie di limiti tollerabili di presenza compresi tra 0,050 mg/kg e 1,5 mg/kg in funzione delle peculiarità fisiologiche della specie vivente considerata. Elevati livelli di cadmio nel suolo (dovuti a cause naturali e per attività antropica) comportano incrementi dei livelli di presenza del metallo nelle specie vegetali coltivate. La magnificazione del metallo lungo la catena alimentare è particolarmente efficiente in talune specie animali che per caratteristiche anatomiche possono bioaccumulare il cadmio (per esempio il sistema epato-pancreas dei cefalopodi).

2.1.5 Piombo

Il piombo¹¹ è l'elemento del gruppo IVa del sistema periodico. Ha peso atomico 207,19 e numero atomico 82. Il metallo, di colore argento bluastrò, ha densità 11,34 g/cm³, fonde a 327,5 °C e bolle a 1749 °C. Gli stati di ossidazione noti sono 0, +2 e +4. I sali di Pb(II), gli ossidi e il solfuro non sono solubili in acqua, mentre sono solubili l'acetato, il clorato e, limitatamente, anche il cloruro. Il piombo tetra metile e tetraetile sono i composti organici più importanti, a causa del loro ampio impiego come antidetonanti nelle benzine. Nei minerali più importanti è presente come solfuro (galena, PbS₂), carbonato (cerrusite, PbCO₃) e solfato (anglesite, PbSO₄). Le determinazioni di piombo nell'acqua piovana effettuate su campioni provenienti da zone rurali degli USA¹² hanno mostrato un contenuto medio di 34 µg/l¹ e un valore massimo di 300 µg/l. In aree urbane ad intenso traffico, la concentrazione di piombo nell'acqua piovana può raggiungere i 500 µg/l. Nell'acqua di rete il valore non eccede normalmente 50 µg/l, mentre in acque fresche superficiali la concentrazione è <100 µg/l.

Il piombo è un elemento molto diffuso nella litosfera, è facilmente estraibile dai suoli ed è quindi rilevabile in tutti i costituenti delle piante. La naturale concentrazione di piombo nei suoli è compresa nell'intervallo 2-200 mg/kg (valore medio 16 mg/kg), ma le variazioni possono essere considerevoli specialmente per quanto riguarda quei terreni che si trovano nelle vicinanze di aree industrializzate o ad intenso traffico stradale. Per questo motivo, nelle regioni altamente industrializzate o dove è presente un'elevata concentrazione di piombo, per cause naturali, sono riscontrabili nelle piante livelli anche 10-50 volte superiori a quelli che normalmente si rilevano in zone non contaminate. Alcuni studi hanno

dimostrato che il piombo assorbito dal suolo viene confinato in misura maggiore nelle radici delle piante (fatta eccezione per poche piante erbacee), mentre una piccola parte si accumula nelle foglie e nei germogli. L'assunzione di piombo da parte degli animali può essere modificata da due fattori che ne variano fortemente la disponibilità, ossia: la deposizione di contaminanti (come particolato atmosferico sulle parti esterne dei vegetali) e i periodi d'inattività o di crescita attiva dovuti alle variazioni stagionali. Circa il 10% del piombo ingerito viene assorbito nel tratto gastrointestinale; questa frazione può essere maggiore nei neonati e nei bambini, nonché in certe situazioni di deficienza nutrizionale. Il piombo assorbito dall'organismo umano viene trasportato dal sangue legato agli eritrociti, poi gradualmente distribuito nei tessuti e quindi depositato nei compartimenti di accumulo, essenzialmente nelle ossa. Nei soggetti esposti a bassi livelli, circa il 90% del carico totale di piombo nel corpo umano si trova nelle ossa. Altri siti di accumulo di questo elemento sono il fegato, i reni, la corteccia cerebrale e il midollo. Il risultato dell'accumulo di piombo nel corpo umano durante un certo periodo di tempo può causare effetti sia acuti che cronici (correlati ai sistemi nervoso, gastrointestinale, renale ed ematopoietico). La cospicua diffusione e l'intensa attività antropica hanno fatto sì che il piombo diventasse un contaminante pressoché ubiquitario nei comparti ambientali. Specie in età moderna post industriale, la sua presenza in atmosfera è incrementata a seguito dell'impiego delle sue forme organiche - $\text{Pb}(\text{Et})_4$ e $\text{Pb}(\text{Me})_4$ - come additivo antidetonante per le benzine. Il piombo è presente nelle vernici, nelle forniture edilizie e negli smalti per ceramiche. Tutte le forme chimiche del piombo hanno azione tossica e la loro escrezione è maggiore nelle feci che nelle urine. Le conseguenze dell'avvelenamento da piombo sono definite con il nome generico di "saturnismo" e comprendono una serie di effetti tossici, in funzione del comparto interessato. Il piombo che si accumula nel sistema nervoso centrale ha azione neurotossica, in quanto compete con il neurotrasmettitore Ca^{2+} , e genera segnali interferenti nella trasduzione cellulare. Ciò comporta: la distruzione dei neuroni, altera la disposizione di questi nelle reti sinaptiche e deprime la loro replicazione. L'ematotossicità del piombo - che evolve verso patologie anemiche - è dovuta all'inibizione degli enzimi acido- δ -aminolevulinico deidratasi e ferro-chelatasi, rispettivamente implicati nella sintesi del porfobilinogeno e nell'inserimento del ferro nella protoporfirina in sede di emopoiesi. L'azione tossica del piombo è anche a livello renale, soprattutto in fase di riassorbimento tubulare. Il piombo è un contaminante ambientale naturalmente presente sulla crosta terrestre (circa 13 mg/kg) e, in misura maggiore, veicolato da attività antropiche. Dal 1970 in Europa sono state adottate numerose misure di controllo per disciplinare e ridurre la

presenza di piombo nelle vernici, nella benzina, nei contenitori per alimenti e nelle tubature di condotta dell'acqua. Come per tutti gli altri elementi, la distribuzione di questo metallo sulla crosta non è uniforme ed esistono depositi ed aree a concentrazione maggiore. Le più importanti fonti di piombo sono le rocce ignee e metamorfiche. La contaminazione ambientale e quella di origine antropica diventano perciò fenomeni difficilmente distinguibili. La natura del suolo (% di frazione organica, pH) influenza fortemente la disponibilità del piombo. Il contributo di sorgenti naturali alla contaminazione ambientale di piombo è minima e trascurabile se confrontata con la contaminazione dovuta all'attività umana. Le attività di estrazione mineraria, la raffinazione di metalli ed il loro smaltimento possono dar luogo a forti fenomeni di contaminazioni. Numerosi studi hanno dimostrato come sia in epoca industriale che primitiva la dieta costituisca una delle principali fonti di assunzione di piombo¹³⁻¹⁷. Tali studi hanno inoltre evidenziato come le problematiche relative alla contaminazione ambientale da piombo dovuto all'attività antropica (estrazione) fossero già presenti in epoca romana. L'esposizione umana al piombo può avvenire infatti attraverso la dieta (l'ingestione di alimenti, acqua inclusa), attraverso l'aria, il terreno e la polvere. Gli alimenti che maggiormente contribuiscono all'ingestione di piombo sono il pesce (molluschi e cefalopodi), alcune varietà di vegetali (ortaggi a foglia larga, cereali) ed in misura minore il latte.

2.1.6 Rame

Il rame¹⁸ è un metallo duttile e malleabile, di colore rossastro, che presenta gli stati di ossidazione 0, +1 e +2. Con peso atomico di 63.54, numero atomico di 29 e densità di 8.9 g/cm³, il rame fonde a 1083,4 °C e bolle a 2595 °C. L'elemento è relativamente diffuso in natura, spesso combinato con altri metalli (piombo), ma si ritrova anche allo stato elementare. Il rame è un metallo naturalmente presente sulla crosta terrestre sotto forma di composti organici ed inorganici. È presente nei minerali quali: solfato misto di rame e ferro (calcopirite e bornite, CuFeS₂ e Cu₅FeS₄), carbonati basici [azzurrite, Cu₂(CO₃)₂·Cu(OH)₂ e malachite, CuCO₃·Cu(OH)₂], solfoantimonuro di rame e altri metalli (tetraedrite, Cu₁₂Sb₄S₁₃), silicato (crisocolla), ossido (cuprite, Cu₂O). Gli stati di ossidazione in cui generalmente si trova sono Cu (I) e Cu (II) e i cambiamenti tra uno stato e l'altro sono reversibili.

Nell'acqua di mare, molti studi indicano per il rame concentrazioni variabili tra 1 e 5 µg/l⁻¹; in alcuni fiumi americani sono state osservati livelli variabili tra 0,83 e 105 µg/l. Nell'acqua potabile, le ampie variazioni di concentrazioni osservate (da pochi µg/l⁻¹ a circa

1 mg/l) dipendono dalla natura dell'acqua stessa, ovvero dalla durezza e dal pH, nonché dal tipo di captazioni utilizzate. Comunque, dai valori a disposizione, si può affermare che l'acqua contribuisce sensibilmente alla assunzione giornaliera di rame con la dieta. Nel suolo, le concentrazioni del metallo possono variare da 2 a 10 mg/kg p.s.; livelli di 10-570 ng/m³ sono stati osservati nell'aria, con i picchi più elevati nelle aree urbane. Il rame è un metallo essenziale ed è presente in tutto l'organismo umano. Il suo assorbimento è normalmente regolato da meccanismi omeostatici; infatti, attraverso il cibo, assorbiamo circa il 50% del rame ingerito, valutato in 2 mg/giorno. Esso riveste, inoltre, un ruolo importante in alcuni enzimi come la ferrossidasi e la citocromo ossidasi. La sua emivita biologica in un individuo sano è di circa quattro settimane. L'esposizione al rame è molto comune nell'industria metallurgica, ma non è stato documentato nessun effetto cronico dovuto ad esposizione. Il rame assorbito viene inizialmente legato all'albumina e parzialmente agli aminoacidi del plasma; dall'albumina, la maggior parte del rame viene trasportata nel fegato, dove un eccesso determina uno stato patologico conosciuto come malattia di Wilson. Una minore quantità di rame si accumula nel midollo, nel cervello, nel cuore, nei reni e nei muscoli. Il rame ha un'abbondanza naturale di circa 60 mg/kg sulla crosta terrestre e circa 2.5×10^{-4} mg/l negli oceani. La disponibilità del rame nel suolo è funzione di una serie di importanti fattori, quali la natura del suolo stesso, il pH, la frazione organica, la capacità di scambio cationico e la dimensione delle particelle drenanti l'acqua (argille). Sorgenti naturali di rame includono anche la polvere trasportata dal vento, le deposizioni vulcaniche, la vegetazione in decomposizione e gli spray degli oceani. Le emissioni antropiche includono le attività minerarie, la raffinazione dei metalli, le combustioni, l'immissione di scarichi industriali e l'utilizzo di prodotti per l'agricoltura a base di rame. Il bioaccumulo del rame dall'ambiente lungo la catena alimentare è funzione della biodisponibilità del metallo. I fattori di accumulo di rame sono estremamente variabili in funzione della specie animale considerata. In generale il bioaccumulo di rame tende ad essere alto nel caso di basse esposizioni prolungate.

Gli alimenti possono contenere elevate concentrazioni di rame, in particolare gli organi (fegato) e nei prodotti ittici dove può raggiungere concentrazioni comprese tra 10 e 100 mg/kg. Livelli elevati di rame sono generalmente riscontrati nei cereali

2.1.7 Stagno

Lo stagno è l'elemento numero 50 della tavola periodica, appartiene al gruppo IVb ed ha una massa atomica relativa pari a 118,7 u.m.a. In natura esiste in tre forme allotropiche; quella più stabile a temperatura ambiente è la forma beta (stagno bianco). Lo stagno forma

legami covalenti nei composti nella forma Sn^{+4} e composti con carattere ionico nella forma Sn^{+2} . È un metallo estremamente duttile e morbido. Questa proprietà lo ha reso da sempre uno dei principali materiali utilizzati per utensili (anche in lega). Lo stagno è facilmente soggetto alla passivazione e tende a ricoprirsi di SnO_2 . Lo stagno non è distribuito uniformemente sulla superficie terrestre e non è normalmente presente in concentrazioni elevate in piante e nel suolo¹⁹. I principali minerali contenenti stagno sono: la cassiterite (SnO_2), la stannite ($\text{Cu}_2\text{FeSnS}_4$), la teallite (PbSnS_2), la cilindrite ($\text{PbSn}_4\text{FeSb}_2\text{S}_{14}$) e la canfieldite (Ag_8SnS_6). Lo stagno può formare una varietà di composti organici e inorganici con caratteristiche chimiche-fisiche e tossicologiche molto diverse. I composti organici dello stagno (bio-metilazione) sono caratterizzati da una tossicità maggiore rispetto ai composti inorganici. Come il rame e lo zinco anche lo stagno²⁰ è noto all'umanità da millenni, soprattutto per la sua malleabilità e per la produzione di leghe come i bronzi. In tempi moderni è divenuto fonte di contaminazione alimentare a seguito dell'utilizzo per la banda stagnata per la conservazione e sterilizzazione del cibo: da questo punto di vista la contaminazione da stagno è stata associata con quella da piombo, che veniva normalmente usato per la saldatura dello scatolame. Ad oggi, invece, la sua pericolosità è da attribuire ai suoi composti organici, divenuti di uso comune come fungicidi antiparassitari per l'agricoltura e vernici antivegetative sugli scafi delle navi: il trifenilstagno e il tributilstagno sono risultati rispettivamente immunotossico ed interferente endocrino. Fenomeni di migrazione del metallo possono anche intervenire a seguito del contatto tra alimento e utensili; per questo motivo quantità considerevoli di stagno possono essere presenti in alimenti e bevande processate a causa di fenomeni di corrosione del packaging. In generale, gli alimenti rappresentano la fonte principale di ingestione di stagno per l'uomo. Carne, cereali e vegetali possono contenere sino a 1 mg/kg di stagno, mentre gli alimenti conservati possono superare 100 mg/kg. Si stima che una dieta costituita da prodotti freschi possa apportare circa 1-4 mg/kg di stagno al giorno, valore quadruplicato nell'ipotesi di consumi di alimenti conservati

2.1.8 Vanadio

Il vanadio²¹ è un elemento del gruppo Vb avente peso atomico 50.94, numero atomico 23 e densità pari a 6.11 g/cm³ a 18.1 °C. È un tipico elemento raro, presente sulla crosta terrestre in concentrazioni pari a 0.015 g/kg. Il suo punto di fusione è di 1910 ± 10 °C e quello di ebollizione di 3420 °C. Il vanadio è un metallo grigio che si presenta in natura sotto forma di due isotopi (⁵⁰V e ⁵¹V). Può formare un'ampia varietà di composti a causa delle proprietà anfotere. In natura l'elemento si trova principalmente allo stato

pentavalente, stato nel quale in soluzione acquosa è stabile per un ampio intervallo di pH. Il V si trova in natura solo come composto, legato con altri elementi. Lo stato +4 è il più stabile e quasi tutti i composti V^{+4} sono derivati da ioni vanadilici ($[VO]^{2+}$). Molti di questi complessi sono anionici e pochi sono non - elettroliti. Il V^{+4} forma molti penta o esa complessi coordinati, come il vanadil acetilacetato e le porfirine vanadiliche presenti nel petrolio greggio. Il vanadio nello stato di ossidazione +3, (come ad es. V_2O_3) è basico e si dissolve negli acidi formando ioni verdi esa-idrati. I sali di vanadio trivalenti sono forti agenti riducenti, attaccano lentamente l'acqua con liberazione di idrogeno e produzione di V^{+4} . Lo ione $(V(H_2O)_6)^{+3}$ è facilmente ossidato a V^{+4} . La forma commerciale di vanadio più comune è il pentossido di vanadio (V_2O_5), che si dissolve in acqua per dare una soluzione acida giallo pallido, contenente talune specie di vanadio che fungono da agenti ossidanti. I composti organici del vanadio sono generalmente instabili. È un metallo particolarmente resistente alla corrosione. Esistono numerosi minerali di vanadio, tra i quali la carnotite ($K_2(UO_2)_2 \cdot V_2O_8 \cdot 3H_2O$), la vanadinite ($Pb_5(VO_4)_3Cl$) e la patronite (VS_4). Le emissioni di vanadio nell'ambiente sono per la maggior parte associate a sorgenti industriali, specialmente raffinerie e impianti che utilizzano olii combustibili ricchi di tale elemento. Queste sorgenti possono rilasciare apprezzabili quantità di metallo e incrementare i livelli naturali di background che sono generalmente riconducibili alla erosione delle rocce e al leaching dei sedimenti. La concentrazione nelle acque varia ampiamente in funzione dalle aree geografiche, da circa 0.2 a più di 100 $\mu g/l$; nei suoli, i livelli possono essere compresi tra 5 e 140 mg/kg ; alcuni tipi di carbone possono contenere fino al 1% di vanadio. Il vanadio è ingerito attraverso la dieta principalmente nella forma VO^{2+} (vanadile, V^{4+}) o come HVO_4^{2-} (vanadato); la maggior parte è trasferita a livello gastrico come VO^{2+} e quindi escreta con le feci. L'assorbimento gastrointestinale è scarso e non eccede l'1-2% della quota ingerita. Il vanadio assorbito è trasportato nel siero, principalmente legato alla transferrina e distribuito in tutti i tessuti. Sono stati descritti sia effetti acuti che cronici per l'esposizione occupazionale al vanadio pentavalente (V_2O_5) e ad altri suoi composti. L'inalazione è la via principale di esposizione per i lavoratori, sui quali sono stati riscontrati effetti tossici locali, mentre per la popolazione l'esposizione attraverso l'aria o il cibo è contenuta. L'assorbimento dai polmoni è funzione della dimensione delle particelle e della solubilità dei composti. Il vanadio è un elemento su cui vertono molti studi recenti, in quanto non è ancora definito né il suo ruolo biologico né la sua tossicità. In ambito professionale risultano esposti al vanadio i lavoratori dell'industria metallurgica e dell'industria chimica nella produzione dell'acido solforico (il pentossido di

Vanadio V_2O_5 è il catalizzatore che promuove l'ossidazione dell'ossido solforoso SO_2 a ossido solforico SO_3).

Il principale apporto di vanadio per la popolazione generale è tramite l'alimentazione: gli alimenti contengono mediamente 0.1-10 $\mu\text{g}/\text{kg}$ di vanadio con concentrazioni tipiche prossime a 1 $\mu\text{g}/\text{kg}$. Stime recenti hanno valutato un intake di vanadio associato alla dieta pari a 10-70 μg al giorno. Il vanadio è presente in piccole quantità nelle piante (pochi mg/kg). La concentrazione di vanadio nelle radici e nei tuberi è di norma prossima a quella del terreno circostante e i livelli di concentrazione sono inferiori della porzione non sotterrata. Alcune specie di funghi manifestano elevate concentrazioni di vanadio (*Amanita muscaria*). Concentrazioni di vanadio elevate sono state rilevate anche in specie marine invertebrate. Nei mammiferi terrestri i livelli maggiori di vanadio sono stati individuati nel fegato e nei tessuti scheletrici.

2.1.9 Zinco

Lo zinco²² ha peso atomico di 65,4 e numero atomico di 30, con una densità pari a 17 g/cm^3 . Si presenta come un metallo cristallino bianco-bluastro, con punto di fusione di 420 °C e punto di ebollizione di 907 °C. È un metallo relativamente morbido con tendenza a reagire con composti inorganici quali ossidi, solfati e fosfati. Nonostante la sua distribuzione globale terrestre sia relativamente bassa, lo zinco è ben conosciuto per la locale presenza in alte concentrazioni ed è facilmente isolabile dai suoi minerali presenti come: solfuri (blenda o sfalerite, ZnS), carbonato (smithsonite, ZnCO_3), ossido, silicato (willemite, Zn_2SiO_4) e silicato idrato (emimorfite o calamina, $\text{Zn}_4[(\text{OH})_2\text{Si}_2\text{O}_7] \cdot \text{H}_2\text{O}$). Zinco e rame sono metalli noti all'umanità da millenni, e da tempi ancora più remoti sono entrati a far parte della biochimica della vita: sono infatti elementi essenziali, in quanto componenti attivi di migliaia di enzimi fondamentali per la vita. Nei suoli altamente organici o calcarei lo ione metallico è immobilizzato dalla formazione di complessi e quindi di precipitato. Nella crosta terrestre la concentrazione di zinco risulta di circa 40 mg/kg , mentre al suolo si osservano livelli variabili tra 10 e 300 mg/kg p.s. Contaminazioni locali, derivanti spesso dalla presenza di fonderie, possono elevare questi valori di un fattore pari a 50. Nell'acqua di mare e nelle acque naturali la concentrazione del metallo varia tra 1 e 10 $\mu\text{g}/\text{l}$. Nell'aria, la concentrazione è di norma molto bassa (<1 $\mu\text{g}/\text{m}^3$), con valori più elevati nelle aree urbane. Per le piante, specialmente per quelle ad alto fusto, lo zinco rappresenta un fattore di crescita e il suo accumulo può modificare il ciclo biogeochimico dell'elemento. Lo zinco è un micro-nutriente, e svolge funzione biochimica di potenziatore di molti enzimi. Elevate concentrazioni di zinco sono state

trovate nella prostata, nelle ossa, nei muscoli e nel fegato. L'emivita biologica dello zinco ritenuto nell'uomo è di circa un anno. Il suo contenuto medio giornaliero nella dieta della popolazione è di 20 mg, di cui solo la metà viene assorbito dall'organismo.

La fonte maggiore di assunzione è la dieta mentre, per quanto riguarda l'esposizione professionale, la maggior fonte di contaminazione è l'industria metallurgica, elettronica e l'artigianato. L'ossido di zinco è inoltre usato nella farmacia destinata alle patologie dermatologiche. La tossicità dello zinco è relativa ad alti dosaggi e soprattutto dovuta allo squilibrio nell'assunzione di altri metalli, in quanto la presenza eccessiva di uno provoca un impoverimento di un altro che – se essenziale – può indurre stati patologici. Lo zinco è un metallo di transizione presente in natura quasi esclusivamente allo stato bivalente. La principale fonte antropica deriva dalla lavorazione del metallo, dai processi di corrosione, dalla combustione di combustibili fossili e dal trattamento di rifiuti. L'erosione naturale e gli incendi rappresentano la fonte naturale principale di zinco nell'ambiente.

Lo zinco è presente in modo ubiquitario nell'ambiente e nei campioni biologici. Le concentrazioni nel suolo e nelle acque è fortemente relazionata alle condizioni geografiche e all'attività umana. La principale fonte di zinco per l'uomo è rappresentata dall'alimentazione. Gli alimenti contengono zinco in concentrazioni variabili. In generale carne (44-84 mg/kg), uova e derivati del latte contengono più zinco dei vegetali. Livelli elevati di zinco sono caratteristici della farina, del lievito e di alcune tipologie di prodotti ittici (ostriche). Lo zinco è presente in tutti i tessuti e fluidi corporei. Il contenuto di zinco totale nell'organismo umano è stato stimato intorno a 2 grammi, di cui circa il 30% è relativo alle ossa (100-200 mg/kg nelle ossa lunghe).

2.2 Fonti di contaminazione naturali ed alimentazione

L'esposizione ai metalli pesanti è riconducibile, in tempi moderni, soprattutto all'impatto ambientale dell'attività industriale e mineraria²³. Le fonti di emissione, tuttavia, non sono solo dovute all'attività antropica, ma anche alla geologia del territorio in quanto sostanze naturalmente presenti nella composizione della crosta terrestre. I terreni d'origine vulcanica e le aree a tutt'oggi caratterizzate da un'intensa attività vulcanica evidenziano talvolta elevati livelli di concentrazione di elementi pesanti come ad esempio il cadmio, l'arsenico ed il piombo, che vengono immessi nell'ambiente a seguito di espulsione di ceneri e gas, nonché e dall'effusione del magma dagli strati profondi della crosta terrestre²⁴. E' possibile individuare due canali principali nel trasporto dei metalli pesanti nell'ambiente: il circolo atmosferico ed il circolo acqua-suolo, che consentono l'ingresso dei metalli pesanti nella catena alimentare sia direttamente dall'ambiente – veicolati

dall'acqua – sia attraverso la contaminazione dei vegetali destinati all'alimentazione. Per quanto riguarda il piombo, ad esempio, si osserva che il vettore maggiore di contaminazione è la deposizione secca o umida dall'atmosfera, che viene rapidamente assorbita dalle foglie (10 mg/Kg di massa secca). Dal terreno, invece, l'assorbimento è piuttosto limitato (0,005-0,13%) in quanto il piombo viene per la maggior parte immobilizzato dal suolo, quindi scarsamente disponibile in soluzione; ciò anche a causa del meccanismo di assorbimento passivo da parte delle radici. Attualmente, la contaminazione degli alimenti è spesso associata al processamento industriale, ad esempio, con la saldatura della banda stagnata delle latte per alimenti.

2.3 Bioaccumulo

Per bioaccumulo, o biomagnificazione, si intende una serie di processi per i quali uno xenobiotico che entra nel ciclo biologico del corpo umano vi rimane latente per un periodo di tempo prolungato rispetto alla sua tossicocinetica. I processi di bioaccumulo possono essere visti come detossificanti, in parte per azione diretta dell'organismo e in parte indirettamente, a causa dell'affinità chimica della specie con i vari tessuti. Quello che si osserva nel tempo è un aumento totale nell'organismo dello xenobiotico, che il più delle volte risulta per la maggior parte concentrato in alcuni specifici tessuti.

Il bioaccumulo comporta la rapida detossificazione di uno xenobiotico immobilizzandolo nella matrice organica e successivamente - a seguito del turnover delle matrici organiche – la generazione di pool sanguigni di xenobiotico in quantità tali da configurare tutti i rischi legati all'avvelenamento cronico. Casi di bioaccumulo delle diossine nel tessuto adiposo, del mercurio organico nella fauna ittica e dei residui di farmaci nel fegato di animali d'allevamento rappresentano esempi epidittici.

Per i metalli pesanti, in particolare il piombo, l'attenzione è stata indirizzata al tessuto osseo, in quanto matrice minerale particolarmente affine alla chimica degli elementi considerati. Il piombo è un contaminante ambientale che si trova sia in natura sia come risultato di attività umane, quali l'estrazione mineraria. In un parere pubblicato ad aprile 2010 sui possibili rischi per la salute relativi alla presenza di piombo negli alimenti, il gruppo CONTAM dell'EFSA²⁵ ha ritenuto che siano i cereali, gli ortaggi e l'acqua potabile a contribuire in maggior misura all'esposizione alimentare al piombo per la maggioranza degli Europei. Oltre il 70 % del piombo assorbito può essere bioaccumulato nelle ossa.

2.4 Contaminazione da attività antropica

2.4.1 Cenni di archeo-metallurgia

La metallurgia comprende quei processi che permettono di ricavare metalli dai loro minerali e renderli idonei all'uso. Tale iter produttivo prevede di norma tre fasi:

- 1) concentrazione del minerale;
- 2) ottenimento del metallo;
- 3) purificazione e raffinazione.

Il primo uso dei metalli risale al Neolitico e i materiali maggiormente utilizzati erano oro, argento e rame nativi, che, essendo malleabili e duttili, mediante martellinatura e stiramento a freddo (o, per il rame, alternando azione a freddo e riscaldamento), potevano essere impiegati per la realizzazione di oggetti ornamentali e simboli di prestigio.

Il maggior sviluppo delle tecnologie di lavorazione dei metalli è associato alla tecnologia di estrazione per fusione del rame dai suoi minerali (solfuri, ossidi, carbonati). Convenzionalmente, le diverse fasi delle attività archeo metallurgiche sono classificate in età relazionate al materiale principalmente utilizzato (età del rame, del bronzo e del ferro). Sulla base di considerazioni riguardanti gli aspetti tossicologici associati all'esposizione professionale e ambientale a taluni elementi metallici, sono state approfonditi successivamente alcuni processi di lavorazione metallurgica (piombo, stagno, rame e zinco).

Età del rame (fine IV e III millennio a. C.)

L'utilizzo del rame fu probabilmente associato alla maggiore rintracciabilità dei giacimenti; i vivaci colori dei prodotti ottenuti mediante alterazione, come il verde (malachite), l'azzurro (azzurrite), il rosso rame (rame nativo, cuprite), ne incoraggiarono l'impiego. Sotto la crosta di alterazione superficiale, i principali minerali di rame sono solfuri, il più diffuso dei quali è la calcopirite. L'uomo procedeva alla raccolta dei minerali metallici quando questi affioravano in superficie in seguito all'azione dei torrenti; anche le acque colorate nelle sorgenti indicavano la presenza di minerali metallici. Primi e sporadici esempi di uso metallurgico del rame compaiono nel V millennio. Tecnicamente il rame, essendo un metallo tenero e malleabile, non è particolarmente idoneo per alcune funzioni (per molti usi strumentali non poteva competere con la selce, l'ossidiana, la pietra levigata), ma valeva come segno di prestigio, di uno status sociale elevato. Probabilmente queste evidenze condussero alla scoperta e all'utilizzo di alcune leghe metalliche che offrivano migliori proprietà di durezza e durezza (in particolare la lega di rame e stagno 9:1 che costituisce il bronzo). Furono i primi metallurgici del rame a scoprire che

fondendo minerali metallici diversi si potevano ottenere metalli (leghe) più duri del rame e più adatti all'utilizzazione funzionale per strumenti di lavoro e armi, più efficienti nel taglio e più durevoli. Geologicamente rame e stagno, si trovano molto raramente concentrati insieme: produrre leghe da questi materiali significava fondere insieme metalli di provenienza geografica diversa. Bisogna presupporre perciò che esistesse un'organizzazione logistica abbastanza complessa per mettere a frutto una vera e propria invenzione tecnologica, capace di produrre coscientemente un materiale nuovo, un composto artificiale, non ottenuto per semplice trasformazione di materiali naturali (come il rame per fusione o la terracotta per cottura), ma per un intervento di miscelazione, fusione e forgiatura che fosse il prodotto di una ricerca e una metodologia tecnologicamente dominata.

Età del bronzo (III millennio a.C. – circa 900 a.C.)

Lo sviluppo della tecnologia del bronzo comportò l'avvio della produzione bellica di oggetti pensati per il combattimento. Fin dalle sue origini, nella metallurgia manufatti di rame e bronzo usati o deteriorati venivano regolarmente fusi e riutilizzati in nuove forme: il riciclo dei materiali era già pratica comune.

Alla lega di rame e stagno poteva talora essere aggiunto piombo o zinco (fino al 20-30%):

Età del Ferro (circa 900 a. C. - tempi storici)

Lo sviluppo della capacità tecnologica di fondere i metalli per ottenere il bronzo giunse fino al più complesso processo estrattivo e di lavorazione del ferro. Un primo uso, sporadico e saltuario, del ferro è riscontrabile già nell'Età del bronzo: era impiegato sia per piccoli strumenti che per gioielleria ed era legato allo sfruttamento di ferri meteorici (leghe ferro-nichel, con caratteri di acciaio), ossia le meteoriti a composizione metallica che si rinvengono ancora oggi nel deserto della Libia. Il ferro è geologicamente molto più comune del rame e dello stagno ed è presente in masse notevoli, tali da permettere importanti estrazioni minerarie; l'efficienza tecnologica degli strumenti in ferro è più alta dei materiali usati in precedenza, salvo per durata (a causa della corrosione, cui però si rimediava facilmente sostituendo lo strumento): per queste ragioni il ferro soppiantò completamente i precedenti materiali nello strumentario quotidiano.

2.4.2 Metallurgia del piombo e dello stagno

Il piombo ebbe un ruolo centrale nello sviluppo tecnologico di numerose civiltà: l'utilizzo di tale metallo fu largamente esteso nella produzione di diverse leghe metalliche; associato

allo stagno era impiegato per la produzione di leghe saldanti, oppure in sostituzione dello stagno (all'epoca poco diffuso) nella fabbricazione di bronzi economici, ovvero quelli che non richiedevano particolari proprietà meccaniche (monetazione, utensileria) e nella produzione del peltro (lega con 30% di stagno, più comune in età romana). Lo sviluppo dell'industrializzazione (impiego di leghe per saldature, bronzine, corpi di cannoni, proiettili e propellenti per armi da fuoco, vernici, insetticidi e prodotti per la disinfestazione, elementi galvanici e accumulatori, antidetonanti delle benzine) ha connotato le caratteristiche ubiquitarie di questo contaminante.

Il piombo veniva estratto principalmente dalla galena (PbS) - che poteva contenere argento anche in modeste quantità - a seguito di un processo in due fasi di arrostitimento e fusione:

- arrostitimento:



- fusione (a temperatura maggiore):



Una volta raggiunto il giusto grado di desolforizzazione, si otteneva il piombo argentifero.

Il piombo purificato veniva poi lavorato in lamiera per la copertura dei tetti o per la produzione di morsetti e giunti per legare lastre di pietra (età micenea, 1600-1000 a.C.); oppure nella fabbricazione di coloranti come la "biacca" (carbonato e idrossido di piombo, bianco) e il "minio" (ossidi di piombo, con tonalità dal rosso chiaro al bruno), questi ultimi più diffusi in età romana. Le caratteristiche meccaniche resero indispensabile l'utilizzo del piombo nei processi di fabbricazione delle tubazioni idriche degli acquedotti.

A differenza del piombo, lo stagno pur essendo noto da molto tempo non ha avuto lo stesso diffuso utilizzo: veniva estratto dalla cassiterite (SnO_2) per fusione con carbone e calce viva come fondente, previa calcinazione a 600-700°C necessaria ad eliminare i composti volatili come lo zolfo e l'arsenico. In Spagna, i romani costruirono grandi acquedotti per il lavaggio dello stagno alluvionale, dal quale ottenevano considerevoli quantità di metallo purificato (si raggiungeva il 99.9%). I suoi utilizzi nei tempi antichi si limitavano a poche applicazioni (a causa anche della difficoltà di reperimento e di estrazione): la fabbricazione del bronzo, del peltro e delle leghe saldanti. Un'importante applicazione dello stagno è quella delle vernici antivegetative (organo stannici, tri- e ter-butilstagno) usate nell'industria navale per la protezione delle carene.

2.4.3 Metallurgia del rame e dello zinco

Il rame è uno dei primi metalli utilizzati dall'uomo (4500-3500 a.C., età del rame) attraverso la lavorazione delle sue leghe più importanti (il bronzo e l'ottone). Il bronzo è

una lega di rame e di un altro metallo, comunemente lo stagno (o piombo meno costoso e più diffuso dello stagno). Gli ottoni sono invece leghe di rame e zinco, la cui tecnologia è stata ampiamente diffusa e perfezionata nel mondo greco: i greci infatti notarono che l'aggiunta crescente di zinco al rame (in ragione massima del 40%) ne riduceva la malleabilità aumentandone la resistenza fisica. Un ottone al 20% è di colore simile all'oro, e quindi spesso usato in sostituzione del prezioso metallo; mentre per percentuali maggiori risulta bianco opaco. La resistenza alla trazione è paragonabile a quella dei bronzi allo stagno (24-70 Kg/mm²) ma inferiore a quella degli acciai (47-157 Kg/mm²). I minerali di zinco usati erano il carbonato ed il silicato, noti come calamina. La produzione dell'ottone avveniva per cementazione: il silicato di zinco veniva scaldato ad alta temperatura (circa 1300°) con carbone di legna, e poiché tale temperatura è maggiore di quella d'ebollizione del metallo puro, si osservava la vaporizzazione e la successiva ricondensazione dello zinco come ossido. Rame e zinco erano inoltre aggiunti all'argento nella coniazione delle monete. In età romana, il rame poteva trovarsi in ragione del 10%, mentre in epoche precedenti rame e zinco raggiungevano concentrazioni maggiori, anche a causa della differente tecnica: se infatti le monete romane venivano coniate fucinando la lega preriscaldata, in epoche più antiche l'intera operazione del conio avveniva per fusione su stampi. Recenti studi hanno evidenziato come, già in epoche passate (Roma imperiale), la contaminazione da elementi inorganici di origine antropica fosse elevata (monili, cosmetici, gioielli, acquedotti); a testimonianza di tale ipotesi sono stati rilevati livelli di concentrazione di metalli pesanti nelle ossa umane antiche confrontabili con i livelli riscontrati in resti di popolazioni di aree industrializzate. Il tessuto osseo umano ed animale può pertanto rappresentare un affidabile indicatore dell'esposizione umana per questo tipo di specie chimica.

2.5 Il tessuto osseo

Le ossa sono costituite da tessuto connettivo caratterizzato dalla mineralizzazione della sostanza fondamentale che presenta due tipi di struttura: una lamellare (propria delle ossa in formazione nel feto e di quelle riparate in seguito a fratture) e una non lamellare. La particolare composizione del tessuto conferisce all'osso le sue caratteristiche di durezza e flessibilità. Il tessuto osseo è costituito principalmente di 2 componenti: quella proteica (che garantisce all'osso una buona resistenza alle sollecitazioni meccaniche) e quella mineralizzata (che conferisce la caratteristica durezza). La componente organica è costituita da collagene I, osseina e una glicoproteina chiamata osteomucoide; la componente mineralizzata, che nell'adulto costituisce il 60-70% dell'intero osso, è

composta da fosfato di calcio (86%) in forma di cristalli di idrossiapatite, carbonato di calcio (12%), fosfato di magnesio (1.5%), fluoruro di magnesio (0.5%) e tracce di ossido di ferro. L'idrossiapatite è un minerale avente composizione chimica $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH})$, fa parte del gruppo delle apatiti e contiene un gruppo OH. I cristalli di idrossiapatite hanno la forma di prisma molto sottile esagonale; il colore del minerale è variabile e nelle forme più comuni si trova in giallo pallido. L'idrossiapatite è anche prodotta e riassorbita da tessuti organici; infatti è uno dei componenti principali delle ossa, sotto forma di sali di calcio: CaCO_3 (carbonato di calcio), $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ (fosfato di calcio) e CaF_2 (fluoruro di calcio).

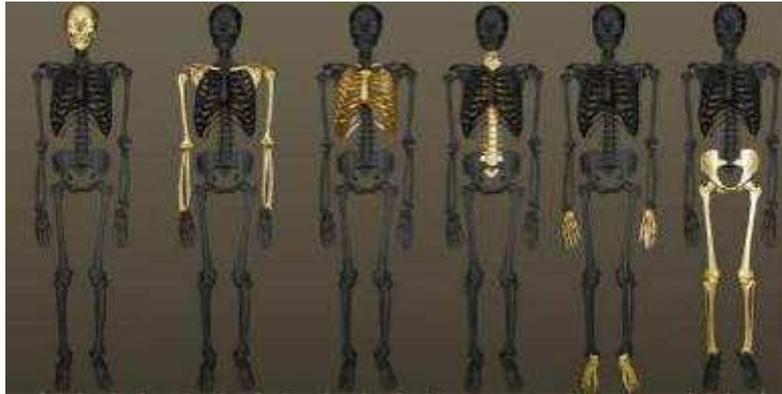
L'idrossiapatite ha durezza 5 nella scala di Mohs e peso specifico che varia da $2,9 \text{ g/cm}^3$ a $3,2 \text{ g/cm}^3$. Il gruppo OH^- può essere sostituito dallo ione fluoruro (F^-), dallo ione cloruro (Cl^-) o dal carbonato (CO_3^{2-}). Cristallizza secondo una struttura esagonale; ha densità relativa (rispetto all'acqua) di $3,08 \text{ g/cm}^3$. Nonostante siano in parte costituite da minerali, le ossa sono organi a tutti gli effetti: la loro parte minerale viene costantemente rinnovata da due tipi di cellule al loro interno, gli osteoclasti e gli osteoblasti: i primi liberano idrolasi acide che hanno il compito di dissociare i sali minerali e distruggere le fibre collagene in modo da poterli riassorbire; gli osteoblasti invece sintetizzano nuova matrice fondamentale. Tutte le ossa sono ricoperte da una membrana fibrosa di colore biancastro molto vascolarizzata chiamata periostio, da cui partono fasci di fibre connettive (fibre di Sharpey) che si estendono in profondità, ancorando il periostio all'osso. Nei punti in cui l'osso si articola con altre ossa, le fibre del periostio si intrecciano con quelle della capsula articolare o, nelle vertebre, con quelle dei dischi intervertebrali. Il periostio si interrompe anche nei punti di inserzione della muscolatura lasciando il posto ai tendini. Le cavità interne dell'osso sono ricoperte da una membrana simile al periostio, chiamata endostio, e contengono il midollo osseo preposto all'emopoiesi, ossia creazione di eritrociti, leucociti e piastrine. Nei vertebrati ed in particolare nei mammiferi, uomo compreso, le ossa ricoprono numerose funzioni: meccaniche, protettive, motorie, sensoriali, sostenitive, emopoietiche, metaboliche, di riserva di minerali, di riserva di grassi, di riserva di fattori di crescita, di equilibrio acido-base, di secrezione endocrina e detossificazione (la parte inorganica delle ossa può assorbire molti metalli pesanti e altri elementi estranei, togliendoli dal circolo sanguigno e riducendo quindi il loro effetto nocivo sugli altri tessuti).

2.5.1 Tipologie di ossa

In base alla loro morfologia è possibile distinguere le ossa nei seguenti quattro tipi principali: le ossa corte, le ossa irregolari e le ossa piatte e le ossa lunghe composte da un corpo o diafisi e due estremità dette epifisi (Fig.1).

Figura 1 Tipologie di ossa

Tratto da <http://www.onwebinfo.com/wp/wp-content/uploads/2012/04/scheletro-corpo-umano-ossa.jpg>



All'interno della diafisi, vi è una cavità detta diafisaria, occupata interamente da midollo osseo giallo, per lo più adiposo, che non concorre all'emopoiesi. Le pareti della cavità sono costituite da tessuto osseo compatto. Le epifisi sono costituite da tessuto osseo spugnoso, reso più resistente da trabecole ossee. All'interno delle epifisi si trova il midollo osseo rosso, responsabile dell'emopoiesi. Le ossa corte, a forma più o meno cuboide, sono costituite da tessuto osseo spugnoso circondato da uno strato sottile di tessuto osseo compatto; non contengono perciò midollo osseo

Le ossa irregolari costituiscono raggruppamenti di ossa (vertebre, ossa facciali) con forme e dimensioni variabili; più nota è la rotula, che appartiene alle ossa irregolari sesamoidi le quali si distinguono poiché sono isolate. Le ossa piatte sono costituite da uno strato di tessuto spugnoso frapposto tra 2 lamine di tessuto compatto. Il tessuto spugnoso può presentare delle lacune più grosse contenenti residui di tessuto emopoietico. Queste ossa hanno funzione protettiva degli organi che si trovano subito dietro di esse. Esempi di ossa piatte sono quelle del cranio, che hanno lo scopo di proteggere il cervello, oppure lo sterno per proteggere il cuore e i polmoni, o ancora l'anca e il bacino che proteggono gli organi dell'apparato escretore (come ad esempio la vescica). Il midollo osseo occupa il canale delle ossa lunghe e gli spazi intertrabecolari delle ossa piatte e delle epifisi. Nella fase embrionale funge da organo emopoietico ed è di colore rosso vivo. Nell'adulto, solo il midollo del tessuto spugnoso mantiene tali caratteristiche, mentre il midollo della cavità diafisaria assume un colore giallognolo perché sostituito da tessuto ricco di sostanze lipidiche.

2.5.2 Le ossa umane come biomarker nell'analisi di metalli pesanti.

Le ossa (Fig. 2, ossa lunghe; Fig.3 Scheletro Umano, Fig.4 Struttura osso lungo) rappresentano il biosink caratteristico per quanto riguarda i metalli pesanti. Le evidenze scientifiche in questo senso sono da ricercarsi nel lento turnover tissutale e nella loro grande affinità per tali specie chimiche metalliche (Ca e Zn affini), che ne fanno un ottimo bioindicatore nel monitoraggio dell'esposizione cronica.

La presenza dei metalli pesanti, inoltre, non si limita alla deposizione, ma (come nel caso del piombo) interferisce attivamente con i meccanismi cellulari deputati al turnover biochimico della matrice, alterandone la struttura.

Sulla base di una classificazione dimensionale e funzionale (ossa corte, ossa lunghe, ossa piatte, ossa superiori) è possibile in prima istanza suddividere le ossa in corticali e trabecolari relativamente alla struttura interna.

Figura 2 Ossa lunghe, femore



Figura 3 Scheletro umano

fonte http://spazioinwind.libero.it/garrincha7/apparato_scheletrico.htm

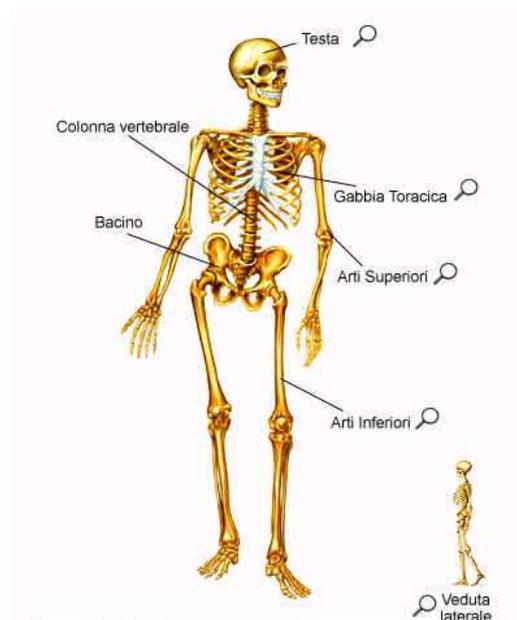
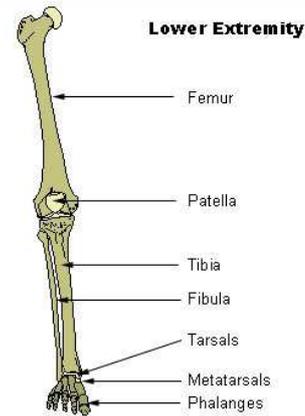


Figura 4 Struttura osso lungo

Fonte <http://www.web-books.com/eLibrary/Medicine/Physiology/Skeletal/Divisions.htm>



Si parla di ossa corticali quando si fa riferimento a quelle ossa la cui struttura interna è composta da osteoni organizzati in lamelle concentriche tra loro ordinatamente associate, e di ossa trabecolari quando ci si riferisce a quelle ossa la cui struttura interna è composta per la maggior parte da osteoni disposti in maniera disordinata nel proprio bulk. Per la maggior parte, le ossa corticali sono quelle lunghe, che sono anche sede del midollo rosso e giallo rispettivamente nelle zone diafisaria (centrale rispetto agli estremi) ed epifisaria (relativa agli estremi dell'osso lungo). I metalli pesanti tendono ad essere legati prevalentemente alla frazione minerale dell'osso; tuttavia la loro presenza non si limita solo alla compartecipazione strutturale del tessuto, ma influenza i meccanismi cellulari di costruzione-rimozione. In particolare per quanto riguarda il piombo, vari studi hanno evidenziato, soprattutto nelle ossa corticali, la sua interferenza: nell'attività dei condrociti (cellule cartilaginee), a proposito della loro maturazione; nella soppressione dell'espressione del collagene di tipo II e X; nella riduzione della produzione di osteocalcina e nell'inibizione dell'attività della fosfatasi alcalina degli osteoblasti; nell'aumento della densità midollare proporzionalmente alla diminuzione del contenuto minerale, dovuto al rapido riassorbimento dei cristalli di neogenerazione. Questi fenomeni si traducono in un aumento della cinetica del turnover tissutale osseo, che comporta tuttavia una diminuzione della frazione minerale e più in generale una diminuzione di resistenza meccanica dell'osso. Tale evenienza è stata confermata anche in vivo, osservando l'aumento dei livelli sierici di osteocalcina e PINP (indicatori di un'attivazione nella formazione di nuovo tessuto osseo) e quello relativamente maggiore di CTX (telo peptide C-terminale del collagene di tipo I), indicatore di fenomeni di demolizione cellulare del tessuto osseo. Altri studi hanno inoltre evidenziato l'aumentato rischio di fratture in persone aventi pool sanguigni di piombo maggiori di 0,8 µg/dl (ppm). Quanto detto per le ossa corticali è possibile estenderlo alle ossa trabecolari, aggiungendo le osservazioni circa un aumento della cinetica di turnover e un minor grado di reticolazione

del collagene. Le alterazioni provocate da una prolungata esposizione al piombo in certe quantità a carico dell'osso ne inficiano quindi sia la struttura sia il peso totale. Alcuni particolari studi sull'argomento hanno evidenziato l'eterogeneità funzionale tra le varie ossa prese come indicatori; è stata osservata una profonda differenza del comportamento nel tempo della tibia e del calcagno (in rappresentanza rispettivamente delle ossa corticali e trabecolari delle quali è stata osservata la correlazione internamente alle classi) rispetto all'intensità e alla durata dell'esposizione: la tibia risente in misura uguale e lineare di entrambi i parametri nel tempo, mentre il calcagno è risultato maggiormente sensibile all'intensità piuttosto che alla durata dell'esposizione. Nel calcagno è stato infatti osservato un rapido turnover e una forte sensibilità alle variazioni di concentrazione del piombo nel pool sanguigno (con quest'ultimo indice di esposizione recente). Nell'ambito della valutazione dell'esposizione a metalli pesanti sono pertanto maggiormente rappresentativi i campioni di ossa corticali, nello specifico: le ossa lunghe come tibia, femore, ulna e radio, per le quali non si è osservata una sostanziale differenza tra campioni destri e sinistri (pur rilevando una sottile differenza di concentrazione diafisaria sugli estremi maggiore che nella zona centrale), rilevando sempre e comunque una netta correlazione tra la dose assunta e quella misurata.

3. Criticità riguardanti la determinazione multi-elementare in tessuti ossei

3.1 Lo stato dell'arte

In uno studio del 1998²⁶ è stato valutato il contenuto di piombo in tessuti ossei (tibiae) di 14 individui sepolti nel 18° secolo, di 15 individui pre-ispatici e 25 di epoca moderna post-industriale. I risultati di tale studio sottolineano come i tessuti della popolazione moderna siano caratterizzati da livelli di piombo maggiori di quella popolazione pre-ispatica e del XVIII secolo che invece esibiscono livelli simili tra loro. Risultati analoghi²⁷ relativamente alla ricerca condotta su 16 individui pre-ispatici (circa 1400 b.p.), 24 animali domestici da reddito (circa 900 b.p.), 8 individui di era moderna e 13 animali domestici moderni confermano come il piombo nelle ossa umane e animali dell'era moderna sia circa 7 volte maggiore rispetto a resti analoghi provenienti da epoche pre-industrializzate. La determinazione condotta sul cadmio mostra un incremento dei livelli di presenza nella popolazione umana moderna ed una sostanziale riduzione dei livelli di metallo negli animali da reddito, forse correlabile con la diminuzione della speranza di vita di questi. Il medesimo studio evidenzia come i livelli di cadmio sia negli individui umani che negli animali di provenienza pre-ispatica siano sostanzialmente simili (ed inferiori a quelli caratteristici dell'uomo post-industrializzato), suggerendo come l'accumulo di cadmio nell'uomo attuale sia associato all'ingestione di alimenti con elevati tenori di tale metallo (cereali e particolari tipologie di carne e pesce),

Per quanto riguarda il piombo, le ricerche hanno riportato risultati sostanzialmente confrontabili tra loro. Nel lavoro del 1998, Arnay de la Rosa et al.²⁶ hanno verificato su campioni appartenenti a individui pre ippatici di Gran Canaria livelli di piombo compresi nell'intervallo $4,12 \pm 4,77 \text{ mg/kg}$; nel 1999 Gonzalez-Reimers et al.²⁷ su campioni derivanti dallo stesso contesto storico e geografico hanno rilevato livelli compresi nell'intervallo $4,41 \pm 3,45 \text{ mg/kg}$. Risultati analoghi sono stati riportati in lavori pubblicati nel 1989, riguardanti altri reperti di epoche pre industriali (Pb $0,4-1,5 \text{ mg/kg}$ Nubiani 3000 b.c. periodo faraonico, Grandjaean et al. 1979²⁹; Pb $0,11 - 2,7 \text{ mg/kg}$ Mummie peruviane Jonathon et al. 1979³⁰; Pb $0,06 - 1,9 \text{ mg/kg}$ Indiani Americani Precolombiani, Drash 1982³¹ e Pb $0,04 - 1,87 \text{ mg/kg}$ Patterson et Al. 1991³²). I livelli di piombo rilevati nelle ossa di individui della Roma Imperiale ($0,9 - 13,9 \text{ mg/kg}$, Augusto 400 b.c.) evidenziano invece valori simili a quelli della popolazione moderna delle canarie (sepoltura 1940) $18,57 \pm 14,80 \text{ mg/kg}$ (Patterson et Al. 1991)^{32,33}. In generale i risultati mostrano come i livelli di Cd e Pb, rilevati in tessuti ossei preistorici, siano sostanzialmente ridotti in esemplari sia

umani sia animali e correlabili talvolta con l'esposizione professionale (attività mineraria) o occasionale (correnti aeree provenienti da aree di lavorazione di metalli). I livelli di piombo determinati su soggetti umani vissuti in periodo post-industriale risultano invece essere elevati e notevolmente superiori a quelli rilevati nei tessuti animale del periodo corrispondente, evidenziando così una possibile correlazione tra livelli di presenza nell'ambiente di metalli rilevati ed esposizione professionale dei soggetti umani considerati³³. Determinazioni condotte per rilevare il cadmio in soggetti pre-industriali (Roma augustea - periodo Merovingio) evidenziano come anche per questo contaminante i livelli di presenza nelle ossa siano sostanzialmente incrementati in funzione dell'esposizione a fattori ambientali e/o professionali associati al periodo storico (livelli di cadmio in resti umani relativi al periodo imperiale di Augusto compresi tra 120-470 µg/kg, in resti del periodo Merovingio pari 110-260 µg/kg e nell'uomo moderno 90-800 µg/kg³⁴). Recenti valutazioni³⁵⁻³⁷ hanno evidenziato come la contaminazione associata allo sviluppo industriale abbia una correlazione diretta con la concentrazione del metallo nelle ossa delle popolazioni risiedenti nelle aree interessate.

Questi dati suggeriscono come i livelli di presenza di contaminante nell'ambiente siano potenzialmente indicatori da tenere in considerazione nel valutare lo stato di salute delle forme di vita in esso comprese, sia nel campo delle scienze applicate per la protezione dell'ambiente sia nella tutela dei beni culturali.

3.2 Problematiche di interpretazione: diagenesi e contaminazioni post mortem

Le ossa e gli altri tessuti calcificati costituiscono importanti archivi dell'esposizione ambientale e alimentare agli elementi in traccia. L'insieme delle reazioni chimiche che coinvolgono l'osso riflettono sia il metabolismo dell'individuo pre-mortem sia la geochimica del tessuto post mortem. Questo settore di ricerca è stato accuratamente studiato negli ultimi decenni. I risultati ottenuti mostrano in modo unanime come l'esposizione ai metalli pesanti si rifletta direttamente nella concentrazione di questi elementi nelle ossa e che l'attività antropica successiva alla rivoluzione industriale abbia incrementato e localizzato la contaminazione dell'ambiente di vita dell'uomo. Di conseguenza la valutazione di livelli di presenza di metalli nelle ossa di individui preistorici, antichi (Shafra et al., 2008)³⁸ e moderni può rappresentare un utile strumento per valutare l'esistenza di un nesso di causa tra esposizione ambientale e bio-accumulo. La determinazione dei metalli nel tessuto osseo evidenzia che: in primo luogo, la presenza di metalli nelle ossa può essere correlata con l'ingestione alimentare del soggetto, in secondo

luogo, il tessuto osseo si rigenera (Fig.5 turnover) e rimodella in tempi generalmente lunghi rispetto ad altri tessuti.

Figura 5 Esempio di turnover di piombo nel tessuto osseo



Contemporaneamente, la valutazione degli effetti di interazione tra ambiente di sepoltura e reperto (suolo, tombe isolate in pietra, presenza di armi, presenza di monili, flussi di acqua) debbono essere attentamente presi in considerazione (Fig.6 e Fig.7).

Figura 6 Sepoltura con armi e monili metallici

Fonte: di Tina Lepri, da Il Giornale dell'Arte numero 294, gennaio 2010



Figura 7 Sepoltura con gioielli

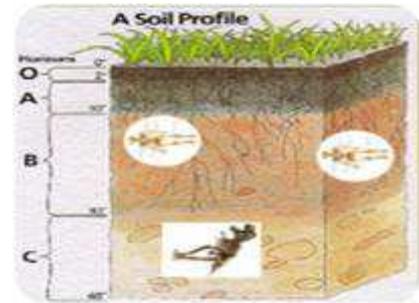
Varie fonti



Nel 1993 C.Radosevich³⁹ ha pubblicato un rapporto nel quale sono illustrate le principali difficoltà che interessano le valutazioni della presenza di metalli nei reperti ossei umani. Tali difficoltà sono ascrivibili a fenomeni diagenetici (scambio ionico con il suolo), alla scarsa rappresentatività del ritrovamento e alla selezione di metodi di analisi (campionamento incluso) non validati ed inadatti per questa tipologia di determinazione. In termini geografici, secondo Radosevich, già distanze di alcune decine di km determinano differenze nella storia pedogenetica del suolo tali da rendere di estrema complessità il confronto di due serie di reperti. Anche all'interno di una medesima necropoli, la sepoltura a limitate distanze potrebbe comportare l'interazione imprevedibile tra materiali simili (stessa popolazione) e matrici minerali differenti. La coesistenza dei fenomeni di stratificazione del suolo (distanza verticale) e della migrazione di materiale e elementi in profondità può potenzialmente introdurre variabili difficilmente identificabili, rendendo complessa l'interpretazione dei dati sperimentali ottenuti (Fig. 8).

Figura 8 Profilo di una sezione di suolo e presenza di fossili

Fonte parziale http://www.docstoc.com/docs/97781124/4_Soil_Color_DEQ_Septic



I metalli sono naturalmente presenti nell'ambiente e di conseguenza la popolazione generale è continuamente esposta in vita a emissioni multiple non elevate ma costanti nel tempo. I fenomeni di alterazione diagenetica che interessano i resti di ossa possono limitare il valore di queste informazioni. La chimica dei suoli e dei tessuti fossili è ancora poco conosciuta e gli studi di interazione e diagenesi sono normalmente condotti simulando ed accelerando processi di interazione e scambio, che in natura avvengono in tempi lunghi e con effetti spesso imprevedibili. L'alterazione dovuta alla diagenesi può determinare lo scambio di elementi tra tessuto osseo ed ambiente circostante della sepoltura (inclusi monili ed armi eventualmente presenti). Tale migrazione è funzione di numerosi parametri che interessano la pedogenesi, la composizione del suolo (pH, frazione organica, capacità di scambio cationico ed anionico di un suolo), la presenza di flussi di acqua, i fenomeni naturali (eruzioni, eventi sismici, frane) e, non ultima, l'attività antropica (coltivazione, spostamenti di terra). Non è semplice strutturare un modello univoco che possa schematizzare i processi di diagenesi tra tessuto osseo e ambiente di sepoltura. Lo scambio ionico può avvenire nei due versi di migrazione (tessuto osseo ↔ suolo), indipendentemente dal verso del gradiente di concentrazione, e non sembra essere correlabile con il grado di fossilizzazione del tessuto osseo. Questa serie di problematiche può comportare limitazioni nella costruzione di ipotesi di correlazione tra contaminazione ambientale (naturale e/o di origine antropica) ed esposizione a sostanze nocive attraverso l'alimentazione.

4. Materiali e metodi

4.1 Campionamento

In questo studio sono stati presi in considerazione complessivamente 170 campioni di resti umani ed animale, prelevati in tre diverse aree geografiche e corrispondenti a due periodi temporali molto distanti tra loro. Sono state condotte complessivamente circa 1600 determinazioni. Per ciascun campione umano ed animale sono stati determinati i livelli di concentrazione di As, Be, Cd, Cu, Pb, Sb, Sn, V, Zn. Allo scopo di valutare l'eventuale esistenza di fenomeni diagenetici, sono stati poi analizzati, ove disponibili, i residui di suolo rimossi dai tessuti ossei (circa 20). La determinazione del fosforo nelle ossa ha interessato circa 30 campioni.

Nell'ambito delle attività di ricerca sono stati presi in considerazione campioni umani provenienti da tre siti archeologici, ripartiti tra il centro Italia e Sardegna, e cioè:

- la Necropoli di Alfedena (Aq) (Fig.9 e Fig.10)
- la Necropoli Domus de Janas di Iloi-Ispiluncas (Salto di Lochele e Sedilo, Or) (Fig.16 e Fig.17)
- la Grotta dei Colombi (Cala Fighera e Capo Sant'Elia, Ca), (Fig. 13 e 14)

I campioni animali preistorici oggetto di analisi provengono dall'area del Bacino aquilano Località Pagliare di Sassa e Madonna della Strada nonché, Scoppito⁴⁰ e risalgono al tardo-antico e medio pleistocene (2.58 Ma -11700 a).

Sono stati oggetto d'indagine gli elementi: antimonio, piombo, cadmio e arsenico (come contaminanti di interesse sanitario); rame, stagno e zinco (come contaminanti d'origine metallurgica e ambientale); berillio e vanadio (come riferimenti per la valutazione della contaminazione del fondo naturale). Per alcuni campioni è stato inoltre determinato il contenuto in fosforo totale, al fine di studiarne il suo possibile utilizzo come parametro descrittivo dello stato di conservazione minerale dell'osso, e quindi come parametro correttivo di normalizzazione dell'intero contenuto in metalli.

Fossili e resti ossei sono irripetibili tracce e memorie del passato. Il campionamento e l'analisi distruttiva limitano il numero delle determinazioni eseguibili su stesso reperto. In considerazione di questo e dell'importanza storica e culturale del reperto, per ciascun campione è stata prelevata un'unica aliquota.

Figura 9 Aree di prelievo campioni animali ed umani nell'aquilano

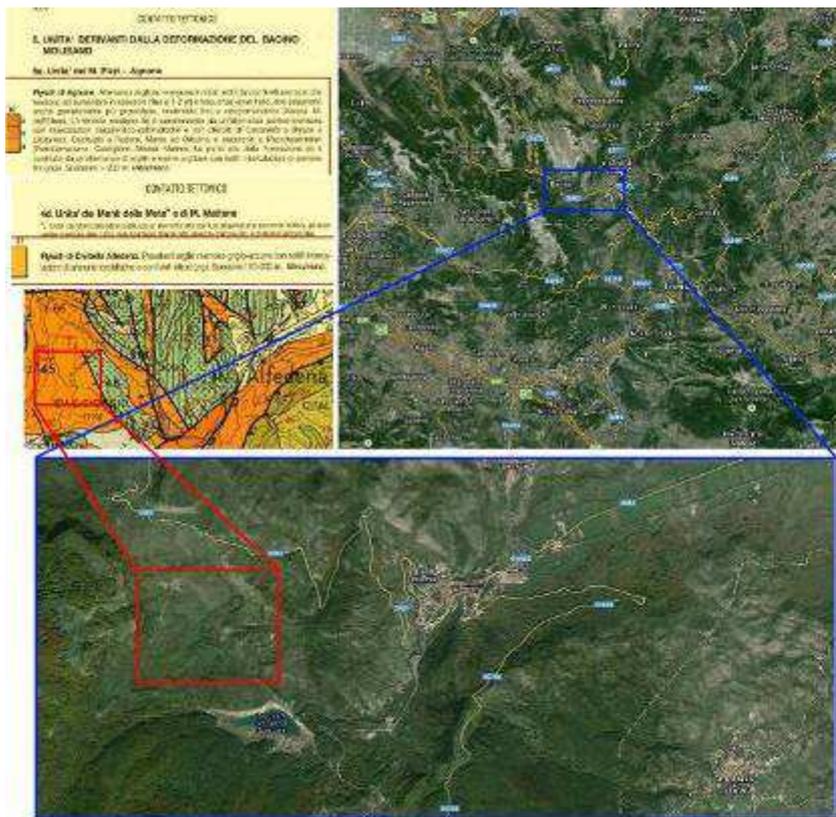


4.1.1 Reperti Umani

4.1.1.1 Necropoli di Alfedena

I reperti umani analizzati provengono dalla Necropoli Sannita di Alfedena (Aq) (latitudine 41.7342376; longitudine 14.0325334) risalente al 2600-2400 B.P. (L. Mariani, 1901)⁴¹.

Figura 10 Carta geologica del sito archeologico della Necropoli di Alfedena (In alto a dx): localizzazione della necropoli (In basso): Localizzazione del sito archeologico di Alfedena (elab. Immagini Google Maps)



I campioni provengono da una collezione di reperti non inventariati, forniti dal Dip. Biologia Animale e dell'Uomo dell'Università di Roma "La Sapienza" (Prof. Alfredo Coppa). Appartengono ad individui provenienti da un ristretto ambito territoriale, nel medesimo periodo storico ed in medesime condizione di sepoltura singola (Fig. 11) in cassa di pietra⁴². La campionatura è costituita da un totale di 153 reperti ossei⁴³ di cui 68

sono da soggetti maschiliⁱ (49.3%) e 40 sono femminili (29.0%). Per i restanti 30 campioni (21,7%) non è stato possibile stabilire il sesso. L'età mediaⁱⁱ degli elementi della necropoli è 36 anni (mediana 40, 95° percentile 59 anni). Le età riscontrate sono comprese tra 0 e 64 anni (Coppa et al. 1998)⁴⁴. La distribuzione di età nei due sessi è confrontabile (Tabella 1).

Tabella 1 Reperti Necropoli Sannita Alfedene

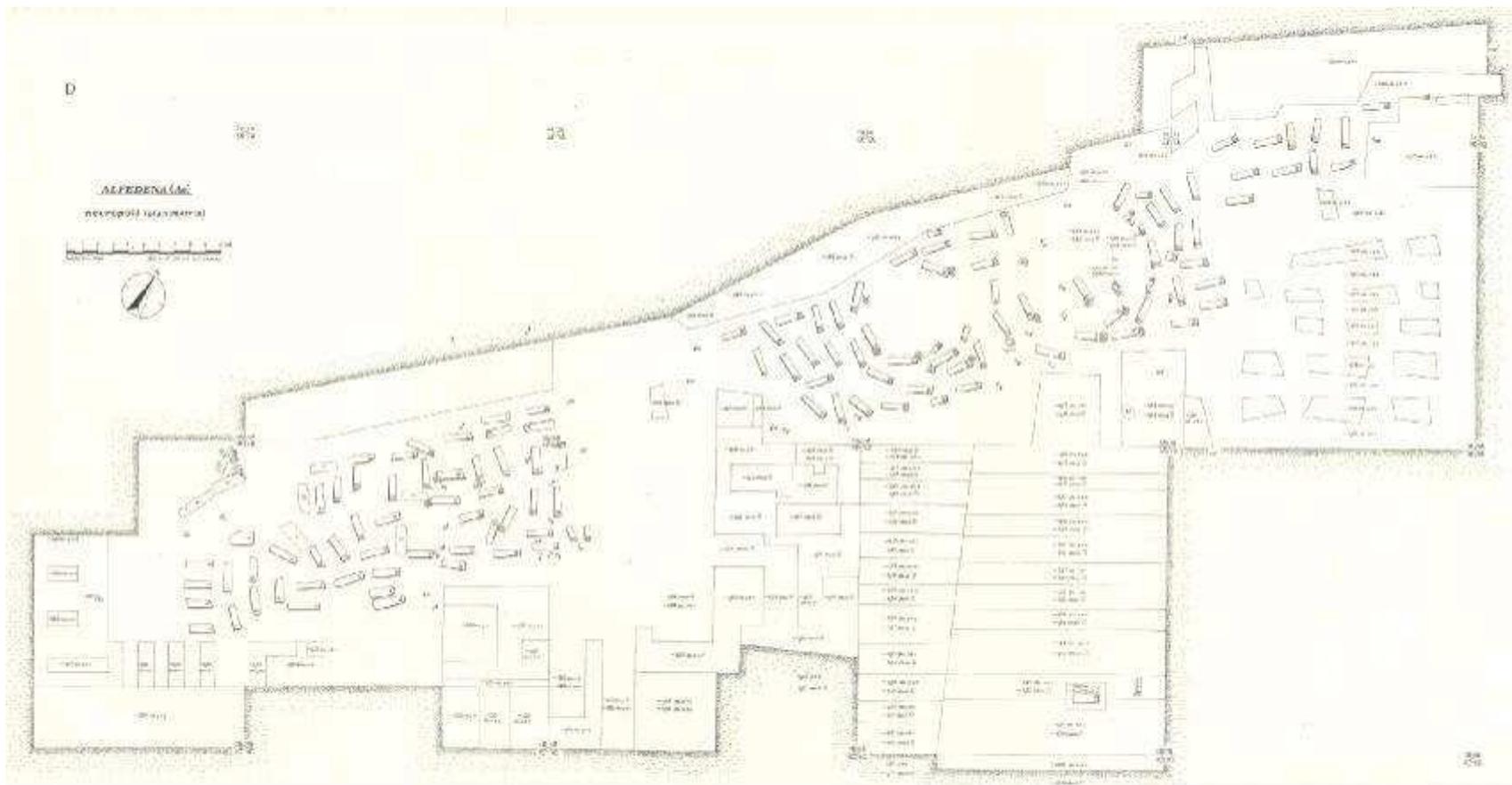
Totale	153	
Uomini	68	49.3%
Donne	40	29.0%
Sesso n.d	30	21.7%
Campioni Suolo	15	10.0%
Campioni Ossa	138	90.0%
Età Min	0	
Età Max	64	
Età Media	36	
Età Mediana	40	
Età P95	59	
Età P5	0	
0-18 Gruppo 1	25	18%
18-40 Gruppo 2	53	38%
>40 Gruppo 3	60	43%

Al fine di poter stimare l'eventuale relazione esistente tra il bioaccumulo di taluni elementi (cadmio e piombo su tutti) ed il genere (maschile o femminile) e l'età degli individui, i reperti sono stati raggruppati nei due generi sessuali ed in tre gruppi di età: minore di 18 anni (Gruppo 1), tra 18 e 40 (Gruppo 2) e di 40 anni (Gruppo 3). Si può notare come questo valore sia significativamente superiore rispetto l'età media ascrivibile a necropoli analoghe in termini di collocazione geografica e temporale^{45,46}. Gli individui di età inferiore a 18 anni sono 25 (circa il 18%), quelli di età compresa tra 18 e 40 anni sono 53 (38%) e quelli di età maggiori di 40 anni sono 60 (43%).

Dove possibile, allo scopo di valutare eventuali fenomeni diagenetici, è stato isolato il suolo residuo eventualmente presente sul tessuto osseo.

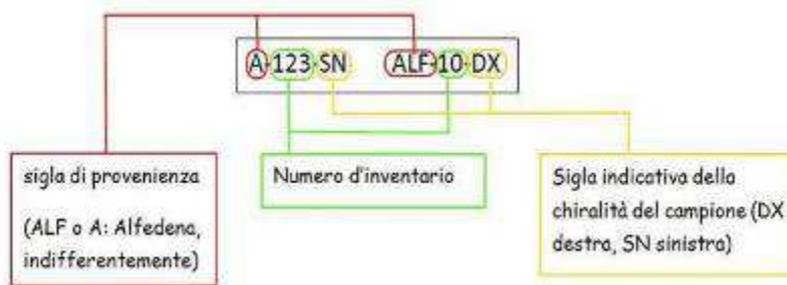
ⁱ misurazioni morfometriche dell'osso pubico e del cranio
ⁱⁱ misurazioni osteometriche e dentali

Figura 11 Mappa delle sepolture della necropoli di Alfedena (L.Bondioli et al., 1986)⁴⁷



Per ciascun reperto è stata selezionata una sezione costituita dal segmento mediano del femore, la porzione di scheletro che lungo l'asse di simmetria principale presenta minore anisotropia. Le sezioni femorali di Alfedena sono state codificate come descritto nella figura 12.

Figura 12 Diagramma Codifica campioni della Necropoli di Alfedena



I campioni sono stati successivamente codificati attribuendo a ciascun reperto un codice univoco riportante il numero progressivo, il sesso, l'età e la tipologia (Esempio Codici con descrizioni:

4M36O: *sezione di femore maschile, età presunta 36 anni. Età del ferro (600-400 a.C.)*

4.1.1.2 Grotta dei Colombi presso Cala Fighera (Capo Sant'Elia, Cagliari)

La grotta dei Colombi si apre nei pressi di Cagliari, all'estrema propaggine di Capo Sant'Elia presso Cala Fighera (Fig.13 e Fig.14)⁴⁸. I resti rinvenuti constano di 3 elementi umani (due ossa lunghe ed una falange) e diversi reperti ossei animali (ovi-caprini e avifauna). La mappa di seguito riportata indica la localizzazione geografica dell'area.

Figura 13 Carta geologica del sito archeologico della propaggine di Capo Sant'Elia presso Cala Fighera (elab. Immagini Google Maps)

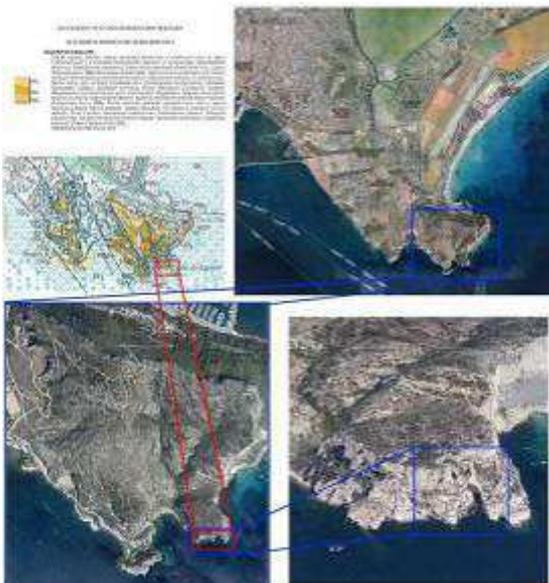
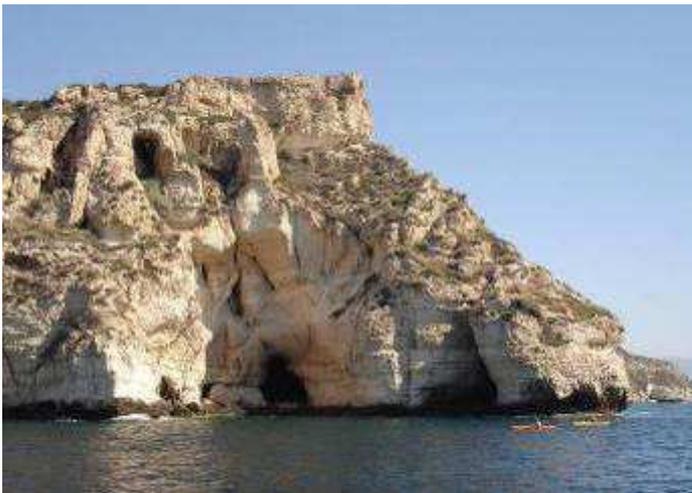
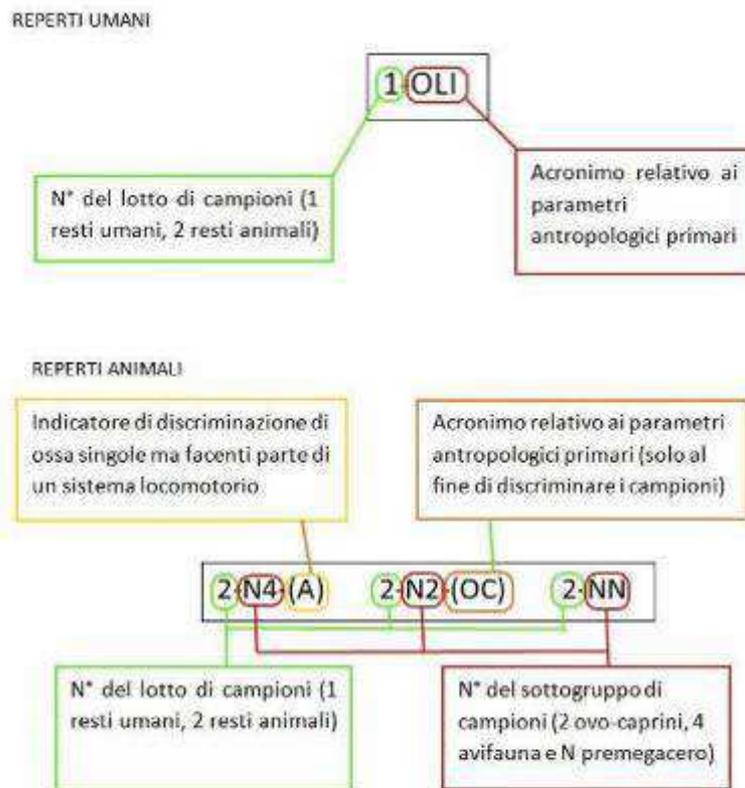


Figura 14 Dettaglio della Grotta dei Colombi (Immagini Google Maps, Google Earth)



I campioni sono pervenuti in laboratorio senza codici originari; a causa della disomogeneità (biologica e anatomica), non è stato possibile applicare lo stesso schema di identificazione (Tomba, sesso, età) utilizzato per i resti provenienti dalla Necropoli di Alfedena (Fig.15).

Figura 15 Codifica campioni della Grotta dei colombi



Codici attribuiti ai campioni e descrizioni:

1OLS: resti umani; osso lungo superiore

1OLI: resti umani; osso lungo inferiore

1OC: resti umani; osso corto

2N5: resti ovo-caprini; falange

2N4(A): resti avifauna; osso lungo (ulna)

2N4(B): resti avifauna; osso lungo (radio)

2N2(D): resti ovo-caprini; dente

2N2(OC): resti ovo-caprini; falange

2N2(OP): resti ovo-caprini; osso piatto(vertebra)

2NN: resti cervide; osso corto (falange)

4.1.1.3 Necropoli di Iloi-Ispiluncas presso Salto di Lochele (Sedilo, provincia di Oristano)

La regione denominata Salto di Lochele si trova nella parte centrale dell'isola, in una zona collinare che domina il tratto del fiume Tirso, in prossimità della sua confluenza con il Taloro (Fig.16). L'indagine stratigrafica nella necropoli di Lochele è stata condotta nel corso di due campagne di scavo negli anni 1985 e 1986. Il sito, individuato in affioramenti trachitici in località Sa Serra (m. 308 s.l.m.), ha restituito sette ipogei di planimetria bicellulare o a T. I depositi archeologici, spesso sconvolti dai ripetuti utilizzi, dagli scavi clandestini e dagli usi recenti come ricovero di animali, segnano una frequentazione dei monumenti funerari nel Neolitico recente, nelle età del Rame, del Bronzo antico e medio e nell'Alto Medioevo⁴⁹.

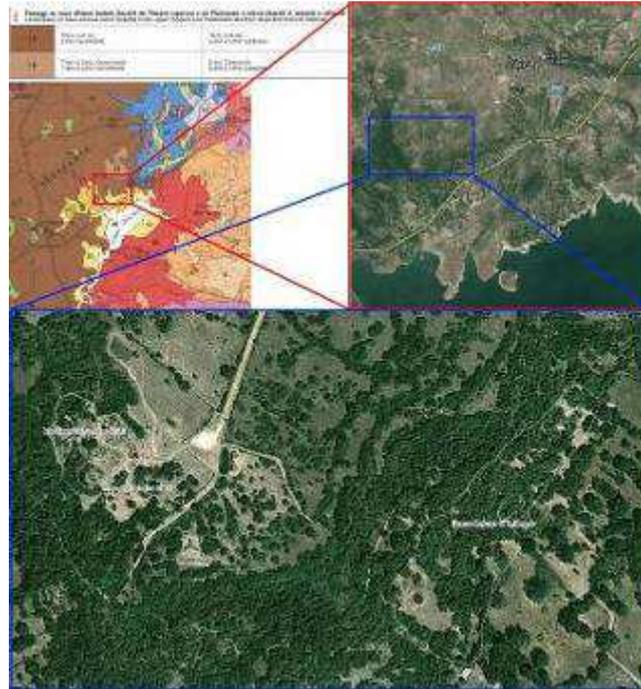
Figura 16 Mappa geografica Sardegna e localizzazione del Salto di Lochele



Lo scavo stratigrafico, condotto nella zona antistante alle tombe e all'interno di esse, ha interessato depositi parzialmente rimaneggiati, ma ha comunque permesso di evidenziare una lunga sequenza di frequentazioni a partire dal neolitico recente sino al riutilizzo in età altomedievale. Rari e poco caratterizzati appaiono i materiali attribuibili alla cultura di

Ozieri (fine IV – prima metà del III millennio a.C.), mentre è ben attestata la presenza dei reperti riferibili alla cultura eneolitica di Filigosa, documentata dal ritrovamento di frammenti di tazze e ciotole carenate, talvolta provviste di bugne, raramente decorate con sottili incisioni in motivi triangolari e tortuosi. Sempre nell'età del rame (2500-1800 a.C.) sono collocabili i frammenti ceramici campaniformi rinvenuti. Si tratta di pochi elementi decorati con la tecnica dell'incisione semplice, in un solo caso mediante l'uso del pettine dentato, che descrive motivi a clessidra, bande e tratteggi su ciotole emisferiche con piccolo orlo a tesa e piedi rettangolari ornati, che ricordano quelli osservabili su materiali del sud dell'Isola e dell'Iglesiente (Grotta della Volpe - Iglesias, Locci Santus - S. Giovanni Suergiu). Ben documentata è la presenza della cultura di Bonnanaro, caratteristica del Bronzo Antico, testimoniata dai numerosi tegami, scodelle, ciotoloni decorati da brevi costolature verticali. L'industria litica è rappresentata da alcune punte di freccia peduncolate in ossidiana ad accurata lavorazione bifacciale, da numerose lame e schegge sempre in ossidiana, da rari elementi in selce e da una particolare industria scheggioida, che utilizza come supporti ciottoli e schegge di una roccia silicea locale. Le ricognizioni, sinora effettuate intorno alla zona degli ipogei, non hanno condotto all'individuazione dell'area o delle aree abitative ricollegabili all'utilizzo in tempi preistorici della necropoli, mentre hanno permesso la localizzazione dell'insediamento altomedievale, ubicato a monte dell'area funeraria. La necropoli di Iloi-Ispiluncas (Fig.17) sorge presso Sedilo, nella parte meridionale dell'altopiano basaltico di Campeda-Abbasanta prossima al lago Omodeo, in una delle poche zone d'origine vulcanica dell'Isola. L'intero altopiano, infatti, consiste in un esteso basamento d'origine effusiva in un'epoca compresa tra il Pliocene ed il Pleistocene.

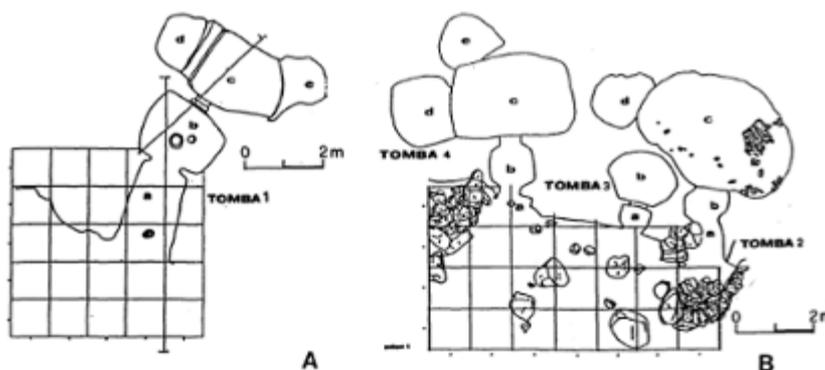
Figura 17 Carta geologica della zona della necropoli di Iloi-Ispiluncas (In alto a dx): localizzazione del sito archeologico di Iloi-Ispiluncas (In basso): composizione del sito archeologico (elab. Immagini Google Maps)



L'analisi antropologica dei resti umani ha evidenziato l'utilizzo della necropoli come ossario (gli scheletri ritrovati, incompleti e lesionati, hanno fatto supporre la loro presenza nella necropoli non dovuta a primo seppellimento) di piccoli clan locali, di religione non cristiana e godenti in vita di buona salute^{50,51}.

I campioni di Iloi-Ispiluncas appartengono tutti a *Homo sapiens* e provengono da una di necropoli piuttosto estesa (sono stati scoperti circa 30 ipogei), in parte internamente lesionata e il cui utilizzo si è ripetuto nel tempo: sono stati infatti rinvenuti reperti risalenti ad un periodo compreso dal neolitico all'alto medioevo (Fig.18).

Figura 18 Complesso necropoli di Lochele



Trattandosi dunque di campioni (per natura e reologia) simili, i nuovi codici hanno implementato le informazioni dei precedenti inserendo l'unità stratigrafica (relativa alla

datazione) e la località di provenienza. Una codifica meno complessa è assegnata agli unici due campioni di suolo disponibili (Fig.19).

Figura 19 Codifica campioni della necropoli di Sedilo Lochele



Codici attribuiti ai campioni e descrizioni:

Codici con descrizioni:

SL5S5NH42 : resti umani; frammenti ossei. (Sedilo-Lochere, tomba n.5, strato 5, n.inv.42)

SL5S5N462: resti umani; frammenti ossei in terra.

SL5S5N443: resti umani; frammenti ossei in terra.

SL5S1Ncella: resti umani; frammenti ossei. Bronzo medio.

SL2S23N1161: resti umani; grossi frammenti ossei. Bronzo medio- Alto medioevo.

SL2S23N1159: resti umani; moncone osseo unico. La terra è presente compatta nella cavità midollare dell'osso lungo; c'è presenza di piccole radici. Bronzo medio- Alto medioevo.

L3S1N773: resti umani; frammenti ossei in terra. Bronzo medio.

4.1.2 Reperti Animali

I campioni sono stati ricavati da resti di mammiferi provenienti da siti fossiliferi pleistocenici dell'area del Bacino aquilano (MR. Palombo et al., 2010)⁵², Pagliare di Sassa, Madonna della Strada e Scoppito, datati rispettivamente al tardo Pleistocene inferiore (circa 1,4 Ma) e al Pleistocene medio inferiore (circa 0,7 Ma) e risalenti al tardo-antico e medio pleistocene (2.58 Ma -11700 a). L'utilizzo di questi reperti è stato autorizzato dalla Soprintendenza per i beni archeologici dell'Abruzzo.

4.1.2.1 *Madonna della Strada (Scoppito -l'Aquila)*

Il sito di Madonna della Strada (Scoppito, l'Aquila) è noto per il ritrovamento di fossili di vertebrati del quaternario sin dagli anni 50, quando uno scheletro - quasi completo di *Mammuthus meridionalis* (esposto nel castello dell'Aquila), in uno strato sabbioso alla base di una successione di sedimenti fluvio-lacustri rinvenuti in una cava di argilla (Fornaci Santarelli) - fu ritrovato assieme a frammenti di rinoceronte (*Stephanorhinus aff. S.hundsheimensis*), ippopotamo (*Hippopotamus antiquus*) e cervo di grande taglia (*Praemegaceros obscurus*). Le analisi dei pollini, condotte sulla sequenza argillo-lignitica ricoprente i sedimenti sabbiosi fossiliferi, documentarono una fase forestale interglaciale, con considerevole presenza di specie attualmente estinte nella penisola italiana (*Tsuga*, *Carya*, *Pterocarya*, e *Zelkova*) e l'inizio dell'espansione di conifere progressivamente rimpiazzate da una miscela di foreste decidue, seguite da un incremento di vegetazione mediterranea. L'abbondanza di *Tsuga* fa pensare che il deposito sia precedente all'evento Jaramillo (1.07 Ma). La scarsità di *Picea* e *Cedrus* e l'assenza di liquidambar suggeriscono come questo record sia più recente del MIS 40 (circa 1.3 Ma). I campioni utilizzati per questo studio provengono da una collezione di frammenti ossei, non inventariati del Museo di Paleontologia dell'Università "Sapienza" di Roma, risalenti agli scavi condotti dalla Prof.ssa A. Maccagno.

4.1.2.2 *Pagliara di Sassa (l'Aquila)*

La sequenza stratigrafica di Pagliara di Sassa è costituita da depositi fluviali depositi in epoca successiva a quelli della successione di Madonna della Strada⁵³, come confermato da studi paleomagnetici, che indicano come i livelli fossiliferi di Pagliara di Sassa si siano depositi in una fase di polarità normale successiva all'inversione paleomagnetica *Matuyama-Bruhnes*. I resti di grandi mammiferi, fino ad ora identificati, includono due specie di elefanti (*Mammuthus sp.*, *Palaeoloxodon sp.*), un rinoceronte (*Stephanorhinus hundsheimensis*), un ippopotamo di grande taglia (*Hippopotamus cf. Hippopotamus antiquus*), un suide (*Sus scrofa*) e due cervi giganti (*Megaloceros savini* e *Praemegaceros verticornis*). I reperti sono attualmente conservati presso la sede della Soprintendenza a Chieti.

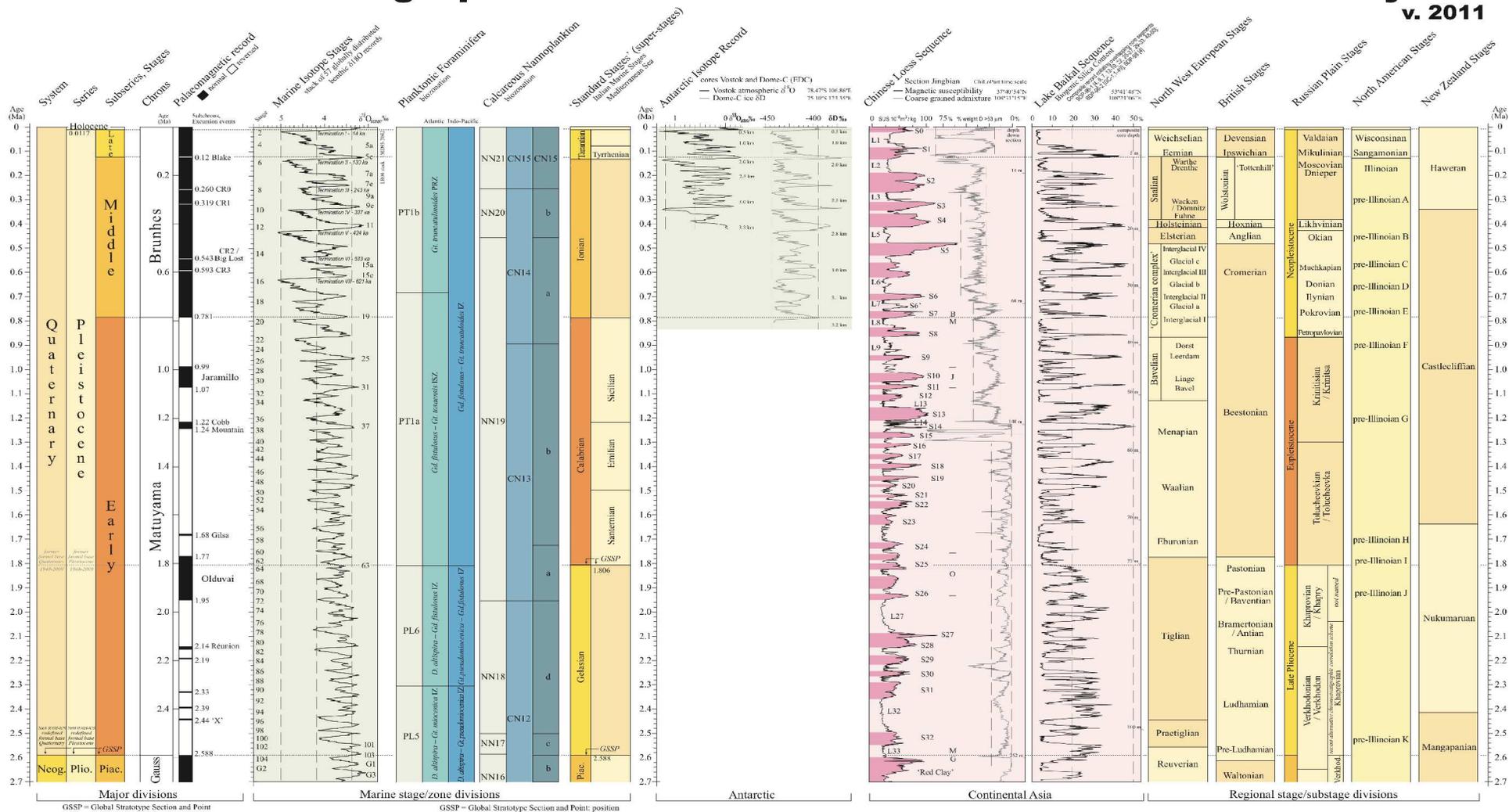
I resti coproliti di un grande carnivoro (*Crocota*) e di un calcagno di *Lepus sp.* sono stati rinvenuti nel medesimo sito. I resti di microteriofauna recentemente ritrovati consentono di identificare due roditori, (*Mimomys savini* e *Microtus ex gr. M. hintoni* - *M. gregaloides*) e un insettivoro (*Crocidura sp.*).

La presenza di *Mimomys savini* assieme al *Microtus ex gr. M. hintoni* - *M. gregaloides* indica come questa fauna sia più antica di quella di Isernia La Pineta, datata a circa 0,6 Ma (Coltorti et al., 2005). La presenza a Pagliare di Sassa di industria litica e ossa scheggiate testimoniano il popolamento umano dei bacini intramontani della catena appenninica agli inizi del Medio Pleistocene.

La suddivisione formale del periodo quaternario è del IUGS International Commission on Stratigraphy's (ICS) Subcommittee on Quaternary Stratigraphy (SQS), in partnership with the International Union for Quaternary Research's (INQUA) Commission on Stratigraphy and Chronology (SACCOM). Recentemente l'IUGS ha pubblicato una tabella (Fig. 20) raffigurante la correlazione cronostratigrafica degli ultimi 2.7 milioni di anni⁵⁴.

Figura 20 Correlazione cronostratigrafica degli ultimi 2.7 milioni di anni

Global chronostratigraphical correlation table for the last 2.7 million years v. 2011



Le analisi su tali reperti sono state autorizzate dalla Soprintendenza per i beni archeologici dell'Abruzzo e Chieti. Sono stati selezionati campioni di mammiferi che, per caratteristiche genetiche, sono paragonabili con la fauna caratteristica attuale dell'habitat naturale di questa area geografica.

Tutti i resti animali esaminati appartengono ad erbivori. Tale selezione consente di semplificare la valutazione delle ipotesi relative all'influenza dell'alimentazione e di effettuare un confronto con specie attuali appartenenti tassonomicamente affini ed appartenenti allo stesso gruppo trofico. È evidente come in questa valutazione sia necessario tenere in considerazione gli inevitabili fattori di incertezza associati alle variazioni ambientali e di struttura delle paleo comunità, legate sia a variazioni climatiche sia all'attività vulcanica ed alle conseguenti presumibili immissioni naturali nell'ambiente di una serie di elementi come As, Cd, Pb, Cu, V, Zn, Sn, V. Be. Nella scala dei tempi geologici, il Pleistocene (compreso tra 2,58 milioni di anni fa (Ma) e 11.700 anni fa) è la prima delle tre epoche in cui è suddiviso il periodo Quaternario (tarda era Cenozoica). Il Pleistocene si chiude con la fase di deglaciazione, corrispondente alla fine dell'ultimo glaciale, ed è seguito dall'Olocene. Per l'epoca nella quale viviamo è stato recentemente proposto il nome di Antropocene che prenderebbe l'avvio con i profondi cambiamenti legati all'avvio della "rivoluzione industriale". In Europa, il tardo Pleistocene inferiore e il Pleistocene medio inferiore (all'incirca tra 1.5 e 0.2 Ma) corrispondono al Paleolitico inferiore (*Homo antecessor* e *Homo heidelbergensis*), mentre il tardo Pleistocene medio e il Pleistocene superiore al Paleolitico medio (*Homo neanderthalensis*) e al Paleolitico superiore (*Homo sapiens*).

4.2 Analisi

Le determinazioni della presenza degli elementi di interesse è stata condotta con tre diverse tecniche analitiche:

- a) analisi multi-elementare, attraverso la spettrometria di massa al plasma accoppiato induttivamente (Q-ICP-MS);
- b) determinazione, attraverso spettrometria di massa ablazione laser-plasma, accoppiato induttivamente (LA-ICP-MS), dei gradienti radiali di concentrazione nelle sezioni di osso (femore umano);
- c) determinazione attraverso la spettrofotometria UV del fosforo totale.

Le elaborazioni statistiche e grafiche sono state eseguite con il Software PAST-PAleontological STatistics Version 2.17-, disponibile sul sito <http://folk.uio.no/ohammer/past>⁵⁵

4.2.1 Fase preanalitica: prelievo del campione e mineralizzazione

La particolare geometria delle ossa (Fig. 21) e le peculiarità di questa matrice complessa, in cui gli analiti sono non omogeneamente distribuiti nella struttura (anisotropia), rendono particolarmente laboriosa la selezione di un campione rappresentativo di un reperto. I metodi di analisi utilizzati sono stati sviluppati e validati in conformità alla Norma UNI EN CEI ISO/IEC 17025:2005 “Requisiti generali per la competenza dei Laboratori di Prova e Taratura” presso il Laboratorio Nazionale di Riferimento per i Metalli del Dipartimento di Sanità Pubblica Veterinaria e Sicurezza Alimentare dell’Istituto Superiore di Sanità. La ricerca ha preso in considerazione, dove possibile, reperti di ossa lunghe (femori), che per loro fisionomia possiedono una simmetria atta a facilitare la valutazione della presenza di contaminanti, attraverso il supporto di modelli geometrici. Per i campioni di Alfedena sono state messe a disposizione delle rondelle ottenute sezionando i reperti originali (femori).

Figura 21 Sezioni di ossa lunghe umane



Il campioni sono stati siglati (Fig. 22 e 23) in modo da renderli rintracciabili nel corso dell’analisi (codice reperto, sesso, età, tipologia osso/ suolo o misto); molto spesso i campioni presi in considerazione erano incrostati della terra proveniente dallo scavo. Il suolo grossolano aderente è stato allontanato e conservato con l’ausilio di materiale a basso rilascio di metalli ed il tessuto osseo è stato lavato con acqua deionizzata. Per ciascun reperto è stata isolata una sola aliquota immediatamente sottostante alla superficie esposta dell’osso (circa 100-500 mg prelevati dopo aver rimosso circa 1 mm di tessuto superficiale), in quanto il carattere distruttivo dell’analisi comporterebbe una perdita

eccessiva e irreversibile di un bene culturale. Il prelievo relativo ai campioni composti da frammenti ossei si è limitato alla pesata diretta di piccoli frammenti (tra i 3 e gli 8 mm circa) precedentemente lavati con poche gocce di acqua distillata e sottoposti ad asciugatura.

Figura 22 Identificazione e registrazione del campione



Procedimento simile è stato attuato per i frammenti ossei dispersi nel suolo, dove necessario. Per i campioni composti da sezioni di ossa lunghe si è proceduto, dapprima, alla separazione della frazione midollare – quando presente – e, poi, all’incisione del periostio a vario raggio per tutta la circonferenza del campione.

Figura 23 Sezione trasversale di resto osseo lungo



Tale modalità operativa comporta che i livelli di concentrazione siano riferiti alla concentrazione media del tessuto, non tenendo conto perciò delle disomogeneità e quindi degli eventuali gradienti. A differenza dei campioni di ossa intere, per le sezioni ossee è sempre stato possibile differenziare visivamente il periostio dal midollo, essendo il primo di spessore notevole e maggiormente compatto rispetto ai campioni interi. Il campione di saggio è stato posto in stufa a 90°C per 24 ore e finemente tritato con l’ausilio di mortaio (Fig.24) in ceramica inerte.

Figura 24 Preparazione del campione



L'aliquota di peso compreso tra 200 e 600 mg viene è stata pesata e sottoposta a mineralizzazione acida assistita da microonde (reagenti 3 ml di HNO₃ 65% up e 1 ml di H₂O₂ 30% up), utilizzando la programmata di temperatura descritta in tabella 2:

Tabella 2 Rampa di temperatura per la mineralizzazione dei campioni

Step	Tempo (min-sec)	Temperatura °C	Potenza (Watt)
1	3'00''	85	1000
2	2'30''	145	1000
3	5'00''	145	1000
4	2'30''	200	1000
5	14'0''	200	1000

Il campione digerito è stato recuperato con circa 25 ml di H₂O deionizzata.

I campioni mineralizzati sono stati successivamente diluiti e addizionati (Tab.3) di uno standard interno (Rh 2 mg l⁻¹).

Tabella 3 Diluizioni dei campioni mineralizzati

Concentrazione attesa	ml mineralizzato	µl S.I. 100 µg l ⁻¹	µl HNO ₃	ml H ₂ O	Vf ml
L 0-0,1 mg/kg	Almeno 4,0	200	200	q.b.	10
0,1-0,5 mg/kg	Almeno 1,0	200	200	q.b.	10
a 0,5-2,5 mg/kg	Almeno 0,4	200	200	q.b.	10

La determinazione è stata eseguita attraverso lettura delle soluzioni mineralizzate, diluite e addizionate con lo standard interno su di un retta costruita su 5 punti a concentrazione crescente degli elementi considerati. In sede di validazione (ISO/IEC Guide 99. International Vocabulary of Metrology, 1999)⁵⁶ si è verificato che l'approssimazione dell'utilizzo di una retta esterna non in matrice (retta in soluzioni acide) rappresenta un buon compromesso tra accuratezza (verificata attraverso la stima dell'esattezza, utilizzando materiali certificati di riferimento) e rapidità di esecuzione. Le determinazioni degli elementi per mezzo di LA-ICP-MS sono state eseguite presso lo Swiss Federal Institute of

Technologies of Zurich (ETH Zurich Department of Chemistry and Applied Biosciences Laboratory of Inorganic Chemistry, referente Prof. Detlef Günther).

4.2.2 Spettrometria di massa quadrupolare Q-ICP-MS

Il plasma accoppiato induttivamente con rivelatore di massa (Quadrupole Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry, Q-ICP-MS) è una delle metodologie analitiche multi elementari più potenti e versatili. Consente la determinazione di elementi a bassissima concentrazione in matrici diverse, coniugando un'ottima sorgente di ioni (come l'ICP) con uno spettrometro di massa ad elevata sensibilità e selettività. Dal 1983, anno della sua commercializzazione, l'ICP-MS è diventata la tecnica di elezione per le analisi multi elementari di ultra tracce in matrici ambientali e biologiche, nonché in settori come l'elettronica ed il nucleare. L'alto potere di rivelabilità e la capacità analitica multi elementare sono le maggiori ragioni del successo di questa tecnica. Nelle strumentazioni attuali, possiamo distinguere una zona detta sorgente (dove vengono prodotti gli ioni), un'interfaccia ed un analizzatore di massa, che può essere un quadrupolo, o un settore magnetico. La sorgente di ioni è rappresentata dalla torcia ICP, formata da tre tubi concentrici di quarzo nei quali è fatto fluire un gas inerte (Ar, He, N₂) e da una spirale di induzione di rame, esterna, che avvolge i tre tubi. Alla spirale è collegato un generatore di radiofrequenze (generalmente compresa tra i 20 e i 60 MHz) che ha lo scopo di generare all'interno della torcia un campo magnetico oscillante, le cui linee di forza sono parallele all'asse della torcia stessa. Sotto l'azione del campo elettromagnetico, gli elettroni sono notevolmente accelerati. Le collisioni conseguenti con gli atomi neutri del gas fanno aumentare notevolmente la presenza di elettroni, che sotto l'azione del campo magnetico sono costretti a percorrere traiettorie circolari chiuse e producono un immediato aumento della temperatura. L'interfaccia è costituita da due coni (generalmente di Ni o di Pt-Rh) che hanno un orifizio di diametro di 0,8 mm e mettono in comunicazione una zona a pressione atmosferica (la sorgente) con una zona a vuoto spinto (all'interno dello spettrometro generalmente la pressione varia tra 10⁻⁵ e 10⁻⁸ torr). La particolare conformazione dei due coni e l'utilizzo di appropriate lenti ioniche dietro l'interfaccia permettono un'ottimale trasmissione degli ioni ed una loro focalizzazione. Nell'analizzatore gli ioni vengono separati dal campo magnetico presente in base al loro rapporto m/q. In funzione della forza di F Lorenz abbiamo, infatti, $F = q v H$, dove q è la carica, v la velocità, H il campo magnetico. Nell'analizzatore a quadrupolo, la separazione degli ioni si ottiene variando opportunamente il voltaggio applicato alle barre (poli). Nel settore magnetico la separazione delle masse avviene in base al principio per cui nella

traiettoria circolare gli ioni hanno raggi diversi a seconda della forza di Lorenz cui sono soggetti. Una volta separati, gli ioni sono convogliati al rivelatore che produrrà segnali elettrici proporzionali al flusso ionico. Il campione da analizzare per poter essere introdotto nella sorgente di eccitazione deve essere in forma liquida o gassosa. I campioni allo stato liquido devono prima essere nebulizzati per ottenere un aerosol. La miscelazione tra il liquido (campione) ed il gas (di trasporto) può essere effettuata con nebulizzatori pneumatici, che si distinguono in nebulizzatori a flusso concentrico ed a flusso incrociato. Il loro funzionamento richiede un flusso gas di trasporto di circa 1 l/min con un consumo di campione intorno a 1-2 ml/min. A tali velocità del gas, l'effetto vortice che si crea sulla punta è in grado di assicurare la formazione dell'aerosol. I nebulizzatori concentrici offrono una stabilità dimensionale maggiore (con particelle di circa 100 μm) ed un'efficienza superiore rispetto a quelli a flusso incrociato; ma, avendo orifizi estremamente ridotti, tendono ad occludersi soprattutto quando vengono aspirate soluzioni molto saline. Il plasma della torcia non tollera la presenza di particelle nebulizzate con dimensioni superiori ai 10 μm . Per tale motivo il nebulizzatore è provvisto di una camera di condensazione atta a separare le particelle più leggere, che sono inviate in torcia, da quelle più pesanti, che sono drenate via. In questo modo si calcola che solo il 5% del campione (soltanto le particelle di circa 10 μm) arriva in torcia, con l'inevitabile ripercussione sui limiti di rivelabilità. Recentemente sono stati sviluppati sistemi pneumatici (nebulizzatore micro-concentrico e ad iniezione diretta) che non richiedono l'utilizzo di camere di espansione-condensazione, poiché le particelle formate durante la nebulizzazione sono inferiori ai 10 μm . In questo caso l'efficienza di nebulizzazione è circa il 100% ed il consumo di campione è dell'ordine dei microlitri. Essi sono particolarmente adatta nel caso procedure di speciazione online con micro-colonne. I nebulizzatori ad ultrasuoni rappresentano una valida alternativa a quelli pneumatici. Il campione liquido è inviato ad un trasduttore ultrasonico che riesce a formare un nebulizzato assai fine, con particelle inferiori a 10 μm . L'efficienza in questo caso si aggira intorno al 75%; quest'alta efficienza, però, creerebbe un raffreddamento della torcia a causa della notevole quantità di campione per unità di tempo che entra nella zona analitica. Al fine di evitare questo problema, che porterebbe a perdita di sensibilità, l'aerosol passa attraverso un sistema di desolvatazione (riscaldamento e raffreddamento), che ha il compito di togliere il solvente e concentrare l'analita. In questo modo l'efficienza della torcia rimane inalterata e si ottengono limiti di rivelabilità migliori, anche di un ordine di grandezza, rispetto a quelli ottenibili con i nebulizzatori pneumatici. La tecnica ICP-MS

permette di analizzare anche campioni solidi, come ad esempio un blocco di metallo o di una lega. Il loro strato superficiale può, infatti, essere vaporizzato per mezzo di nebulizzatori speciali che utilizzano un raggio laser (laser ablation) o una scarica a bassa pressione (glow discharge). Il vapore atomico formato è opportunamente inviato nella sorgente ionica tramite un flusso di gas. Esistono attualmente in commercio strumenti affidabili che riescono a campionare porzioni solide con estrema precisione. Tali sistemi assicurano limiti di rivelabilità molto buoni, anche perché viene eliminata tutta la fase di dissoluzione del campione. È possibile vaporizzare micro quantità di campione, allo stato liquido o solido, utilizzando le fasi di evaporazione ed atomizzazione di un fornetto di grafite del tipo usualmente a corredo degli strumenti per l'assorbimento atomico. Questi evaporatori sono direttamente collegati al plasma. Attraverso idonei programmi termici è anche possibile controllare alcune interferenze, sia spettrali che non spettrali.

Per tutte le determinazioni in tecnica Q-ICP-MS è stato utilizzato un Perkin Elmer Elan DRC II PE SCIEX, Norwalk, USA) del Laboratorio Nazionale di Riferimento per i metalli pesanti del Dipartimento di Sanità Pubblica e Sicurezza Alimentare dell'Istituto Superiore di Sanità. Il campione è stato introdotto nello strumento attraverso una camera di nebulizzazione ciclonica. In funzione di note interferenze isobariche (vedi Fig. 25) gli isotopi presi in considerazione sono stati: As⁷⁵, Be⁹, Cd¹¹², Cd¹¹⁴, Pb²⁰⁸, Sb¹²¹, Sn¹¹⁸, V⁵¹ e Zn⁶⁶. Lo standard interno utilizzato è il Rh¹⁰³.

Figura 25 Esempi di Interferenze isobariche in ICP-MS (Rapporti Istisan 45/2003)⁵⁷

Analita	Interferente	Risoluzione necessaria
²⁴ Mg	¹² C ₂	1605
²⁸ Si	¹⁴ N ₂ , ¹² C ¹⁶ O	958, 1557
³¹ P	¹⁵ N ¹⁶ O ₂	1458
³² S	¹⁶ O ₂	1801
³⁹ K	³⁹ ArH	5690
⁴⁰ Ca	⁴⁰ Ar	192498
⁴⁴ Ca	¹² C ¹⁶ O ₂	1281
⁵¹ V	³⁵ Cl ¹⁶ O	2573
⁵² Cr	⁴⁰ Ar ¹² C, ³⁵ Cl ¹⁶ OH	2376, 1672
⁴⁶ Ti	³² S ¹⁶ O	2519
⁵⁵ Mn	⁴⁰ Ar ¹⁵ N	2248
⁵⁶ Fe	⁴⁰ Ar ¹⁶ O	2503
⁶⁵ Cu	⁴⁰ Ar ²³ Na	2792
⁶⁴ Zn	³² S ¹⁶ O ₂ , ³² S ₂	1952, 4261
⁷⁵ As	⁴⁰ Ar ³⁵ Cl	7775
⁸² Se	⁴⁰ Ar ⁴² Ar	9688
¹⁰³ Rh	⁸⁷ Sr ¹⁶ O	60503
¹⁰⁷ Pd	⁸⁸ Y ¹⁶ O	24373

Il campione è stato introdotto attraverso una camera di nebulizzazione ciclonica. I parametri strumentali impostati sono: Rf power 1050W; Readings/ Replicate 5/5; Nebuliser gas flow, 0.97 l/min; Number of Replicates 5; Lens voltage 7.3 V; Measurement mode Peak hopping; Detector Dual mode; Sample flow rate 1ml min⁻¹ Sweeps/ readings; 10 Dwell time of isotopes 100 ms. Il dato presentato allo strumento corretto per l'opportuno fattore di diluizione fornisce il risultato analitico.

4.2.3 Spettrometria di massa accoppiata ad ablazione laser (LA ICP MS)

La tecnica di spettrometria di massa accoppiata all'ablazione laser, come tecnica di campionamento diretto, è nota come Laser Ablation Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry (LA-ICP-MS); è una tecnica che consente la determinazione sia degli elementi in traccia che le analisi isotopiche con una minima preparazione del campione. Il campionamento diretto della laser ablation non determina danni sull'integrità del reperto. Questa proprietà fa classificare la tecnica nell'ambito delle analisi quasi non distruttiva, con evidenti vantaggi nell'ambito delle determinazioni condotte nei beni culturali - che rappresenta infatti uno degli ambiti di ricerca maggiormente coinvolti - soprattutto per la determinazione quantitativa di elementi, anche in termini di composizione isotopica. La tecnica LA-ICP-MS è utilizzata in un'ampia varietà di materiali e fornisce informazioni cruciali circa: valutazione di provenienza, cronologia e autenticità di diverse tipologie di reperto⁵⁸. Le interazioni laser-materia possono essere descritte usando due differenti modelli: vaporizzazione o ablazione. Un processo di vaporizzazione si ha generalmente a densità di potenza 10^6 W/cm^2 , che corrisponde tipicamente a impulsi laser di microsecondi o più lunghi. Le stime dei tempi di rilassamento del fotone sono dell'ordine di 0.1 ps: quindi l'energia ottica assorbita è rapidamente convertita in calore. La dissipazione di calore e la vaporizzazione sono rapide in confronto alla durata dell'impulso laser. A densità di potenza più elevate, 10^9 W/cm^2 , corrispondenti a impulsi di nanosecondo o più brevi, si ha un'esplosione. La temperatura di vaporizzazione della superficie è oltrepassata entro una frazione della durata dell'impulso laser. Prima che lo strato superficiale possa vaporizzare, il materiale sottostante raggiunge la sua temperatura di vaporizzazione, provocando l'esplosione della superficie. Il materiale vaporizzato ha la stessa composizione del solido (processo è in ablazione stechiometrica). L'ablazione laser è quindi stechiometrica quando la densità di potenza sul bersaglio supera i 10^9 W/cm^2 , valore comunemente raggiunto nelle misure in tecnica Laser Induced Breakdown Spectroscopy (LIBS). La tecnica Laser Ablation Spark (o Laser Spark Spettroscopia, LSS) è stata proposta per ottenere un trattamento meno invasivo sul campione e nel contempo uno spettro che sia leggibile. Sostanzialmente la LSS consiste in un diverso settaggio nella configurazione dell'apparato laser rispetto alla convenzionale LIBS, in modo che il fuoco del laser viene a trovarsi ad alcuni millimetri dal bersaglio, e così anche la scintilla prodotta. In questa maniera le particelle rimosse dal campione arricchiscono l'aria della scintilla e vengono eccitate dalle collisioni con gli elettroni, cosicché non è necessario esporre la superficie del bersaglio alle alte energie del laser per indurre la formazione del

plasma. Sono state proposte due configurazioni: frontale e laterale. Nella prima l'ablazione è ottenuta dall'effetto di accoppiamento della scintilla di ablazione e dell'irraggiamento laser, mentre nell'altra configurazione l'ablazione viene realizzata senza l'interazione laser-bersaglio. Le determinazioni di As, Be, Cd, Cu, Pb, Sb, Sn, V, Zn attraverso la tecnica LA-ICP-MS sono state condotte presso lo Swiss Federal Institute of Technologies of Zurich (ETH Zurich Department of Chemistry and Applied Biosciences Laboratory of Inorganic Chemistry, Prof. Detlef Günther).

4.2.4 Spettrofotometria UV

La determinazione del fosfato è stata effettuata presso i laboratori dell'Istituto Superiore di Sanità, mediante spettrofotometria UV-visibile (Perkin Elmer Caray 1), utilizzando il metodo della retta di calibrazione, previa derivatizzazione del campione. La reazione dello ione fosfato con il molibdato d'ammonio - in ambiente acido e in presenza del catalizzatore antimonil tartrato - porta alla formazione di un complesso fosfomolibdico che viene ridotto dall'acido ascorbico con formazione del blu di molibdeno, composto che assorbe ad una lunghezza d'onda di 704 nm. Il risultato dell'analisi è espresso in mg/l di fosforo (P). Al fine di mantenere le stesse condizioni analitiche (confrontabilità con i dati ottenuti in Q-ICP-MS) e minimizzare l'estrazione di campione, si è proceduto alla preparazione dei campioni per l'analisi del fosforo totale, prelevando un'aliquota (25 ml) dalla medesima soluzione mineralizzata ottenuta per l'analisi ICP-MS. Circa 2-3 ml di tale aliquota sono stati filtrati in fase di prelievo, e dal filtrato si è proceduto ad una diluizione 1:100 in matracci tarati. I campioni così pretrattati sono poi stati avviati all'analisi del fosforo totale. Il metodo applicato per la determinazione del fosforo totale nel mineralizzato è mutuato dal metodo ufficiale per la determinazione dei polifosfati nella carne destinata all'alimentazione umana.

5. Risultati

5.1 Spettrometria di massa

Sono di seguito riportati i risultati suddivisi per sito di provenienza del campione. Per ciascun elemento sono evidenziati i dati ottenuti per l'intera popolazione e per le sottocategorie, suddivise per genere e gruppo di età.

5.1.1 Risultati resti Necropoli Alfedena

I risultati completi e i dati riassuntivi ottenuti sui 153 resti (138 umani + 15 suoli) sono riportati nelle tabelle 4 e 5. Per ogni campione sono riportate le informazioni relative a numero identificativo del reperto, sesso (se identificato), età presunta, codice interno attribuito e, per ciascun elemento, valore medio di concentrazione ottenuto e scarto tipo di riproducibilità.

Tabella 4 Concentrazioni (mg/kg) di As, Be, Cd, Cu, Pb, Sb, Sn, V, Zn campioni Alfedena (tessuto osseo) e suoli corrispondenti (Determinazioni in Q-ICP-MS).

n.	SEX	PE	Tipo	Codice	As	Be	Cd	Cu	Pb	Sb	Sn	V	Zn	Cd/Zn*10 ³	Pb/Zn*10 ³	Cd/Pb
53	?	40	O	53-40O	3,50 ± 0,18	0,50 ± 0,04	0,45 ± 0,02	20,7 ± 1,0	9,40 ± 0,38	0,07 ± 0,00	0,41 ± 0,03	27,8 ± 1,4	179,8 ± 9,0	2,5	52,3	0,05
53	?	40	S	53-40S	0,51 ± 0,03	n.r. ± -	0,11 ± 0,00	5,88 ± 0,3	0,86 ± 0,03	0,17 ± 0,01	0,04 ± 0,00	3,32 ± 0,2	80,7 ± 4,0	1,4	10,7	
81	f	13	O	81f13O	1,93 ± 0,10	0,00 ± 0,00	0,05 ± 0,00	10,5 ± 0,5	0,20 ± 0,01	0,04 ± 0,00	0,12 ± 0,01	1,45 ± 0,1	209,1 ± 10,5	0,2	0,9	0,24
81	f	13	S	81f13S	6,9 ± 0,35	6,41 ± 0,51	1,24 ± 0,05	20,9 ± 1,0	7,38 ± 0,30	0,15 ± 0,01	1,05 ± 0,07	47,2 ± 2,4	85,1 ± 4,3	14,6	86,7	
38	f	19	O	38f19O	0,70 ± 0,04	0,21 ± 0,02	0,19 ± 0,01	2,98 ± 0,1	0,82 ± 0,03	0,01 ± 0,00	0,06 ± 0,00	2,87 ± 0,1	117,9 ± 5,9	1,6	7,0	0,23
124	f	20	O	124f20O	0,83 ± 0,04	0,05 ± 0,00	0,10 ± 0,00	4,50 ± 0,2	1,98 ± 0,08	0,01 ± 0,00	0,17 ± 0,01	3,54 ± 0,2	284,2 ± 14,2	0,4	7,0	0,05
52	f	27	O	52f27O	1,53 ± 0,08	0,21 ± 0,02	0,11 ± 0,00	3,48 ± 0,2	1,93 ± 0,08	0,01 ± 0,00	0,30 ± 0,02	1,50 ± 0,1	288,2 ± 14,4	0,4	6,7	0,06
79	f	31	O	79f31O	0,70 ± 0,04	n.r. ± -	0,16 ± 0,01	4,26 ± 0,2	0,56 ± 0,02	0,25 ± 0,01	0,40 ± 0,03	4,98 ± 0,2	114,4 ± 5,7	1,4	4,9	0,28
A120	f	31	O	A120f31O	1,84 ± 0,09	0,13 ± 0,01	1,30 ± 0,05	31,4 ± 1,6	1,84 ± 0,07	0,29 ± 0,01	0,07 ± 0,01	8,69 ± 0,4	354,6 ± 17,7	3,7	5,2	0,70
85	f	31	O	85f31O	10,4 ± 0,52	1,35 ± 0,11	0,29 ± 0,01	23,8 ± 1,2	22,3 ± 0,89	0,08 ± 0,00	0,01 ± 0,00	5,67 ± 0,3	93,2 ± 4,7	3,1	239,5	0,01
A70	f	31	O	A70f31O	1,37 ± 0,07	0,09 ± 0,01	0,34 ± 0,01	7,77 ± 0,4	1,23 ± 0,05	0,42 ± 0,02	0,00 ± 0,00	7,66 ± 0,4	119,7 ± 6,0	2,8	10,2	0,28
24	f	31	O	24f31O	0,84 ± 0,04	0,31 ± 0,02	0,15 ± 0,01	10,9 ± 0,5	7,40 ± 0,30	0,02 ± 0,00	0,17 ± 0,01	6,06 ± 0,3	130,1 ± 6,5	1,1	56,9	0,02
69	f	31	O	60f31O	0,48 ± 0,02	0,11 ± 0,01	0,52 ± 0,02	9,19 ± 0,5	1,24 ± 0,05	0,06 ± 0,00	0,31 ± 0,02	1,50 ± 0,1	283,8 ± 14,2	1,8	4,4	0,42
79	f	31	S	79f31S	15,8 ± 0,79	2,69 ± 0,21	0,87 ± 0,03	43,3 ± 2,2	33,4 ± 1,34	0,23 ± 0,01	1,27 ± 0,09	192,5 ± 9,6	245,8 ± 12,3	3,5	135,8	
A120	f	31	S	A120f31S	11,9 ± 0,59	2,13 ± 0,17	1,03 ± 0,04	43,1 ± 2,2	28,5 ± 1,14	0,14 ± 0,01	2,37 ± 0,17	75,9 ± 3,8	202,6 ± 10,1	5,1	140,7	
A70	f	31	S	A70f31S	15,7 ± 0,79	2,23 ± 0,18	0,47 ± 0,02	33,9 ± 1,7	32,8 ± 1,31	0,07 ± 0,00	2,69 ± 0,19	123,7 ± 6,2	150,9 ± 7,5	3,1	217,5	
62	f	32	O	62f32O	0,06 ± 0,00	0,06 ± 0,00	0,35 ± 0,01	9,04 ± 0,5	2,17 ± 0,09	0,06 ± 0,00	0,14 ± 0,01	2,19 ± 0,1	94,3 ± 4,7	3,7	23,0	0,16
8	f	34	O	8f34O	2,05 ± 0,10	0,12 ± 0,01	0,72 ± 0,03	12,6 ± 0,6	0,84 ± 0,03	0,01 ± 0,00	0,48 ± 0,03	7,50 ± 0,4	335,7 ± 16,8	2,1	2,5	0,86
65	f	35	O	65f35O	0,86 ± 0,04	0,07 ± 0,01	0,19 ± 0,01	9,17 ± 0,5	1,39 ± 0,06	0,24 ± 0,01	0,06 ± 0,00	6,42 ± 0,3	132,4 ± 6,6	1,4	10,5	0,14
34	f	39	O	34f30O	0,72 ± 0,04	0,24 ± 0,02	0,21 ± 0,01	7,78 ± 0,4	5,15 ± 0,21	0,08 ± 0,00	0,05 ± 0,00	2,61 ± 0,1	217,5 ± 10,9	1,0	23,7	0,04
111	f	39	O	111f39O	0,63 ± 0,03	0,07 ± 0,01	0,17 ± 0,01	12,3 ± 0,6	6,62 ± 0,26	0,07 ± 0,00	0,22 ± 0,02	10,4 ± 0,5	155,1 ± 7,8	1,1	42,7	0,03
16	f	41	O	16f41O	0,38 ± 0,02	0,32 ± 0,03	0,32 ± 0,01	12,2 ± 0,6	0,69 ± 0,03	0,06 ± 0,00	0,43 ± 0,03	9,61 ± 0,5	282,9 ± 14,1	1,1	2,5	0,46
16	f	41	S	16f41S	1 ± 0,05	0,08 ± 0,01	0,69 ± 0,03	19,4 ± 1,0	46,0 ± 1,84	0,47 ± 0,02	0,94 ± 0,07	15,2 ± 0,8	146,2 ± 7,3	4,7	314,9	
125	f	42	O	125f42O	0,71 ± 0,04	0,53 ± 0,04	0,22 ± 0,01	8,43 ± 0,4	5,52 ± 0,22	0,02 ± 0,00	0,26 ± 0,02	8,39 ± 0,4	145,6 ± 7,3	1,5	37,9	0,04
135	f	42	O	135f42O	1,48 ± 0,07	1,58 ± 0,13	0,88 ± 0,04	3,98 ± 0,2	4,02 ± 0,16	0,84 ± 0,04	0,21 ± 0,01	3,54 ± 0,2	287,5 ± 14,4	3,1	14,0	
49	f	44	O	49f44O	0,65 ± 0,03	n.r. ± -	0,24 ± 0,01	13,5 ± 0,7	4,10 ± 0,16	0,06 ± 0,00	0,06 ± 0,00	9,77 ± 0,5	155,8 ± 7,8	1,5	26,3	0,06
106	f	44	O	106f44O	0,70 ± 0,04	n.r. ± -	0,16 ± 0,01	4,26 ± 0,2	0,56 ± 0,02	0,25 ± 0,01	0,40 ± 0,03	4,98 ± 0,2	147,5 ± 7,4	1,1	3,8	0,29
7B	f	44	O	7Bf44O	0,08 ± 0,00	0,55 ± 0,04	0,64 ± 0,03	12,0 ± 0,6	5,69 ± 0,23	0,01 ± 0,00	0,15 ± 0,01	2,50 ± 0,1	103,9 ± 5,2	6,1	54,7	0,11
110	f	46	O	110f46O	0,84 ± 0,04	0,19 ± 0,01	0,50 ± 0,02	10,1 ± 0,5	0,59 ± 0,02	0,09 ± 0,00	0,47 ± 0,03	10,0 ± 0,5	293,2 ± 14,7	1,7	2,0	0,84
51	f	50	O	51f50O	0,37 ± 0,02	0,38 ± 0,03	0,64 ± 0,03	5,58 ± 0,3	5,27 ± 0,21	0,06 ± 0,00	0,64 ± 0,04	11,8 ± 0,6	280,3 ± 14,0	2,3	18,8	0,12
104	f	50	O	104f50O	0,40 ± 0,02	0,18 ± 0,01	0,65 ± 0,03	16,1 ± 0,8	10,5 ± 0,42	0,08 ± 0,00	0,07 ± 0,00	7,85 ± 0,4	102,7 ± 5,1	6,3	101,8	0,06
10	f	52	O	10f52O	0,54 ± 0,03	0,04 ± 0,00	0,97 ± 0,04	17,4 ± 0,9	0,58 ± 0,02	0,06 ± 0,00	0,18 ± 0,01	49,8 ± 2,5	336,2 ± 16,8	2,9	1,7	1,67

Capitolo 5: Risultati

n.	SEX	PE	Tipo	Codice	As	Be	Cd	Cu	Pb	Sb	Sn	V	Zn	Cd/Zn*10 ³	Pb/Zn*10 ³	Cd/Pb
72	f	52	O	72f52O	1,37 ± 0,07	0,43 ± 0,03	0,92 ± 0,04	17,1 ± 0,9	1,44 ± 0,06	0,04 ± 0,00	0,45 ± 0,03	10,2 ± 0,5	330,7 ± 16,5	2,8	4,4	0,64
128	f	52	O	128f52O	1,21 ± 0,06	0,47 ± 0,04	0,59 ± 0,02	11,4 ± 0,6	6,38 ± 0,26	0,02 ± 0,00	0,69 ± 0,05	5,69 ± 0,3	137,8 ± 6,9	4,3	46,3	0,09
101	f	53	O	101f53O	1,37 ± 0,07	0,11 ± 0,01	1,06 ± 0,04	18,7 ± 0,9	0,68 ± 0,03	0,04 ± 0,00	0,09 ± 0,01	10,8 ± 0,5	334,4 ± 16,7	3,2	2,0	1,56
37	f	54	O	37f54O	1,66 ± 0,08	0,25 ± 0,02	0,51 ± 0,02	16,1 ± 0,8	2,01 ± 0,08	0,04 ± 0,00	0,11 ± 0,01	1,17 ± 0,1	266,9 ± 13,3	1,9	7,5	0,25
93	f	54	O	93f54O	0,63 ± 0,03	0,47 ± 0,04	0,82 ± 0,03	11,3 ± 0,6	7,62 ± 0,30	0,06 ± 0,00	0,66 ± 0,05	12,5 ± 0,6	125,0 ± 6,3	6,6	60,9	0,11
113	f	54	O	113f54O	1,22 ± 0,06	1,49 ± 0,12	0,94 ± 0,04	5,12 ± 0,3	3,54 ± 0,14	1,02 ± 0,05	0,47 ± 0,03	2,47 ± 0,1	245,7 ± 12,3	3,8	14,4	0,27
118	f	54	O	118f54O	1,77 ± 0,09	0,27 ± 0,02	0,70 ± 0,03	15,5 ± 0,8	1,85 ± 0,07	0,04 ± 0,00	0,73 ± 0,05	6,47 ± 0,3	104,5 ± 5,2	6,7	17,7	0,38
118	f	54	S	118f54S	5 ± 0,25	0,64 ± 0,05	1,05 ± 0,04	19,1 ± 1,0	4,17 ± 0,17	0,23 ± 0,01	1,06 ± 0,07	74,6 ± 3,7	194,6 ± 9,7	5,4	21,4	
13	f	55	O	13f55O	1,48 ± 0,07	0,41 ± 0,03	0,54 ± 0,02	7,77 ± 0,4	9,63 ± 0,39	0,06 ± 0,00	1,21 ± 0,08	1,54 ± 0,1	139,6 ± 7,0	3,9	68,9	0,06
127	f	56	O	127f56O	1,73 ± 0,09	0,46 ± 0,04	0,38 ± 0,02	17,9 ± 0,9	6,28 ± 0,25	0,02 ± 0,00	0,61 ± 0,04	31,4 ± 1,6	141,1 ± 7,1	2,7	44,5	0,06
122	f	59	O	122f59O	0,94 ± 0,05	0,68 ± 0,05	1,24 ± 0,05	10,7 ± 0,5	6,34 ± 0,25	0,11 ± 0,01	2,10 ± 0,15	3,54 ± 0,2	266,5 ± 13,3	4,7	23,8	0,20
76	f	61	O	76f61O	0,09 ± 0,00	0,69 ± 0,06	1,05 ± 0,04	15,2 ± 0,8	2,86 ± 0,11	0,08 ± 0,00	0,48 ± 0,03	9,33 ± 0,5	165,6 ± 8,3	6,3	17,3	0,37
64	f	62	O	64f62O	1,85 ± 0,09	0,52 ± 0,04	0,83 ± 0,03	16,5 ± 0,8	1,24 ± 0,05	0,05 ± 0,00	0,37 ± 0,03	6,97 ± 0,3	86,2 ± 4,3	9,6	14,4	0,67
27	f	adulta	O	27fyyO	0,07 ± 0,00	0,32 ± 0,03	0,57 ± 0,02	13,1 ± 0,7	1,49 ± 0,06	0,03 ± 0,00	1,00 ± 0,07	9,27 ± 0,5	158,0 ± 7,9	3,6	9,4	0,38
30	f	adulta	O	30fyyO	1,12 ± 0,06	0,38 ± 0,03	0,78 ± 0,03	7,04 ± 0,4	1,47 ± 0,06	0,08 ± 0,00	0,39 ± 0,03	8,68 ± 0,4	170,1 ± 8,5	4,6	8,6	0,53
33	f	adulta	O	33fyyO	0,34 ± 0,02	0,05 ± 0,00	0,64 ± 0,03	4,29 ± 0,2	2,35 ± 0,09	0,08 ± 0,00	0,54 ± 0,04	25,4 ± 1,3	269,0 ± 13,4	2,4	8,7	0,27
20	n.d.	adulta	O	20f?yyO	0,86 ± 0,04	0,09 ± 0,01	0,78 ± 0,03	7,75 ± 0,4	2,63 ± 0,11	0,07 ± 0,00	0,80 ± 0,06	2,00 ± 0,1	161,5 ± 8,1	4,8	16,3	0,30
22	n.d.	adulta	O	22f?yyO	0,49 ± 0,02	0,45 ± 0,04	0,42 ± 0,02	12,8 ± 0,6	3,45 ± 0,14	0,08 ± 0,00	0,30 ± 0,02	0,39 ± 0,0	330,8 ± 16,5	1,3	10,4	0,12
46A	n.d.	7	O	46A?7O	0,27 ± 0,01	0,03 ± 0,00	0,06 ± 0,00	9,63 ± 0,5	0,06 ± 0,00	0,01 ± 0,00	0,05 ± 0,00	0,83 ± 0,0	139,2 ± 7,0	0,5	0,5	1,01
7A	n.d.	8	O	7A?8O	0,41 ± 0,02	0,00 ± 0,00	0,07 ± 0,00	9,92 ± 0,5	0,26 ± 0,01	0,02 ± 0,00	0,10 ± 0,01	3,81 ± 0,2	191,8 ± 9,6	0,4	1,4	0,26
12	n.d.	15	O	12?15O	0,75 ± 0,04	0,19 ± 0,02	0,04 ± 0,00	3,91 ± 0,2	1,14 ± 0,05	0,03 ± 0,00	0,13 ± 0,01	3,11 ± 0,2	311,4 ± 15,6	0,1	3,7	0,03
75	n.d.	0	O	75?0O	0,23 ± 0,01	0,02 ± 0,00	0,01 ± 0,00	0,98 ± 0,0	0,33 ± 0,01	0,00 ± 0,00	0,12 ± 0,01	0,10 ± 0,0	84,4 ± 4,2	0,2	3,9	0,04
94	n.d.	0	O	94?0O	0,05 ± 0,00	0,04 ± 0,00	0,01 ± 0,00	0,79 ± 0,0	0,10 ± 0,00	0,02 ± 0,00	0,02 ± 0,00	0,12 ± 0,0	139,1 ± 7,0	0,1	0,7	0,13
95	n.d.	0	O	95?0O	0,12 ± 0,01	0,00 ± 0,00	0,01 ± 0,00	0,65 ± 0,0	0,07 ± 0,00	0,02 ± 0,00	0,10 ± 0,01	0,01 ± 0,0	234,1 ± 11,7	0,1	0,3	0,17
96	n.d.	0	O	96?0O	0,27 ± 0,01	0,04 ± 0,00	0,01 ± 0,00	0,51 ± 0,0	0,15 ± 0,01	0,02 ± 0,00	0,04 ± 0,00	0,30 ± 0,0	151,1 ± 7,6	0,1	1,0	0,08
99	n.d.	0	O	99?0O	0,17 ± 0,01	0,02 ± 0,00	0,00 ± 0,00	0,72 ± 0,0	0,12 ± 0,00	0,01 ± 0,00	0,08 ± 0,01	0,50 ± 0,0	214,6 ± 10,7	0,0	0,5	0,04
103	n.d.	0	O	103?0O	0,25 ± 0,01	0,00 ± 0,00	0,01 ± 0,00	0,56 ± 0,0	0,14 ± 0,01	0,02 ± 0,00	0,06 ± 0,00	0,10 ± 0,0	232,8 ± 11,6	0,0	0,6	0,06
107	n.d.	0	O	107?0O	0,25 ± 0,01	0,03 ± 0,00	0,01 ± 0,00	0,93 ± 0,0	0,03 ± 0,00	0,02 ± 0,00	0,05 ± 0,00	0,20 ± 0,0	181,6 ± 9,1	0,1	0,2	0,39
108	n.d.	0	O	108?0O	0,09 ± 0,00	0,02 ± 0,00	0,01 ± 0,00	0,52 ± 0,0	0,06 ± 0,00	0,02 ± 0,00	0,10 ± 0,01	1,84 ± 0,1	293,1 ± 14,7	0,0	0,2	0,17
131	n.d.	0	O	131?0O	0,24 ± 0,01	0,03 ± 0,00	0,01 ± 0,00	0,94 ± 0,0	0,10 ± 0,00	0,01 ± 0,00	1,30 ± 0,09	0,00 ± 0,0	224,8 ± 11,2	0,0	0,4	0,10
95	n.d.	0	S	95?0S	10 ± 0,51	1,85 ± 0,15	0,74 ± 0,03	31,4 ± 1,6	12,7 ± 0,51	0,47 ± 0,02	2,45 ± 0,17	14,1 ± 0,7	188,0 ± 9,4	3,9	67,6	
107	n.d.	0	S	107?0S	5,8 ± 0,29	2,12 ± 0,17	0,68 ± 0,03	24,6 ± 1,2	14,3 ± 0,57	0,16 ± 0,01	3,12 ± 0,22	13,9 ± 0,7	122,5 ± 6,1	5,6	116,7	
57	n.d.	1	O	57?1O	0,19 ± 0,01	0,03 ± 0,00	0,01 ± 0,00	1,33 ± 0,1	0,11 ± 0,00	0,00 ± 0,00	0,01 ± 0,00	0,00 ± 0,0	286,9 ± 14,3	0,0	0,4	0,09
71	n.d.	1	O	71?01O	0,04 ± 0,00	0,03 ± 0,00	0,01 ± 0,00	1,59 ± 0,1	0,24 ± 0,01	0,01 ± 0,00	0,06 ± 0,00	1,89 ± 0,1	268,7 ± 13,4	0,0	0,9	0,04
87	n.d.	1	O	87?1O	0,24 ± 0,01	0,00 ± 0,00	0,02 ± 0,00	0,87 ± 0,0	0,56 ± 0,02	0,03 ± 0,00	0,23 ± 0,02	0,46 ± 0,0	98,0 ± 4,9	0,2	5,8	0,03

Capitolo 5: Risultati

n.	SEX	PE	Tipo	Codice	As	Be	Cd	Cu	Pb	Sb	Sn	V	Zn	Cd/Zn*10 ³	Pb/Zn*10 ³	Cd/Pb
56	n.d.	2	O	56?2O	0,41 ± 0,02	0,04 ± 0,00	0,02 ± 0,00	2,89 ± 0,1	0,11 ± 0,00	0,01 ± 0,00	0,03 ± 0,00	0,00 ± 0,0	159,3 ± 8,0	0,1	0,7	0,19
55	n.d.	3	O	55?3O	0,62 ± 0,03	0,02 ± 0,00	0,05 ± 0,00	2,31 ± 0,1	0,71 ± 0,03	0,03 ± 0,00	0,01 ± 0,00	0,32 ± 0,0	156,9 ± 7,8	0,3	4,5	0,07
100	n.d.	3	O	100?3O	0,19 ± 0,01	0,04 ± 0,00	0,05 ± 0,00	1,54 ± 0,1	0,89 ± 0,04	0,01 ± 0,00	0,06 ± 0,00	0,19 ± 0,0	123,9 ± 6,2	0,4	7,2	0,06
54	n.d.	6	O	54?6O	0,76 ± 0,04	0,10 ± 0,01	0,04 ± 0,00	6,99 ± 0,3	0,09 ± 0,00	0,03 ± 0,00	0,11 ± 0,01	1,64 ± 0,1	175,7 ± 8,8	0,2	0,5	0,41
129	n.d.	8	O	129?8O	0,12 ± 0,01	0,06 ± 0,00	0,02 ± 0,00	5,14 ± 0,3	0,61 ± 0,02	0,02 ± 0,00	0,09 ± 0,01	2,66 ± 0,1	248,6 ± 12,4	0,1	2,5	0,04
59	m	15	O	59f15O	1,05 ± 0,05	0,15 ± 0,01	0,25 ± 0,01	2,48 ± 0,1	0,72 ± 0,03	0,02 ± 0,00	0,14 ± 0,01	2,89 ± 0,1	102,3 ± 5,1	2,4	7,1	0,34
46B	m	17	O	46Bm17O	2,82 ± 0,14	0,07 ± 0,01	0,09 ± 0,00	5,86 ± 0,3	0,19 ± 0,01	0,01 ± 0,00	0,25 ± 0,02	3,77 ± 0,2	85,9 ± 4,3	1,0	2,2	0,47
1	m	20	O	1m20O	1,34 ± 0,07	0,04 ± 0,00	0,99 ± 0,04	24,6 ± 1,2	1,40 ± 0,06	0,25 ± 0,01	1,38 ± 0,10	7,26 ± 0,4	222,5 ± 11,1	4,5	6,3	0,71
58	m	22	O	58m22O	0,28 ± 0,01	0,21 ± 0,02	0,20 ± 0,01	6,70 ± 0,3	0,07 ± 0,00	0,05 ± 0,00	0,16 ± 0,01	1,20 ± 0,1	171,3 ± 8,6	1,2	0,4	2,91
119	m	27	O	119m27O	1,75 ± 0,09	0,01 ± 0,00	0,11 ± 0,00	6,82 ± 0,3	0,10 ± 0,00	0,06 ± 0,00	0,10 ± 0,01	7,10 ± 0,4	326,1 ± 16,3	0,3	0,3	1,10
35	m	30	O	35m30O	0,86 ± 0,04	0,27 ± 0,02	0,09 ± 0,00	7,06 ± 0,4	0,13 ± 0,01	0,06 ± 0,00	0,16 ± 0,01	1,45 ± 0,1	255,7 ± 12,8	0,3	0,5	0,70
83	m	30	O	83m30O	0,26 ± 0,01	0,34 ± 0,03	0,20 ± 0,01	9,68 ± 0,5	3,06 ± 0,12	0,02 ± 0,00	0,36 ± 0,03	2,52 ± 0,1	146,9 ± 7,3	1,4	20,9	0,07
130	m	30	O	130m30O	1,90 ± 0,09	0,33 ± 0,03	0,08 ± 0,00	6,65 ± 0,3	0,92 ± 0,04	0,01 ± 0,00	0,20 ± 0,01	6,78 ± 0,3	310,0 ± 15,5	0,3	3,0	0,09
78	m	31	O	78m31O	0,41 ± 0,02	0,03 ± 0,00	0,43 ± 0,02	13,1 ± 0,7	1,73 ± 0,07	0,59 ± 0,03	0,48 ± 0,03	4,63 ± 0,2	352,3 ± 17,6	1,2	4,9	0,25
77	m	31	O	77m31O	0,62 ± 0,03	0,39 ± 0,03	0,17 ± 0,01	10,6 ± 0,5	5,99 ± 0,24	0,02 ± 0,00	0,34 ± 0,02	4,21 ± 0,2	157,3 ± 7,9	1,1	38,1	0,03
91	m	31	O	91m31O	1,16 ± 0,06	0,23 ± 0,02	0,47 ± 0,02	4,65 ± 0,2	1,09 ± 0,04	0,02 ± 0,00	0,36 ± 0,03	3,66 ± 0,2	309,0 ± 15,5	1,5	3,5	0,43
78	m	31	S	78m31S	5,74 ± 0,29	0,94 ± 0,08	0,72 ± 0,03	31,7 ± 1,6	14,9 ± 0,59	0,08 ± 0,00	0,66 ± 0,05	34,9 ± 1,7	308,4 ± 15,4	2,3	48,2	
63	m	32	O	63m32O	8,67 ± 0,43	1,42 ± 0,11	0,75 ± 0,03	33,7 ± 1,7	21,5 ± 0,86	0,15 ± 0,01	1,80 ± 0,13	76,0 ± 3,8	122,7 ± 6,1	6,1	175,6	0,03
123	m	34	O	123m34O	1,44 ± 0,07	0,41 ± 0,03	0,29 ± 0,01	9,75 ± 0,5	5,23 ± 0,21	0,06 ± 0,00	0,20 ± 0,01	1,27 ± 0,1	137,2 ± 6,9	2,1	38,1	0,05
80	m	35	O	80m35O	0,4 ± 0,02	0,08 ± 0,01	0,34 ± 0,01	2,35 ± 0,1	1,78 ± 0,07	0,15 ± 0,01	0,16 ± 0,01	3,13 ± 0,2	145,8 ± 7,3	2,3	12,2	0,19
4	m	36	O	4m36O	0,66 ± 0,03	0,01 ± 0,00	0,14 ± 0,01	3,75 ± 0,2	0,49 ± 0,02	0,20 ± 0,01	0,00 ± 0,00	5,73 ± 0,3	118,0 ± 5,9	1,2	4,2	0,29
97	m	36	O	97m36O	0,06 ± 0,00	0,11 ± 0,01	0,18 ± 0,01	11,2 ± 0,6	2,53 ± 0,10	0,05 ± 0,00	0,33 ± 0,02	3,46 ± 0,2	274,3 ± 13,7	0,7	9,2	0,07
105	m	36	O	105m36O	1,36 ± 0,07	0,23 ± 0,02	0,27 ± 0,01	11,5 ± 0,6	2,45 ± 0,10	0,01 ± 0,00	0,11 ± 0,01	4,22 ± 0,2	192,9 ± 9,6	1,4	12,7	0,11
4	m	36	S	4m36S	14,1 ± 0,70	2,55 ± 0,20	0,79 ± 0,03	36,0 ± 1,8	28,7 ± 1,15	0,17 ± 0,01	2,58 ± 0,18	144,6 ± 7,2	222,9 ± 11,1	3,5	128,8	
9	m	37	O	9m37O	0,18 ± 0,01	0,34 ± 0,03	0,11 ± 0,00	6,35 ± 0,3	1,22 ± 0,05	0,01 ± 0,00	0,13 ± 0,01	8,96 ± 0,4	324,5 ± 16,2	0,3	3,7	0,09
117	m	37	O	117m37O	1,20 ± 0,06	0,17 ± 0,01	0,21 ± 0,01	5,28 ± 0,3	0,83 ± 0,03	0,03 ± 0,00	0,14 ± 0,01	6,11 ± 0,3	271,5 ± 13,6	0,8	3,1	0,26
92	m	38	O	92m38O	0,42 ± 0,02	0,02 ± 0,00	0,14 ± 0,01	6,11 ± 0,3	1,49 ± 0,06	0,02 ± 0,00	0,33 ± 0,02	7,03 ± 0,4	333,6 ± 16,7	0,4	4,5	0,09
92	m	38	S	92m38S	18 ± 0,91	1,47 ± 0,12	0,84 ± 0,03	28,5 ± 1,4	10,5 ± 0,42	0,58 ± 0,03	1,94 ± 0,14	39,8 ± 2,0	168,4 ± 8,4	5,0	62,3	
19	m	39	O	19m39O	0,97 ± 0,05	0,34 ± 0,03	0,22 ± 0,01	6,24 ± 0,3	1,45 ± 0,06	0,01 ± 0,00	0,51 ± 0,04	10,3 ± 0,5	163,6 ± 8,2	1,3	8,8	0,15
74	m	39	O	74m39O	0,66 ± 0,03	0,26 ± 0,02	0,27 ± 0,01	14,5 ± 0,7	2,56 ± 0,10	0,04 ± 0,00	0,30 ± 0,02	0,48 ± 0,0	168,4 ± 8,4	1,6	15,2	0,11
86	m	40	O	86m40O	1,11 ± 0,06	n.r. ± -	0,18 ± 0,01	4,73 ± 0,2	0,56 ± 0,02	0,32 ± 0,02	0,02 ± 0,00	3,48 ± 0,2	132,4 ± 6,6	1,3	4,2	0,32
2	m	40	O	2m49O	1,17 ± 0,06	0,41 ± 0,03	0,10 ± 0,00	11,1 ± 0,6	1,09 ± 0,04	0,01 ± 0,00	0,50 ± 0,04	7,87 ± 0,4	226,7 ± 11,3	0,5	4,8	0,10
15	m	40	O	15m40O	0,72 ± 0,04	0,49 ± 0,04	0,23 ± 0,01	9,11 ± 0,5	3,02 ± 0,12	0,02 ± 0,00	0,18 ± 0,01	4,18 ± 0,2	252,0 ± 12,6	0,9	12,0	0,08
42	m	40	O	42m40O	0,49 ± 0,02	0,09 ± 0,01	0,15 ± 0,01	8,15 ± 0,4	3,12 ± 0,12	0,04 ± 0,00	0,44 ± 0,03	8,79 ± 0,4	280,5 ± 14,0	0,5	11,1	0,05
84	m	40	O	84m40O	1,05 ± 0,05	0,07 ± 0,01	0,15 ± 0,01	10,6 ± 0,5	1,04 ± 0,04	0,07 ± 0,00	0,54 ± 0,04	2,54 ± 0,1	317,0 ± 15,9	0,5	3,3	0,14

Capitolo 5: Risultati

n.	SEX	PE	Tipo	Codice	As	Be	Cd	Cu	Pb	Sb	Sn	V	Zn	Cd/Zn*10 ³	Pb/Zn*10 ³	Cd/Pb
116	m	40	O	116m40O	0,30 ± 0,02	0,29 ± 0,02	0,17 ± 0,01	5,29 ± 0,3	6,59 ± 0,26	0,05 ± 0,00	0,22 ± 0,02	4,06 ± 0,2	195,4 ± 9,8	0,9	33,7	0,03
3	m	41	O	3m41O	0,84 ± 0,04	0,18 ± 0,01	0,47 ± 0,02	8,21 ± 0,4	1,02 ± 0,04	0,03 ± 0,00	0,45 ± 0,03	1,05 ± 0,1	290,8 ± 14,5	1,6	3,5	0,46
88	m	41	O	88m41O	0,09 ± 0,00	0,27 ± 0,02	0,26 ± 0,01	7,57 ± 0,4	6,25 ± 0,25	0,01 ± 0,00	0,39 ± 0,03	4,75 ± 0,2	211,0 ± 10,5	1,2	29,6	0,04
17	m	42	O	17m42O	0,44 ± 0,02	0,51 ± 0,04	0,19 ± 0,01	4,64 ± 0,2	8,73 ± 0,35	0,03 ± 0,00	0,53 ± 0,04	9,37 ± 0,5	134,3 ± 6,7	1,4	65,1	0,02
36	m	42	O	36m42O	0,67 ± 0,03	0,45 ± 0,04	0,21 ± 0,01	6,45 ± 0,3	3,08 ± 0,12	0,01 ± 0,00	0,47 ± 0,03	8,51 ± 0,4	280,4 ± 14,0	0,7	11,0	0,07
89	m	42	O	89m42O	0,23 ± 0,01	0,23 ± 0,02	0,18 ± 0,01	5,76 ± 0,3	5,62 ± 0,22	0,07 ± 0,00	0,44 ± 0,03	2,62 ± 0,1	226,4 ± 11,3	0,8	24,8	0,03
21	m	43	O	21m43O	0,12 ± 0,01	0,02 ± 0,00	0,25 ± 0,01	10,8 ± 0,5	0,15 ± 0,01	0,01 ± 0,00	0,06 ± 0,00	8,84 ± 0,4	238,2 ± 11,9	1,1	0,6	1,67
121	m	43	O	121m43O	0,65 ± 0,03	0,14 ± 0,01	0,42 ± 0,02	4,99 ± 0,2	4,07 ± 0,16	0,02 ± 0,00	0,23 ± 0,02	5,87 ± 0,3	257,8 ± 12,9	1,6	15,8	0,10
A90	m	44	O	A90m44O	1,14 ± 0,06	0,00 ± 0,00	0,18 ± 0,01	4,56 ± 0,2	0,55 ± 0,02	0,29 ± 0,01	0,00 ± 0,00	4,28 ± 0,2	134,3 ± 6,7	1,4	4,1	0,33
18	m	44	O	18m44O	1,29 ± 0,06	0,37 ± 0,03	0,37 ± 0,01	10,6 ± 0,5	3,44 ± 0,14	0,03 ± 0,00	0,42 ± 0,03	6,32 ± 0,3	139,9 ± 7,0	2,7	24,6	0,11
43	m	44	O	43m44O	1,56 ± 0,08	0,32 ± 0,03	0,89 ± 0,04	16,1 ± 0,8	1,72 ± 0,07	0,04 ± 0,00	0,24 ± 0,02	9,31 ± 0,5	85,6 ± 4,3	10,4	20,1	0,52
68	m	44	O	68m44O	0,89 ± 0,04	0,50 ± 0,04	0,23 ± 0,01	16,5 ± 0,8	1,26 ± 0,05	0,06 ± 0,00	0,57 ± 0,04	0,39 ± 0,0	184,4 ± 9,2	1,2	6,8	0,18
98	m	44	O	98m44O	1,04 ± 0,05	0,49 ± 0,04	0,74 ± 0,03	8,69 ± 0,4	6,48 ± 0,26	0,03 ± 0,00	0,41 ± 0,03	3,31 ± 0,2	174,2 ± 8,7	4,2	37,2	0,11
112	m	44	O	112m44O	0,46 ± 0,02	0,40 ± 0,03	0,43 ± 0,02	9,75 ± 0,5	5,16 ± 0,21	0,03 ± 0,00	0,33 ± 0,02	11,2 ± 0,6	131,5 ± 6,6	3,2	39,2	0,08
114	m	44	O	114m44O	0,88 ± 0,04	0,49 ± 0,04	0,68 ± 0,03	15,7 ± 0,8	5,11 ± 0,20	0,08 ± 0,00	0,29 ± 0,02	4,30 ± 0,2	170,0 ± 8,5	4,0	30,0	0,13
A90	m	44	S	A90m44S	13,6 ± 0,68	2,41 ± 0,19	0,65 ± 0,03	37,1 ± 1,9	34,2 ± 1,37	0,18 ± 0,01	3,12 ± 0,22	125,6 ± 6,3	169,1 ± 8,5	3,8	202,0	
5	m	46	O	5m46O	0,24 ± 0,01	n.r. ± -	0,26 ± 0,01	8,54 ± 0,4	1,09 ± 0,04	0,38 ± 0,02	0,30 ± 0,02	7,28 ± 0,4	212,5 ± 10,6	1,2	5,1	0,24
39	m	48	O	39m48O	0,14 ± 0,01	0,42 ± 0,03	0,41 ± 0,02	18,0 ± 0,9	5,23 ± 0,21	0,09 ± 0,00	0,38 ± 0,03	38,2 ± 1,9	121,0 ± 6,0	3,4	43,2	0,08
82	m	48	O	82m48O	0,97 ± 0,05	0,38 ± 0,03	0,40 ± 0,02	15,4 ± 0,8	8,11 ± 0,32	0,02 ± 0,00	0,16 ± 0,01	11,5 ± 0,6	145,6 ± 7,3	2,8	55,7	0,05
12A	m	48	O	12Am48O	0,23 ± 0,01	0,31 ± 0,03	0,28 ± 0,01	12,5 ± 0,6	0,22 ± 0,01	0,01 ± 0,00	0,15 ± 0,01	6,36 ± 0,3	274,2 ± 13,7	1,0	0,8	1,24
39	m	48	S	39m48S	12,5 ± 0,63	1,40 ± 0,11	0,71 ± 0,03	14,9 ± 0,7	4,09 ± 0,16	0,35 ± 0,02	1,04 ± 0,07	64,3 ± 3,2	147,8 ± 7,4	4,8	27,6	
40	m	49	O	40m49O	1,46 ± 0,07	0,24 ± 0,02	0,64 ± 0,03	9,11 ± 0,5	10,9 ± 0,44	0,03 ± 0,00	0,68 ± 0,05	2,30 ± 0,1	99,8 ± 5,0	6,4	109,7	0,06
41	m	49	O	41m49O	1,44 ± 0,07	0,36 ± 0,03	0,78 ± 0,03	7,06 ± 0,4	4,14 ± 0,17	0,04 ± 0,00	0,28 ± 0,02	10,5 ± 0,5	292,5 ± 14,6	2,7	14,2	0,19
67	m	50	O	67m50O	9,82 ± 0,49	1,61 ± 0,13	0,45 ± 0,02	28,6 ± 1,4	25,5 ± 1,02	0,16 ± 0,01	1,20 ± 0,08	8,49 ± 0,4	90,4 ± 4,5	4,9	282,3	0,02
44	m	50	O	44m50O	1,39 ± 0,07	0,06 ± 0,00	0,46 ± 0,02	9,00 ± 0,4	11,68 ± 0,47	0,10 ± 0,00	0,37 ± 0,03	4,42 ± 0,2	99,9 ± 5,0	4,6	116,9	0,04
67	m	50	S	67m50S	1,02 ± 0,05	0,02 ± 0,00	0,26 ± 0,01	6,19 ± 0,3	0,95 ± 0,04	0,34 ± 0,02	0,01 ± 0,00	5,80 ± 0,3	61,3 ± 3,1	4,3	15,5	
61	m	51	O	61m51O	1,78 ± 0,09	0,06 ± 0,01	0,43 ± 0,02	16,6 ± 0,8	9,68 ± 0,39	0,01 ± 0,00	0,78 ± 0,05	1,14 ± 0,1	126,5 ± 6,3	3,4	76,5	0,04
25	m	53	O	25m53O	1,00 ± 0,05	0,15 ± 0,01	0,59 ± 0,02	18,7 ± 0,9	5,35 ± 0,21	0,02 ± 0,00	0,72 ± 0,05	10,9 ± 0,5	214,3 ± 10,7	2,8	25,0	0,11
126	m	53	O	126m53O	0,97 ± 0,05	0,14 ± 0,01	0,67 ± 0,03	11,6 ± 0,6	8,59 ± 0,34	0,05 ± 0,00	0,22 ± 0,02	0,98 ± 0,0	186,6 ± 9,3	3,6	46,0	0,08
45	m	54	O	45m54O	1,41 ± 0,07	0,29 ± 0,02	0,21 ± 0,01	8,86 ± 0,4	1,07 ± 0,04	0,01 ± 0,00	1,44 ± 0,10	6,73 ± 0,3	240,3 ± 12,0	0,9	4,4	0,20
47	m	54	O	47m54O	0,99 ± 0,05	0,35 ± 0,03	0,65 ± 0,03	14,2 ± 0,7	9,41 ± 0,38	0,01 ± 0,00	1,20 ± 0,08	12,6 ± 0,6	186,7 ± 9,3	3,5	50,4	0,07
60	m	54	O	60m54O	0,95 ± 0,05	0,21 ± 0,02	0,72 ± 0,03	10,2 ± 0,5	0,46 ± 0,02	0,08 ± 0,00	1,14 ± 0,08	7,09 ± 0,4	276,4 ± 13,8	2,6	1,7	1,57
132	m	54	O	132m54O	0,65 ± 0,03	0,62 ± 0,05	1,15 ± 0,05	14,3 ± 0,7	12,3 ± 0,49	0,06 ± 0,00	0,33 ± 0,02	8,72 ± 0,4	136,5 ± 6,8	8,4	90,4	0,09
23	m	55	O	23m55O	0,21 ± 0,01	0,01 ± 0,00	0,39 ± 0,02	15,5 ± 0,8	5,28 ± 0,21	0,01 ± 0,00	0,72 ± 0,05	2,57 ± 0,1	161,4 ± 8,1	2,4	32,7	0,07
50	m	55	O	50m55O	0,04 ± 0,00	0,06 ± 0,00	0,78 ± 0,03	20,2 ± 1,0	2,74 ± 0,11	0,07 ± 0,00	1,32 ± 0,09	1,63 ± 0,1	243,1 ± 12,2	3,2	11,3	0,28

Capitolo 5: Risultati

n.	SEX	PE	Tipo	Codice	As	Be	Cd	Cu	Pb	Sb	Sn	V	Zn	Cd/Zn*10 ³	Pb/Zn*10 ³	Cd/Pb
73	m	56	O	73m56O	1,62 ± 0,08	0,03 ± 0,00	0,49 ± 0,02	14,7 ± 0,7	0,90 ± 0,04	0,03 ± 0,00	1,80 ± 0,13	3,65 ± 0,2	236,0 ± 11,8	2,1	3,8	0,55
48	m	58	O	48m58O	1,51 ± 0,08	0,35 ± 0,03	0,62 ± 0,02	19,7 ± 1,0	5,64 ± 0,23	0,05 ± 0,00	0,37 ± 0,03	2,70 ± 0,1	253,0 ± 12,6	2,5	22,3	0,11
102	m	58	O	102m58O	3,48 ± 0,17	0,03 ± 0,00	1,80 ± 0,07	6,87 ± 0,3	8,62 ± 0,34	0,25 ± 0,01	0,47 ± 0,03	5,87 ± 0,3	154,1 ± 7,7	11,7	55,9	0,21
109	m	61	O	109m61O	0,50 ± 0,03	0,53 ± 0,04	0,68 ± 0,03	18,4 ± 0,9	5,22 ± 0,21	0,07 ± 0,00	0,31 ± 0,02	12,2 ± 0,6	213,7 ± 10,7	3,2	24,4	0,13
66	m	62	O	66m62O	0,73 ± 0,04	0,29 ± 0,02	1,41 ± 0,06	15,9 ± 0,8	11,94 ± 0,48	0,06 ± 0,00	0,87 ± 0,06	4,26 ± 0,2	127,1 ± 6,4	11,1	93,9	0,12
6	m	63	O	6m63O	1,59 ± 0,08	0,04 ± 0,00	1,14 ± 0,05	13,0 ± 0,7	16,21 ± 0,65	0,06 ± 0,00	2,30 ± 0,16	10,7 ± 0,5	102,1 ± 5,1	11,2	158,7	0,07
115	m	64	O	115m64O	2,03 ± 0,10	0,58 ± 0,05	0,57 ± 0,02	8,09 ± 0,4	1,73 ± 0,07	0,03 ± 0,00	0,42 ± 0,03	7,19 ± 0,4	324,7 ± 16,2	1,8	5,3	0,33
28	m	adulto	O	28m?yyO	1,06 ± 0,05	0,07 ± 0,01	0,32 ± 0,01	6,73 ± 0,3	0,64 ± 0,03	0,01 ± 0,00	0,47 ± 0,03	4,81 ± 0,2	277,5 ± 13,9	1,2	2,3	0,50
32	m	adulto	O	32m?yyO	1,14 ± 0,06	0,30 ± 0,02	0,19 ± 0,01	7,02 ± 0,4	2,62 ± 0,10	0,07 ± 0,00	0,26 ± 0,02	0,84 ± 0,0	167,8 ± 8,4	1,1	15,6	0,07
11	m ?	adulto	O	11m?yyO	0,62 ± 0,03	0,19 ± 0,02	0,20 ± 0,01	12,6 ± 0,6	0,92 ± 0,04	0,08 ± 0,00	0,38 ± 0,03	1,69 ± 0,1	317,7 ± 15,9	0,6	2,9	0,22
26	m ?	adulto	O	26m?yyO	0,89 ± 0,04	0,32 ± 0,03	0,22 ± 0,01	9,03 ± 0,5	0,37 ± 0,01	0,01 ± 0,00	0,39 ± 0,03	7,17 ± 0,4	107,6 ± 5,4	2,0	3,5	0,59
29	m ?	adulto	O	29m?yyO	1,09 ± 0,05	0,19 ± 0,01	0,41 ± 0,02	11,2 ± 0,6	0,71 ± 0,03	0,02 ± 0,00	0,53 ± 0,04	44,9 ± 2,2	332,9 ± 16,6	1,2	2,1	0,58
31	m ?	adulto	O	31m?yyO	0,98 ± 0,05	0,17 ± 0,01	0,37 ± 0,01	7,21 ± 0,4	4,63 ± 0,19	0,09 ± 0,00	0,47 ± 0,03	0,76 ± 0,0	170,3 ± 8,5	2,2	27,2	0,08
14	m?	adulto	O	14m?yyO	0,95 ± 0,05	0,26 ± 0,02	1,00 ± 0,04	12,4 ± 0,6	3,22 ± 0,13	0,02 ± 0,00	0,64 ± 0,04	9,39 ± 0,5	315,3 ± 15,8	3,2	10,2	0,31

Legenda:

n (numero codifica campione), sex (genere maschile/femminile; ? per genere non determinato), PE (età), Tipo (tipologia osso/suolo), Codice (numero codice assegnato). Tratteggio per valori non disponibili.

Tabella 5 Dati riassuntivi delle concentrazioni (mg/kg) di As, Be, Cd, Cu, Pb, Sb, Sn, V, Zn campioni Alfedena (tessuto osseo) e suoli corrispondenti.

					Zn 66	V 51	Sn 118	Be 9	Sb 121	Cu 63	As 75	Cd 114	Pb 208	Cd/Zn*10 ⁴	Pb/Zn*10 ³	Cd/Pb	
Totale	153	49.3%															
♂	68	49.3%	total	media ossa	202,7	6,69	0,41	0,26	0,08	9,68	1,03	0,40	3,48	2,31	24,08	0,29	
♀	40	29.0%		s.t. ossa	76,8	9,47	0,42	0,30	0,14	6,30	1,45	0,35	4,38	2,39	41,49	0,42	
♂ / ♀ ?	30	21.7%		Min	84,42	0,00	0,00	-	0,00	0,51	0,04	0,00	0,01	0,02	0,04	0,01	
Campioni Suolo	15	10%		max	354,59	75,97	2,30	1,61	1,02	33,69	10,35	1,80	25,50	11,68	282,26	2,91	
Campioni Ossa	138	90%		mediana	185,49	4,36	0,33	0,19	0,04	9,04	0,75	0,28	1,73	1,51	8,79	0,13	
				P95	331,10	13,42	1,80	0,63	0,30	19,79	1,97	1,05	11,06	6,58	95,13	1,13	
Età Min	0			P5	97,42	0,18	0,03	0,00	0,01	0,86	0,08	0,01	0,10	0,05	0,43	0,03	
Età Max	64			media suolo	172,2	65,03	1,62	1,80	0,25	26,39	9,19	0,72	18,23	4,73	106,43	0,09	
Età Media	36			s.t. suolo	63,2	57,80	1,05	1,58	0,16	11,89	5,89	0,29	14,44	2,95	86,88	0,09	
Età Mediana	40																
Età P95	59																
Età P5	0			media man	201,7	7,01	0,49	0,27	0,07	10,84	1,19	0,44	4,41	2,71	34,99	0,29	
0-18	25	18%	0A	s.t. man	73,4	9,90	0,46	0,28	0,10	5,96	1,55	0,33	6,63	2,58	51,18	0,47	
18-40	53	38%															
>40	60	43%	40	media W	200,2	8,42	0,38	0,34	0,12	11,28	1,20	0,59	3,72	3,41	42,93	0,33	
				s.t. W	85,8	8,95	0,39	0,38	0,21	5,94	1,59	0,35	9,91	2,62	67,08	0,38	
				Età	media < 18	188,9	1,16	0,16	0,04	0,02	2,92	0,47	0,13	0,48	1,10	11,34	0,25
					media 18-40	211,4	7,44	1,09	0,27	0,10	10,63	1,26	0,32	3,32	1,54	14,93	0,29
					media > 40	200,5	8,38	0,55	0,34	0,09	11,71	1,06	0,59	5,203	3,53	38,02	0,31

5.1.1.1 Antimonio

I valori di antimonio riscontrati (Fig. 26-28) nei 153 tessuti ossei di Alfedena sono inferiori a 1,02 mg/kg, il livello medio riscontrato di è 0,08 mg/kg (tessuto secco) ed il valore mediano è 0,04 mg/kg (range 0-1,02 mg/kg). I valori maggiori sono stati determinati nei resti di individui adulti (60 individui > 40 anni). Nei campioni 113f54 (donna, 54 anni) e 1135f42 (donna, 42 anni) sono stati rilevati valori prossimi a 1 mg/kg di antimonio.

Figura 26 Distribuzione dei valori di Sb in mg/kg (materia secca) rilevati nella popolazione

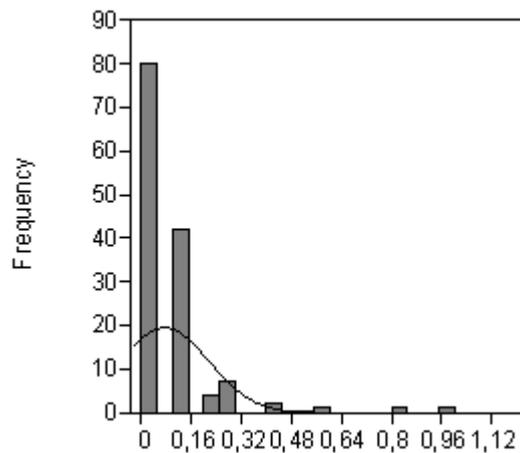
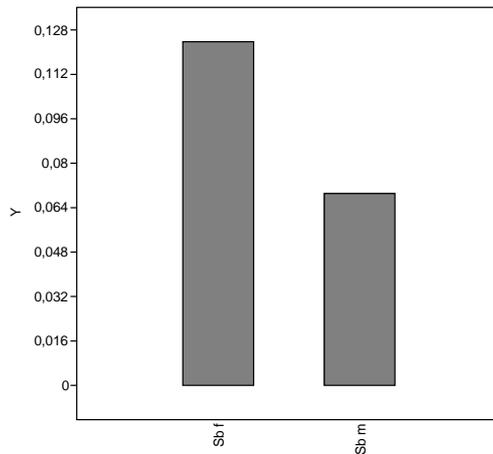


Figura 27 Bar chart/box plot dei valori di Sb in mg/kg: confronto per genere

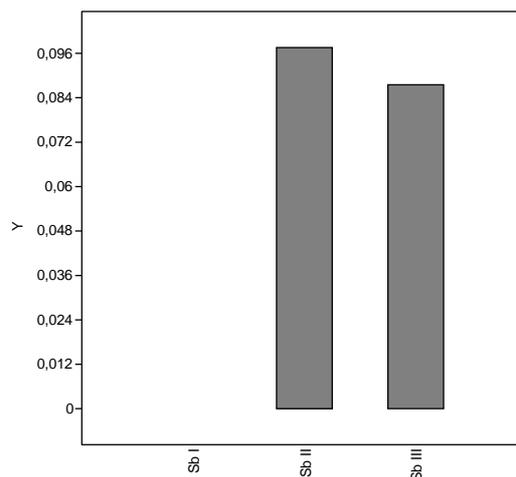
	Sb f	Sb m
N	40	68
Min	0,01	0
Max	1,02	0,6
Mean	0,12	0,07
Median	0,06	0,00



Sono stati in seguito raggruppati i dati nei tre gruppi di età: <18 anni (25 reperti gruppo 1), età compresa tra 18-40 anni (53 reperti gruppo 2) e > 40 anni (60 reperti gruppo 3).

Figura 28 Bar chart/box dei valori di Sb in mg/kg: confronto per età

	Sb I	Sb II	Sb III
	< 18	18-40	40
N	25	41	72
Min	0	0	0,008
Max	0,04	0,6	1,02
Mean	0,02	0,10	0,09
Median	0,015	0,05	0,051



5.1.1.2 Arsenico

Dalle Figure 29-31 si evidenzia come i valori rilevati di arsenico siano moderatamente elevati, compresi tra 0,04 mg/kg e 10,35 mg/kg. (In letteratura As = 0,18-0,45 mg/kg Jurkiewicz et al. , 2004)⁵⁹. Il valore medio determinato nelle ossa è 1,03 mg/kg ed il valore mediano è 0,75 mg/kg. La maggior parte dei campioni manifesta livelli di arsenico minori di 3 mg/kg. I valori di concentrazione maggiori sono stati rilevati nei resti di individui adulti (> 30 anni). In particolare nei campioni *95f31* (31 anni), *67m52* (50 anni) e *63m32* (32 anni) sono stati riscontrate concentrazioni superiori a 8 mg/kg.

Figura 29 Distribuzione dei valori di As in mg/kg (materia secca) rilevati nella popolazione

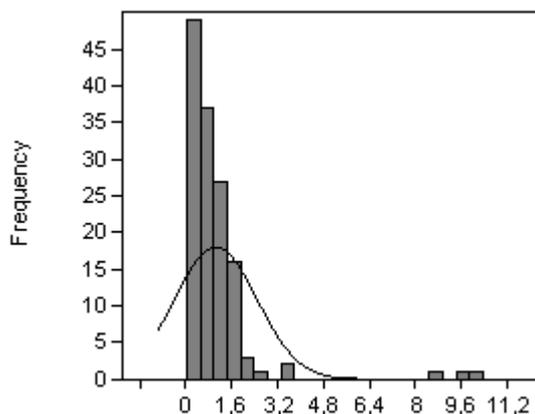


Figura 30 Bar chart/box dei valori di As in mg/kg: confronto per genere

	As f	As m
N	40	68
Min	0,06	0,04
Max	10,35	9,82
Mean	1,20	1,19
Median	0,84	0,97

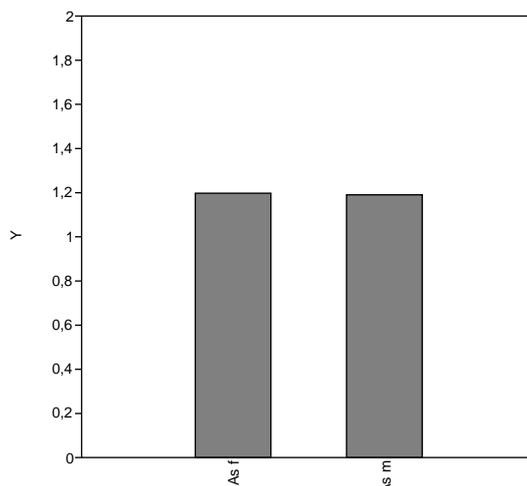
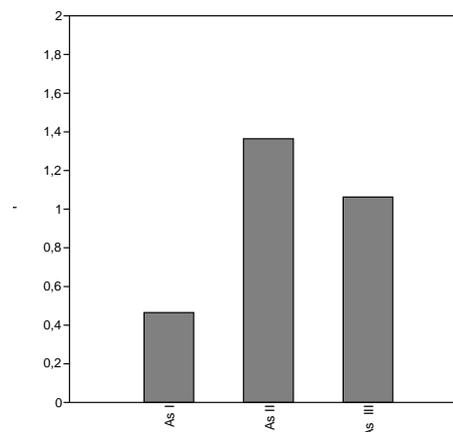


Figura 31 Bar chart/box dei valori di As in mg/kg: confronto per età

	As I	As II	As III
	< 18	18-40	40
N	25	41	72
Min	0,04	0,06	0,04
Max	2,82	10,4	9,82
Mean	0,47	1,36	1,06
Median	0,24	0,84	0,95



5.1.1.3 Berillio

Si evidenzia come nella maggior parte dei 153 campioni i livelli di concentrazione (Fig.32-34) siano inferiori a 0,8 mg/kg di Berillio (media 0,26 mg/kg; mediana 0,19 mg/kg; range 0-1,61 mg/kg). I campioni con i livelli di concentrazione più elevati (> 1,0 mg/kg) sono equamente suddivisi tra individui di sesso maschile e femminile di età superiore a 18 anni (campioni 67m50 -50 anni-, 135f42 -42 anni-, 113f54 -54 anni-, 63m32 -32 anni-, 85f31 -31 anni-).

Figura 32 Distribuzione dei valori di Be in mg/kg (materia secca) rilevati nella popolazione

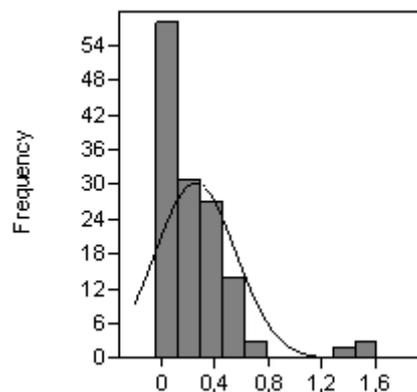


Figura 33 Bar chart/box dei valori di Be in mg/kg: confronto per genere

	Be f	Be m
N	40	68
Min	0	0
Max	1,58	1,6
Mean	0,34	0,27
Median	0,245	0,25

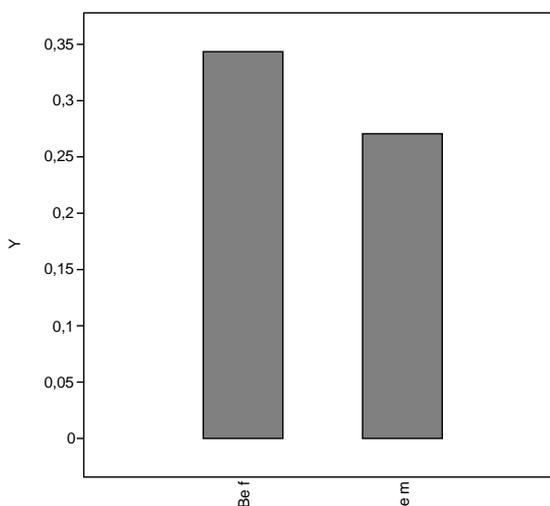
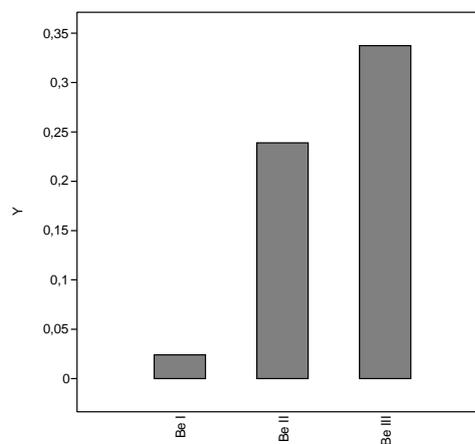


Figura 34 Bar chart/box dei valori di Be in mg/kg: confronto per età

	Be I	Be II	Be III
	< 18	18-40	40
N	25	41	72
Min	0	0	0
Max	0,2	1,4	1,6
Mean	0,02	0,24	0,34
Median	0,00	0,20	0,30



5.1.1.4 Cadmio

I livelli di cadmio riscontrati (Fig. 35-37) nei 153 campioni sono inferiori a 1,80 mg/kg. Il valore medio è di 0,40 mg/kg (mediana 0,28 mg/kg; range 0-1,80 mg/kg) ed è in buon accordo con i dati provenienti da altri studi analoghi (0,02-8,27 mg/kg, Brodziak et al. 2009)⁶⁰, (0,028 mg/kg, N. Lanocha et Al, 2012)⁶¹ (0,01-0,54 mg/kg, Wiechulaa et al., 2008)⁶². I valori determinati sono uniformemente distribuiti nell'intervallo rilevato.

Figura 35 Distribuzione dei valori di Cd in mg/kg (materia secca) rilevati nella popolazione

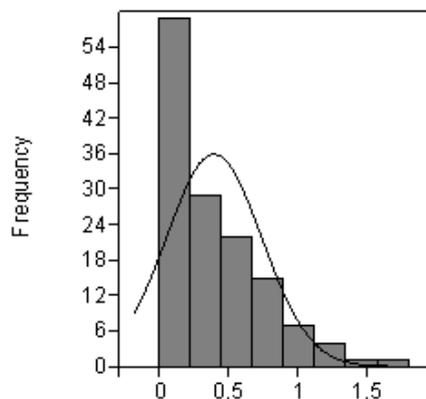


Figura 36 Bar chart/box dei valori di Cd in mg/kg: confronto per genere

	Cd f	Cd m
N	40	68
Min	0,05	0,08
Max	1,3	1,8
Mean	0,54	0,43
Median	0,53	0,31

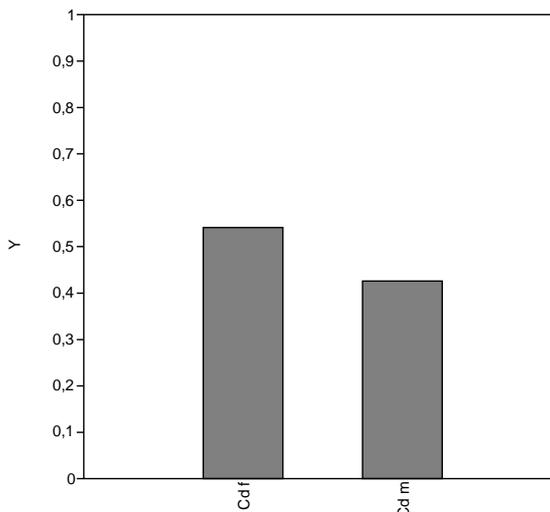
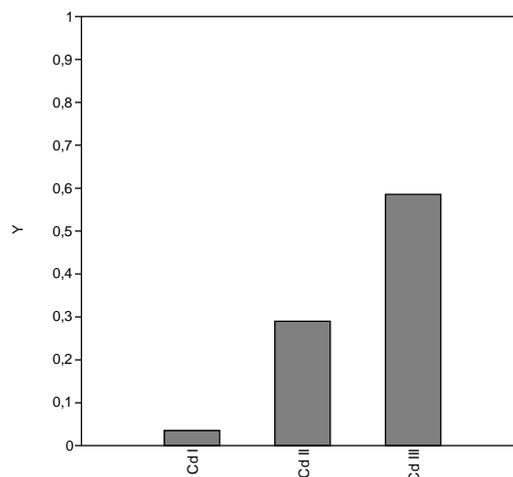


Figura 37 Bar chart/box dei valori di Cd in mg/kg: confronto per età

	Cd I	Cd II	Cd III
	< 18	18-40	40
N	25	41	72
Min	0	0,08	0,16
Max	0,25	1,3	1,8
Mean	0,04	0,29	0,59
Median	0,01	0,20	0,56



5.1.1.5 Piombo

I risultati ottenuti (Fig. 38-40) dall'analisi dei 153 resti della necropoli di Alfedena evidenziano livelli di piombo osseo generalmente elevati rispetto ai livelli determinati in analoghi studi⁹ (11,46 mg/kg, Sanín LH et al., 1998)⁶³, (0,602 mg/kg, Brodziak-Dopierala et al.)⁶⁰, (Wiechułaa et al 0,49-18,25 mg/kg)⁶³, (1,90 ± 0,86 mg/kg, Jurkiewiczza et al. 2004)⁵⁹. Il valore medio riscontrato è 3,48 mg/kg (mediana 1,73 mg/kg), il valore minimo 0,01 mg/kg e quello massimo 25,5 mg/kg (individuo di sesso maschile di 50 anni). In numerosi campioni sono stati determinati concentrazioni di piombo uguali e/o superiori 10 mg/kg. Alla luce di analoghi studi condotti su resti umani, tali valori sembrerebbero poter aver risentito di fenomeni di contaminazione successivi al decesso e alla tumulazione (infiltrazioni/diagenesi, presenza di monili, contaminazione nella fase di prelievo).

Figura 38 Bar chart/box dei valori di Pb in mg/kg (materia secca) rilevati nella popolazione

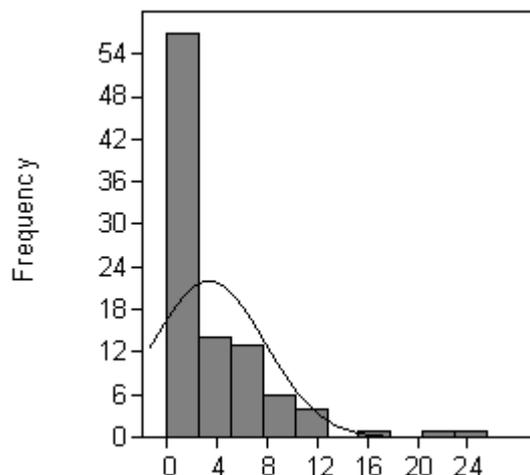


Figura 39 Bar chart/box dei valori di Pb in mg/kg: confronto per genere

	Pb f	Pb m
N	40	68
Min	0,2	0,07
Max	22,3	25,5
Mean	3,71	4,42
Median	2,00	2,68

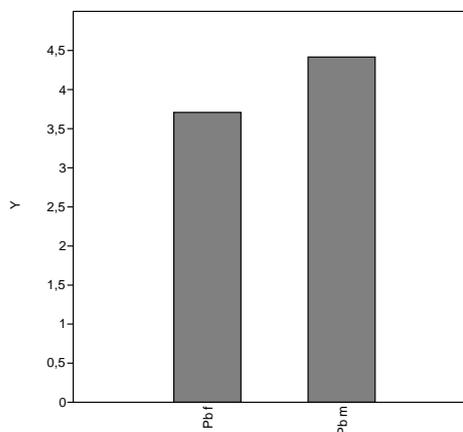
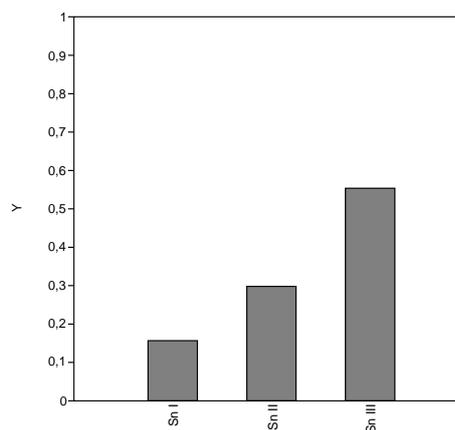


Figura 40 Bar chart/box dei valori di Pb in mg/kg: confronto per età

	Pb I	Pb II	Pb III
	< 18	18-40	40
N	25	41	72
Min	0,01	0,07	0,15
Max	1,14	22,3	25,5
Mean	0,28	3,32	4,67
Median	0,14	1,73	3,78



5.1.1.6 Rame

Nei 153 campioni analizzati sono stati determinati valori di rame compresi tra 0,5 e 33,7 mg/kg (media 9,7 mg/kg, mediana 9,0 mg/kg). I valori rilevati (Fig. 41-43) sono ben distribuiti attorno alla media. Si evidenzia come le concentrazioni rilevate più basse corrispondano ai campioni provenienti da individui molto giovani. I risultati sono concordi

con quelli rilevati in analoghi lavori ($0,66 \pm 0,26 \text{ mg/kg}$)²⁴ (Baranowska et al. 0,20-26,80 mg/kg)³³.

Figura 41 Distribuzione dei valori di Cu in mg/kg (materia secca) rilevati nella popolazione

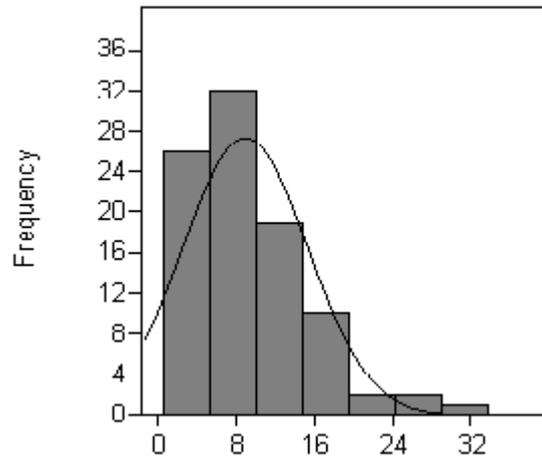


Figura 42 Bar chart/box dei valori di Cu in mg/kg: confronto per genere

	Cu f	Cu m
N	40	68
Min	2,98	2,35
Max	31,37	33,69
Mean	11,3	10,8
Median	10,82	9,40

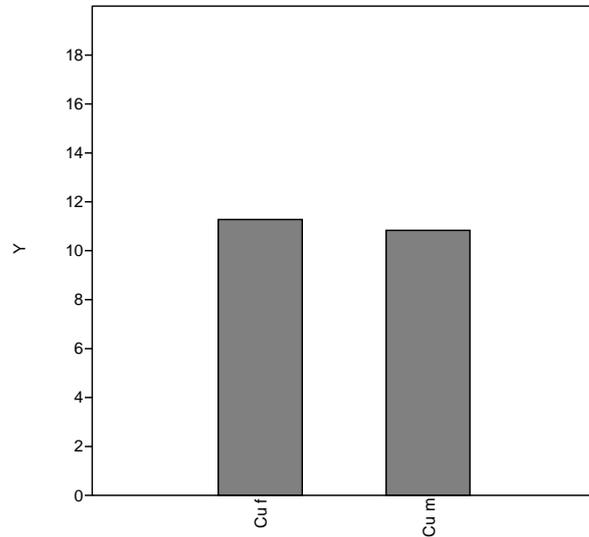
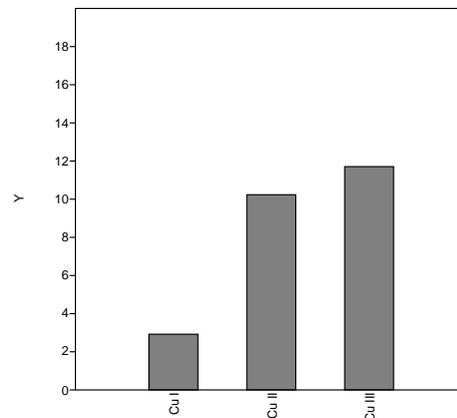


Figura 43 Bar chart/box dei valori di Cu in mg/kg: confronto per età

	Cu I	Cu II	Cu III
	< 18	18-40	40
N	25	41	72
Min	0,51	2,35	3,98
Max	10,5	33,7	28,6
Mean	2,92	10,2	11,7
Median	1,33	9,04	11,4



5.1.1.7 Stagno

Nei 153 campioni analizzati sono stati determinati valori di stagno compresi tra 0 e 2,3 mg/kg su peso secco di tessuto osseo (Fig. 44-46). Il valore medio riscontrato è pari a 0,42 mg/kg (mediana 0,33 mg/kg).

Figura 44 Distribuzione dei valori di Sn in mg/kg (materia secca) rilevati nella popolazione

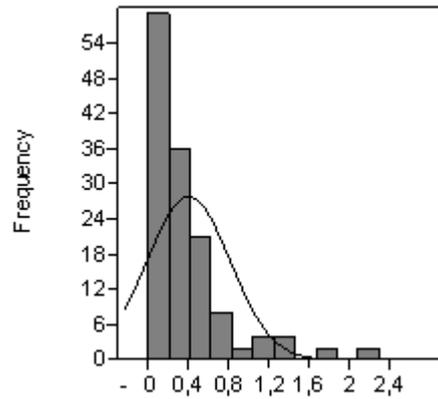


Figura 45 Bar chart/box dei valori di Sn in mg/kg: confronto per genere

	Sn f	Sn m
N	40	68
Min	0	0
Max	2,1	2,3
Mean	0,38	0,49
Median	0,305	0,4

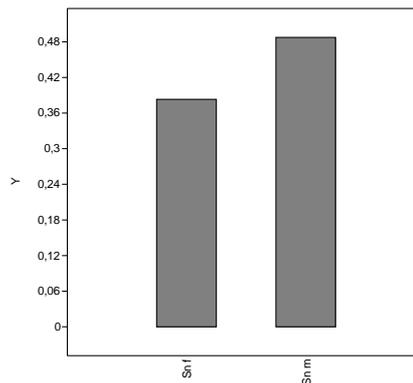
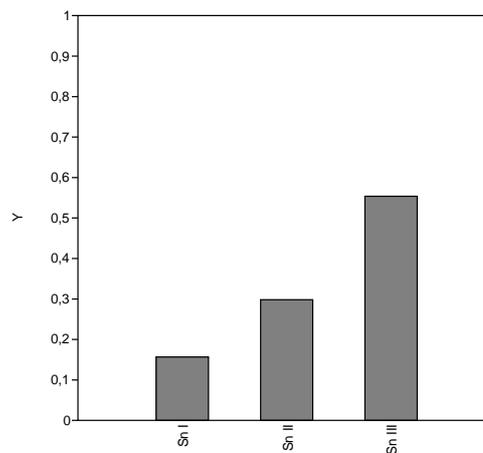


Figura 46 Bar chart/box dei valori di Sn in mg/kg: confronto per età

	< 18	18-40	40
N	25	41	72
Min	0	0	0
Max	1,3	1,8	2,3
Mean	0,16	0,30	0,55
Median	0,10	0,20	0,40



5.1.1.8 Vanadio

Nell'ambito di questo lavoro sono stati riscontrate concentrazioni di vanadio comprese tra 0 e 76 mg/kg (campione 63m32, maschio di 32 anni). Il valore medio rilevato (Fig. 47-49) è 6,69 mg/kg (mediana 4,36 mg/kg).

Figura 47 Distribuzione dei valori di V in mg/kg (materia secca) rilevati nella popolazione

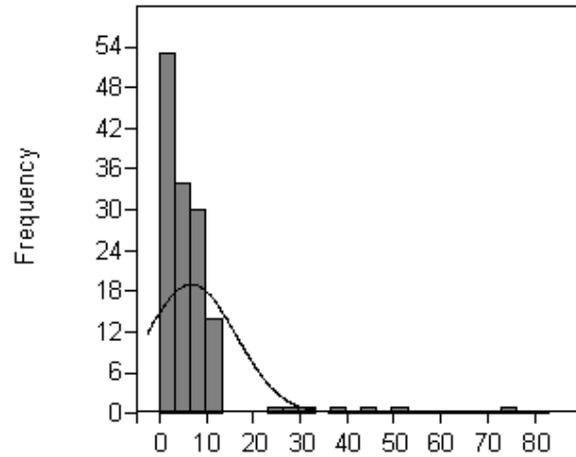


Figura 48 Bar chart/box dei valori di V in mg/kg: confronto per genere

	V f	V m
N	40	68
Min	1,17	0,39
Max	49,8	75,97
Mean	8,42	7,01
Median	6,72	4,78

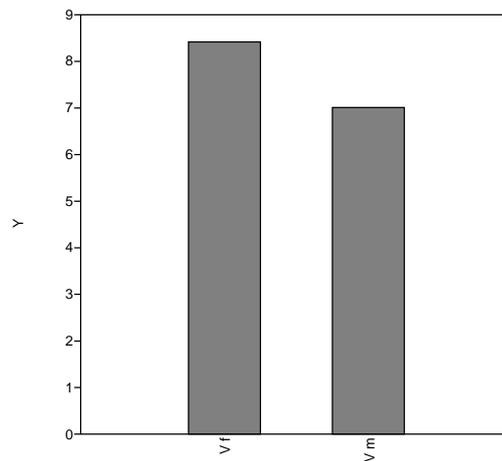
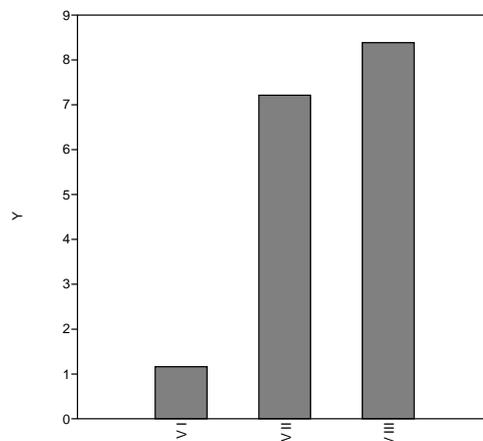


Figura 49 Bar chart/box dei valori di V in mg/kg: confronto per età

	V I	V II	V III
	< 18	18-40	40
N	25	41	72
Min	0	0,48	0,39
Max	3,81	76	49,8
Mean	1,16	7,21	8,38
Median	0,50	4,63	6,85



5.1.1.9 Zinco

I dati ottenuti sui 153 campioni mostrano un minimo di concentrazione pari a 84,4 mg/kg ed un massimo pari 354,6 mg/kg; la media è 202,7 mg/kg (mediana 185,5 mg/kg). I risultati mostrano (Fig. 50-52) una soddisfacente sovrapposibilità con i dati in letteratura (125-233 mg/kg, Yoshinaga et al 1995; $83,63 \pm 7$ mg/kg Wiechulaa et al 2008; Brodziak et al 7,57-829 mg/kg; Lanocha et al. 54,28-163,86 mg/kg)^{60,61,62,64} e una variabilità tra i diversi individui piuttosto contenuta (s.t. 76,8 mg/kg).

Figura 50 Distribuzione dei valori di Zn in mg/kg (materia secca) rilevati nella popolazione

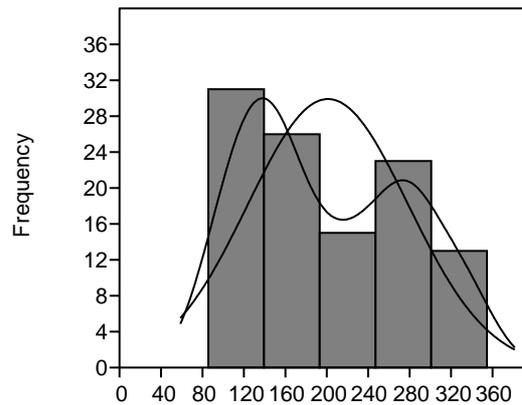


Figura 51 Bar chart/box dei valori di Zn in mg/kg: confronto per genere

	Zn f	Zn m
N	40	68
Min	86,2	85,6
Max	354,6	352,3
Mean	200,2	201,7
Median	161,8	189,8

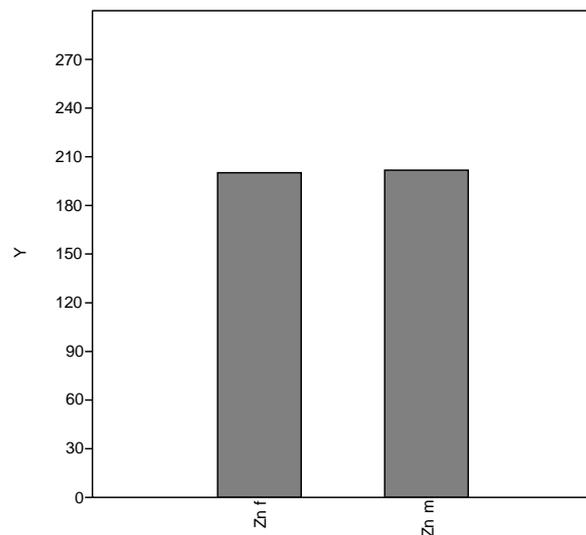
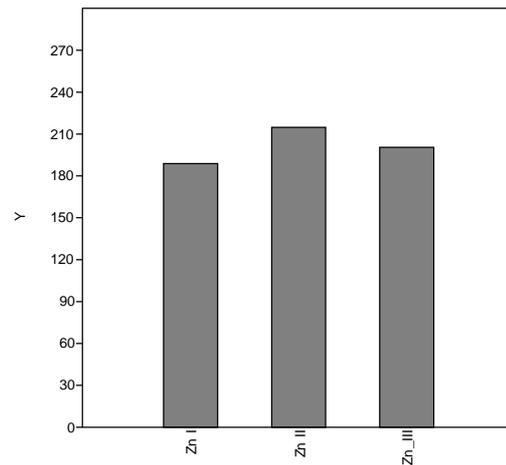


Figura 52 Bar chart/box dei valori di Zn in mg/kg: confronto per età

	< 18	18-40	40
N	25	41	72
Min	84,4	93,2	85,6
Max	311,4	354,6	336,2
Mean	188,9	214,8	200,5
Median	181,6	195,4	179,3

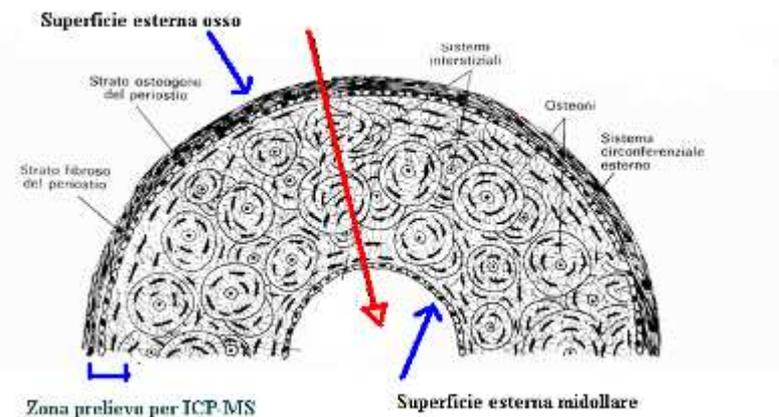


5.1.2 Risultati determinazioni spettrometria di massa con ablazione laser LA ICP MS

Allo scopo di verificare qualitativamente l'eventuale presenza di gradienti di concentrazione di metalli nel tessuto osseo, è stato valutato il profilo di concentrazione su un reperto proveniente dalla necropoli di Alfedena (Fig.53). Le successive tabelle riportano i risultati (Tabella 6) e le corrispondenti rappresentazioni grafiche dei dati ottenuti dalle analisi in LA-ICP-MS di un campione di una sezione di femore di donna di 52 anni.

Sono poi rappresentati graficamente (Fig. 54) gli andamenti delle concentrazioni degli elementi Be, C, P, Ca, V, Cu, Zn, As, Sr, Zr, Cd, Sn, Sb, Cs, Ba, La, Ge, Tb, Ho, Lu, Ta, Hg, Tl, Pb, Bi, Th e U in funzione della profondità radiale di scansione (dall'esterno all'interno).

Figura 53 Verso e direzione del gradiente della scansione LA-ICP-MS

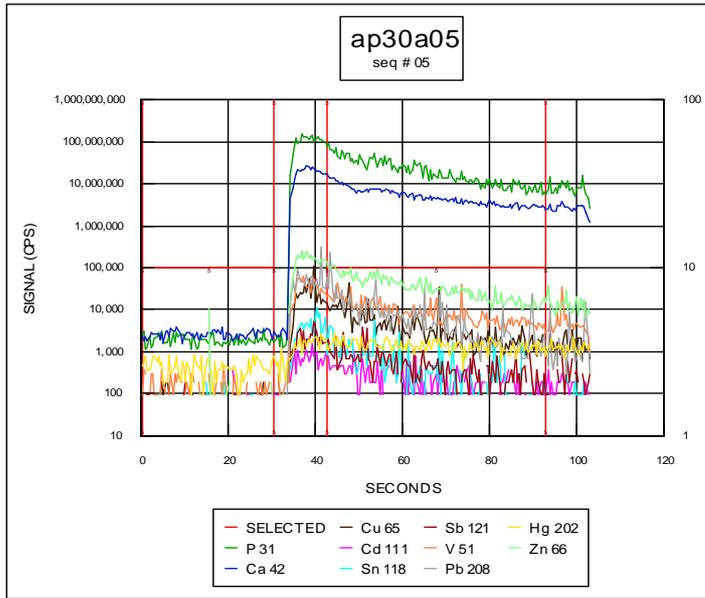


Capitolo 5: Risultati

Tabella 6 Risultati ottenuti per il campione Alf 128 SN mediante LA-ICP-MS

		Augusto Pastorelli_Uni Roma																															
		LAM-ICP-MS RESULTS - DETECTION LIMIT FILTERED																															
		user = ; file = ap30a13; parameter set = ; standard = NIST 610																															
		last calcul 12.01 PM #####																															
		Be	C	P	Ca	Ca	V	Cu	Cu	Zn	Zn	As	Sr	Zr	Cd	Sn	Sb	Cs	Ba	La	Ce	Eu	Tb	Ho	Lu	Ta	Hg	Tl	Pb	Bi	Th	U	
Isotopic mass		9	13	31	42	43	44	51	63	65	66	67	75	88	90	111	118	121	133	137	139	140	151	159	165	175	181	202	205	208	209	232	238
		ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm
std-1	Nist 610	464	0,484	421	81500	82200	81200	442	444	446	459	459	327	512	442	266	431	396	366	451	437	456	447	435	448	437	446	ERR	59,9	430	38700%	455	465
std-2	Nist 610	488	0,607	405	81500	80700	81800	458	438	436	461	461	323	519	454	274	429	396	366	453	443	450	447	439	450	441	446	ERR	59,3	422	38100%	460	458
ap30a03	ALF_128_SN	<0.191	0,17	86800	80000	81800	67700	2,21	4,54	16,3	54,2	55	0,541	59,7	0,195	0,645	0,699	0,215	0,16	28	0,66	0,524	0,0199	0,00934	0,0054	0,00583	0,0056	ERR	0,0245	7,79	4%	0,0197	1,22
ap30a04	ALF_128_SN	<0.217	0,147	80300	80000	79700	67800	1,57	2,89	2,8	47,6	64,2	0,413	61,7	0,0775	0,335	0,179	0,101	0,0984	22,2	0,18	0,401	0,0253	0,00418	0,0119	0,00344	0,00247	ERR	0,0109	5,66	2%	0,011	1,06
ap30a05	ALF_128_SN	<0.305	0,147	81600	80000	79400	67600	1,16	5,15	2,68	46,5	46,5	0,381	60,7	0,0865	0,315	0,116	0,1	0,083	20,9	0,0927	0,241	0,00613	0,00241	<0.00189	0,00242	<0.00172	ERR	0,0103	1,1	1%	0,00709	1,03
ap30a06	ALF_128_SN	<0.376	0,162	73100	80000	77100	67600	1,06	2,31	2,28	44,8	49,3	0,311	58,4	0,0702	0,214	0,124	0,0902	0,0375	19,5	0,0582	0,157	<0.00380	0,00187	<0.00260	0,00239	<0.00311	ERR	0,0138	7,77	1%	0,00642	1,08
ap30a07	ALF_128_SN	<0.227	0,153	77400	80000	79000	68300	1,2	2,34	2,7	39	40,6	0,354	57,4	0,0402	0,169	0,131	3,06	0,0421	18,1	0,0619	0,205	0,00758	0,00238	<0.00114	0,00211	0,00171	ERR	0,00655	0,913	1%	0,00717	1,06
ap30a08	ALF_128_SN	<0.200	0,159	80700	80000	81700	68100	1,05	2,89	4,14	44,3	44,7	0,885	60,7	0,0629	0,149	0,247	0,133	0,0617	18,6	0,146	0,199	0,00692	0,00233	<0.00130	0,00194	<0.00205	ERR	0,0138	1,06	2%	0,00826	1,03
ap30a09	ALF_128_SN	<0.266	0,188	74200	80000	76600	67900	1,24	3,72	3,45	51,1	41	0,431	50,5	0,0277	0,117	0,272	0,0973	0,0272	16,6	0,0784	0,137	0,0112	0,00291	0,0018	0,00141	<0.00228	ERR	0,00554	0,849	1%	0,00351	0,808
ap30a10	ALF_128_SN	<0.315	0,153	77400	80000	78700	68000	1,2	2,28	2,42	43,6	42,9	0,306	52,4	0,032	0,0722	0,103	0,109	0,0292	16,4	0,0565	0,107	0,00433	0,00211	<0.00192	<0.00199	<0.00164	ERR	0,00729	0,819	1%	0,00945	0,819
ap30a11	ALF_128_SN	<0.218	0,131	90400	80000	81700	68700	0,914	4,31	3,21	46,9	44,9	0,456	58,9	0,0307	0,132	0,238	0,0998	0,0401	18,1	0,108	0,24	0,00551	0,00252	0,00729	0,00166	<0.00118	ERR	0,00964	1,28	1%	0,00472	0,678
ap30a12	ALF_128_SN	<0.537	0,186	60100	80000	73800	68300	0,914	1,48	1,97	47,7	45,1	0,271	48	0,0751	<0.0749	0,0529	0,0821	0,0323	14,1	0,0541	0,135	<0.00544	<0.00290	<0.00283	<0.00218	<0.00237	ERR	0,00934	0,414	1%	0,00767	0,708
ap30a13	ALF_128_SN	<0.203	0,141	100200	80000	81700	68400	0,907	6,79	3,79	57,1	52,2	0,645	51,4	0,0364	0,12	0,157	0,111	0,0437	16	0,0766	0,213	0,00377	0,00292	<0.00110	0,00249	<0.00122	ERR	0,00803	0,827	1%	0,00561	0,624
ap30a14	ALF_128_SN	<0.103	0,137	102900	80000	80700	66300	1,26	7,37	4,91	49,1	50,2	0,571	51,7	0,0294	0,12	0,188	0,174	0,0662	17,8	0,119	0,347	0,00684	0,00285	0,0012	0,00191	0,00106	ERR	0,0168	1,05	3%	0,00586	0,617
ap30a15	ALF_128_SN	<0.144	0,123	90200	80000	84000	67900	1,21	7,4	5,5	44,4	44	0,564	46,3	0,024	0,102	0,175	0,511	0,0479	14,9	0,0902	0,166	0,0049	0,00191	<0.00090	0,00251	<0.00103	ERR	0,00791	0,84	1%	0,00512	0,518
ap30a16	ALF_128_SN	<0.196	0,127	86100	80000	82800	68000	1,61	4,79	3,07	47,6	45,6	0,331	45	0,0349	0,0761	0,0935	0,0725	0,0538	14,8	0,0951	0,275	0,00562	0,00254	<0.00105	0,00291	<0.00100	ERR	0,00923	0,787	1%	0,00526	0,425
ap30a17	ALF_128_SN	<0.286	0,158	83600	80000	80300	69200	0,989	2,65	2,81	48,4	49,2	0,418	43,3	0,0497	0,0727	0,0873	0,0847	0,0529	12,9	0,0574	0,132	<0.00315	0,00198	<0.00156	0,00208	<0.00204	ERR	0,0125	1,65	0%	0,00554	0,381
ap30a18	ALF_128_SN	<0.280	0,113	84600	80000	79500	68200	1,06	2,39	3,44	44,6	45,8	0,325	40,5	0,0599	0,0805	0,0674	0,0603	0,0446	12,8	0,0532	0,164	<0.00331	0,00253	<0.00123	<0.00105	<0.00196	ERR	0,00891	1,15	0%	0,00403	0,402
std-3	Nist 610	474	0,625	418	81500	81800	81100	449	438	440	468	443	323	511	445	271	431	395	363	451	438	455	446	437	447	438	444	ERR	59,1	424	38100%	455	459
std-4	Nist 610	478	0,468	408	81500	81200	81900	451	444	442	452	477	327	520	451	269	429	397	369	453	442	451	448	437	451	440	448	ERR	60,1	428	38700%	460	464
ap30a21	ALF_128_SN	<0.261	0,129	86400	80000	80800	67500	1,41	3,39	2,91	44,4	55	0,431	41,9	0,0634	0,162	0,32	0,345	0,331	13,8	0,122	3,29	0,0414	0,0153	0,0127	0,00877	0,0156	ERR	0,0573	1,48	0,168	0,0249	0,8
ap30a22	ALF_128_SN	<0.183	0,116	94000	80000	82100	65900	1,07	3,02	3,29	47	44,2	0,476	44,8	0,0488	0,131	0,159	0,108	0,102	13,7	0,0935	0,299	0,0138	0,00386	0,00366	0,00254	0,00425	ERR	0,0144	1,31	0,0363	0,0106	0,433
ap30a23	ALF_128_SN	<0.194	0,0981	83100	80000	82100	67400	1,06	3,68	2,68	44	43,6	0,287	39,9	0,0367	0,0917	0,0957	0,0642	0,0454	12,6	0,0718	0,193	0,00819	0,0028	<0.00140	<0.00120	<0.00181	ERR	0,0102	0,64	0,0118	0,00877	0,363
ap30a24	ALF_128_SN	<0.354	0,135	68700	80000	76900	68300	1,06	1,78	1,91	42,7	40,9	0,311	36,9	0,201	0,0965	0,171	0,0665	0,0705	10,4	0,124	0,219	0,00371	0,00188	0,00165	<0.00193	<0.00267	ERR	0,0158	5,24	0,0273	0,0212	0,272
ap30a25	ALF_128_SN	<0.386	0,164	78200	80000	77000	66900	1,16	2,13	2,83	52,1	47,6	0,37	36,8	0,184	0,0876	0,121	0,0855	0,0723	12,7	0,129	0,334	0,00943	0,00449	<0.00234	<0.00212	0,00243	ERR	0,0156	1,54	0,0157	0,0229	0,304
ap30a26	ALF_128_SN	<0.384	0,136	76900	80000	77600	67400	0,935	1,96	1,97	44,2	45,1	0,278	36,4	0,046	0,135	0,116	0,0494	0,0713	11,1	0,0626	0,185	0,00453	0,00278	<0.00136	0,00349	<0.00183	ERR	0,00685	0,803	0,0166	0,00441	0,337
ap30a27	ALF_128_SN	<0.393	0,122	78600	80000	78900	68100	0,989	3,82	2,81	42,2	40,2	0,37	36,3	0,0991	0,111	0,236	0,0847	0,0485	11,4	0,0783	0,14	0,00734	0,00301	<0.00156	<0.00178	<0.00218	ERR	0,00791	1,06	0,00918	0,00464	0,333
ap30a28	ALF_128_SN	<0.364	0,138	71900	80000	76700	68200	0,821	1,85	2,08	40,1	40,7	0,32	35,9	0,0322	0,119	0,0605	0,0695	0,0389	10,6	0,0729	0,165	<0.00461	<0.00245	<0.00233	<0.00178	<0.00212	ERR	0,0166	0,678	0,00342	0,00589	0,328
ap30a29	ALF_128_SN	<0.205	0,106	86400	80000	80400	67700	0,927	6,49	2,85	48,1	45,1	0,331	39,3	0,0541	0,12	0,168	0,0648	0,0381	12,7	0,102	0,276	0,0144	0,0024	<0.00158	0,00169	<0.00251	ERR	0,00901	1,15	0,0445	0,00589	0,425
ap30a30	ALF_128_SN	<0.336	0,144	76500	80000	76300	68400	1,17	2,21	2,78	47	43,7	0,32	38,2	0,275	0,126	0,053	0,0612	0,0653	16,4	0,15	0,345	0,00983	0,00444	<0.00176	<0.00165	<0.00216	ERR	0,012	0,66	0,0136	0,0362	0,35
ap30a31	ALF_128_SN	<0.739	0,198	58100	80000	73300	68000	4,14	3,44	3,44	67,7	64,3	1,16	35,6	1,75	0,136	0,159	0,121	0,324	15,2	0,669	1,2	0,0291	0,0176	0,0203	0,00803	0,0156	ERR	0,0812	2,09	0,0337	0,262	0,273
ap30a32	ALF_128_SN	<0.275	0,146	77100	80000	76800	68900	0,948	2,26	2,03	41,9	43,2	0,304	39,6	0,0979	0,177	0,0357	0,0636	0,0356	11,6	0,494	0,33	<0.00412	<0.00201	<0.00227	0,00309	<0.00247	ERR	0,00399	0,602	0,00484	0,00319	0,342
ap30a33	ALF_128_SN	<0.304	0,125	71600	80000	81900	68000	1,2	2,62	2,4	42,5	44,6	0,262																				

Figura 54 Andamento del segnale in funzione dello spostamento radiale (direzione esterno-interno)



5.1.3 Risultati resti Grotta dei Colombi presso Cala Fighera (Capo Sant'Elia, Cagliari)

La tabella 7 riporta i risultati ottenuti per le determinazioni di As, Cd, V, Zn, Sn, Be, Cu, Pb e fosforo ottenuti per tre resti umani provenienti dalla Grotta dei Colombi presso Cala Fighera.

Tabella 7 ppm As, Cd, V, Zn, Sn, Be, Cu e g/kg P nei resti umani della Grotta dei Colombi

	As ppm	Be ppm	Cd ppm	Cu ppm	Pb ppm	Sn ppm	V ppm	Zn ppm	P g/Kg
1OLS	1,46 ± 0,07	0,17 ± 0,01	0,52 ± 0,02	9,97 ± 0,50	8,8 ± 0,35	0,29 ± 0,02	44,67 ± 2,23	181,3 ± 9,1	94,4 ± 5,7
1OLI	2,74 ± 0,14	0,3 ± 0,02	0,55 ± 0,02	9,21 ± 0,46	17,7 ± 0,89	0,53 ± 0,03	9,06 ± 0,45	234,9 ± 11,7	86,7 ± 4,3
1OC	1,47 ± 0,07	0,03 ± 0,00	0,56 ± 0,02	10,21 ± 0,51	25,5 ± 1,28	0,12 ± 0,01	0,84 ± 0,04	184,7 ± 9,2	106 ± 5,3
Max	2,74	0,3	0,56	10,2	25,5	0,53	9,06	234,9	106
Min	1,46	0,03	0,52	9,21	8,8	0,12	0,84	181,3	86,7
Mediana	1,47	0,17	0,55	9,97	17,7	0,29	4,67	184,7	94,4

5.1.4 Risultati Necropoli di Iloi-Ispiluncas presso Salto di Lochele (Sedilo, provincia di Oristano)

Le tabelle 8 e 9 riportano i risultati ottenuti per le determinazioni di As, Cd, V, Zn, Sn, Be, Cu, Pb e P ottenuti per 12 resti umani e due campioni i suolo provenienti dalla necropoli di Iloi Ispiluncas.

Tabella 8 mg/kg As, Cd, V, Zn, Sn, Be, Cu e g/kg P nei resti umani della Necropoli di Iloi-Ispiluncas

	As ppm			Be ppm			Cd ppm			Cu ppm			Pb ppm			Sn ppm			V ppm			Zn ppm			P g/Kg		
SL5S5N443	0,41	±	0,02	0,12	±	0,01	0,97	±	0,04	171,2	±	8,6	2,97	±	0,12	0,06	±	0,004	14,6	±	0,73	1322	±	66,1	83,2	±	4,99
SL2S23N1159	1,49	±	0,07	1,70	±	0,14	2,15	±	0,09	8,21	±	0,4	9,84	±	0,39	0,25	±	0,018	29,3	±	1,47	243,3	±	12,2	124,2	±	7,45
SL5S5NH42	0,63	±	0,03	0,27	±	0,02	1,71	±	0,07	157,4	±	7,9	5,30	±	0,21	0,06	±	0,004	28,1	±	1,41	1483	±	74,2	143,4	±	8,60
L3S1N773	0,27	±	0,01	0,20	±	0,02	0,4	±	0,02	4,86	±	0,2	12,34	±	0,49	0,06	±	0,004	3,4	±	0,17	365,2	±	18,3	76,5	±	4,59
SL2S23N1161	1,12	±	0,06	1,24	±	0,10	2,05	±	0,08	8,01	±	0,4	8,50	±	0,34	0,31	±	0,022	34,5	±	1,73	279,1	±	14,0	136,2	±	8,17
SL5S5N462	0,53	±	0,03	0,25	±	0,02	2,18	±	0,09	232,6	±	11,6	4,56	±	0,18	0,06	±	0,004	21,7	±	1,09	1957	±	97,8	102,0	±	6,12
SL5S1NCELLA	0,3	±	0,02	0,07	±	0,01	1,44	±	0,06	188,8	±	9,4	2,61	±	0,10	0,09	±	0,006	23,4	±	1,17	1431	±	71,5	156,0	±	9,36
Max	1,49			1,7			2,18			232,6			12,34			0,31			34,5			1957			156		
Min	0,27			0,07			0,4			4,86			2,61			0,06			3,4			243,3			76,51		
Mediana	0,53			0,25			1,71			157,4			5,3			0,06			23,4			1322			124,2		

Tabella 9 mg/kg As, Cd, V, Zn, Sn, Be, Cu e g/kg P suoli della Necropoli di Iloi-Ispiluncas Cu e g/kg P suoli della Necropoli di Iloi-Ispiluncas

	As ppm	Cd ppm	V ppm	Zn ppm	Sn ppm	Be ppm	Cu ppm	Pb ppm	P g/Kg
SV5	1,44	0,26	10,82	275,24	0,41	0,38	120,38	32,41	17,98
SV7	0,92	0,08	7,90	109,68	0,20	0,32	13,93	33,94	6,40

5.1.5 Risultati resti Animali Località Pagliare di Sassa e Madonna della Strada, Scoppito

Sono di seguito riportati i risultati ottenuti sui 7 campioni animali del Bacino aquilano (Località Pagliare di Sassa e Madonna della Strada, Scoppito) risalenti al tardo-antico e medio pleistocene (Tab.10). Tutti i campioni - *Elephas (Palaeoloxodon)*, *Stephanorhinus hundsheimensis* Toulou (rinoceronte), *Hippopotamus antiquus* Desmarest (ippopotamo), *Megaloceros savini* Dawkins (cervo) - provengono da animali della classe dei mammiferi. Tale selezione consente di semplificare la valutazione delle ipotesi relative all'alimentazione di queste specie animali e di confrontarlo, eventualmente, con animali attuali appartenenti a medesima classe, nonché genere. È evidente come in questa valutazione sia necessario tenere in considerazione gli inevitabili fattori di incertezza associati alle forti variazioni climatiche ed alle conseguenti mutazioni eco-faunistiche, soprattutto per periodi caratterizzati da intensa attività vulcanica (con presumibili immissioni naturali nell'ambiente di una serie di elementi come ad esempio As, Cd).

Tabella 10 Concentrazioni di As, Be, Cd, Cu, Pb, Sb, Sn, V, Zn campioni Scoppito (tessuto osseo).

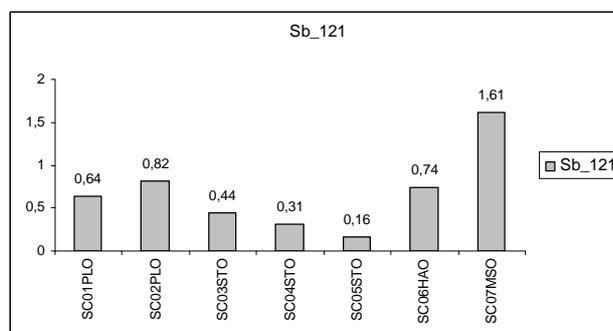
				Zn	V	Sn	Be	Sb	Cu	As	Cd	Pb	Cd/Zn*10 ³	Pb/Zn*10 ³	Cd/Pb
1	Elephas (Palaeoloxodon)	zanna	SC01PLO	124,7	3,21	0,6	0,46	0,64	8,24	0,74	0,35	21,55	6,01	172,81	0,03
2		costola	SC02PLO	91,4	1,47	0,5	0	0,82	5,4	0,54	0,21	0,58	10,61	6,35	1,67
3	Stephanorhinus hundsheimensis Toula (rinoceronte)	testa	SC03STD	145,2	5,02	1,5	0,22	0,44	9,24	1,09	0,09	0,71	2,82	4,89	0,58
4		costola	SC04STO	110,2	1,08	1,6	0,05	0,31	10,42	0,42	0,92	4,21	7,89	38,2	0,21
5		vertebra	SC05STD	131,4	2,47	5	0,02	0,16	6,54	0,55	1,12	0,87	7,99	6,62	1,21
6	Hippopotamus antiquus Desmarest pleistocene	dente	SC06HAD	147,3	0,26	0,4	0,32	0,74	7,88	1,64	1,24	1,08	8,42	7,33	1,15
7	Megaloceros savini Dawkins	osso lunco	SC07MSO	106,8	0,87	0,7	0,12	1,61	2,45	1,03	0,78	80,7	7,3	755,62	0,01
				Zn	V	Sn	Be	Sb	Cu	As	Cd	Pb	Cd/Zn*10 ³	Pb/Zn*10 ³	Cd/Pb
			N	7	7	7	7	7	7	7	7	7	7	7	7
			Min	91,40	0,26	0,40	0,00	0,16	2,45	0,42	0,09	0,58	2,82	4,89	0,01
			Max	147,30	5,02	5,00	0,46	1,61	10,42	1,64	1,24	80,70	10,61	755,62	1,67
			Sum	857,0	14,4	10,3	1,2	4,7	50,2	6,0	4,71	109,7	51,0	991,8	4,9
			Mean	122,43	2,05	1,47	0,17	0,67	7,17	0,86	0,672	15,67	7,29	141,69	0,69
			Std. error	7,837	0,621	0,616	0,065	0,180	1,004	0,162	0,173	11,210	0,910	104,871	0,248
			Variance	429,889	2,703	2,652	0,030	0,226	7,051	0,183	0,209	879,704	5,795	76986,060	0,430
			Stand. dev	20,734	1,644	1,629	0,172	0,475	2,655	0,428	0,456	29,660	2,407	277,464	0,656
			Median	124,700	1,470	0,700	0,120	0,640	7,880	0,740	0,78	1,080	7,890	7,330	0,580
			25_prcntil	106,800	0,870	0,500	0,020	0,310	5,400	0,540	0,21	0,710	6,010	6,350	0,030
			75_prcntil	145,200	3,210	1,600	0,320	0,820	9,240	1,090	1,12	21,550	8,420	172,810	1,210
			Skewness	-0,199	1,005	2,197	0,815	1,361	-0,820	1,036	-0,104	2,330	-0,886	2,407	0,357
			Kurtosis	-1,191	0,511	5,092	-0,521	2,455	0,580	0,651	-1,978	5,512	1,906	5,901	-1,649
			Geom._mean	120,874	1,462	1,001	0,000	0,541	6,592	0,776	0,488	3,113	6,835	25,755	0,262

Si può notare come i dati ottenuti soffrano di una volatilità associabile probabilmente alla diversità tra specie animali considerate e all'esiguità numerica di campioni analizzati per ciascuna specie. Ogni reperto archeologico rappresenta una porzione di storia irripetibile; pertanto per ogni campione è stata utilizzata solo una minima quantità di reperto (0,2-0,3 g) e le determinazioni sono state condotte in singolo. I dati ottenuti sono stati confrontati con quelli riportati da altri autori.

5.1.5.1 Antimonio

I valori ottenuti per l'antimonio (Fig. 55) sono compresi tra 0,16 mg/kg (vertebra rinoceronte) e 1,61 mg/kg (osso lungo cervo). Il valore medio ottenuto è pari a 0,67 mg/kg (s.t. 0,475 mg/kg) ed il valore mediano è 0,64 mg/kg.

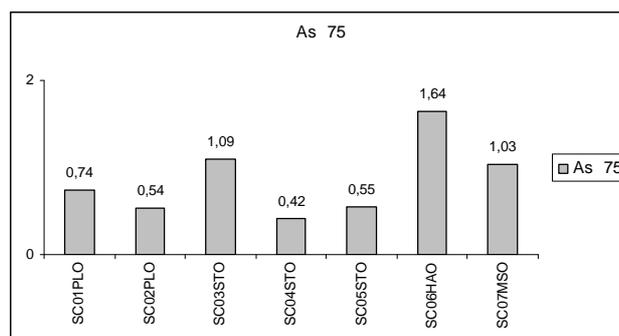
Figura 55 Distribuzione dei valori di Sb in mg/kg (materia secca) rilevati nella popolazione di Scoppito



5.1.5.2 Arsenico

La media determinata sui 7 campioni è 0,86 mg/kg (s.t. 0,43 mg/kg) e la mediana è pari a 0,74 mg/kg (zanna elefante). I livelli riscontrati (Fig. 56) sono confrontabili con analoghi lavori (carnivori 0,139-4,16 mg/kg, Millána et al. 2008)⁶⁵. I risultati sono distribuiti tra un minimo di 0,42 mg/kg (costola rinoceronte) e un massimo di 1,64 mg/kg (dente ippopotamo).

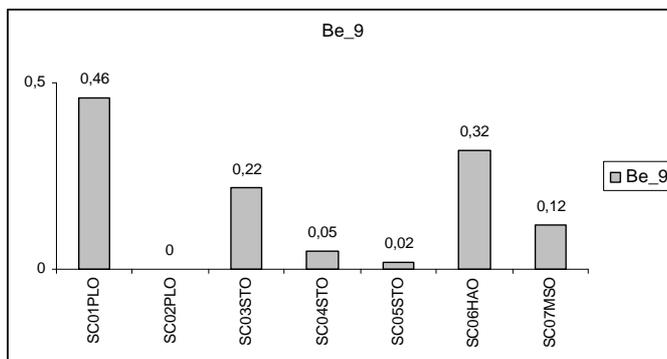
Figura 56 Distribuzione dei valori di As in mg/kg (materia secca) rilevati nella popolazione di Scoppito



5.1.5.3 Berillio

I valori ottenuti per il berillio (Fig.57) sono compresi tra un minimo di 0 mg/kg (costola elefante) e un massimo di 0,46 mg/kg (zanna di elefante). La media è 0,17 mg/kg (s.t. 0,172 mg/kg) e la mediana è 0,12 mg/kg (osso lungo cervo).

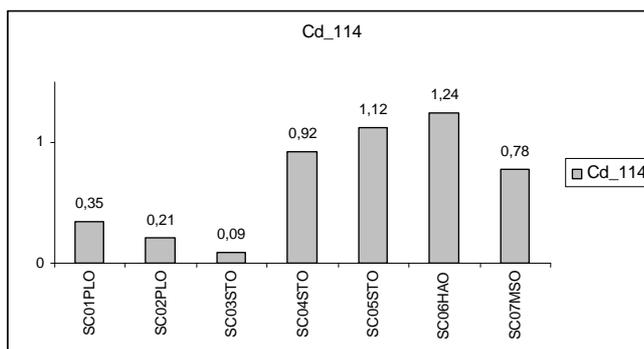
Figura 57 Distribuzione dei valori di Be in mg/kg (materia secca) rilevati nella popolazione di Scoppito



5.1.5.4 Cadmio

I valori ottenuti per il cadmio (Fig.58) sono compresi tra 0,41 mg/kg (testa rinoceronte) e 1,24 mg/kg (dente ippopotamo); essi sono leggermente superiori a quelli ottenuti da studi analoghi su animali di diverso ordine (canidi $0,11 \pm 0,12$ mg/kg, Lanocha et al. 2012)⁶⁶ (carnivori 0,004-0,007 mg/kg, Millána et al. 2008)⁶⁵. Il valore medio ottenuto è 0,87 mg/kg (s.t. 0,262 mg/kg) e la mediana è 0,87 mg/kg (costola rinoceronte).

Figura 58 Distribuzione dei valori di Cd in mg/kg (materia secca) rilevati nella popolazione di Scoppito



5.1.5.5 Piombo

I valori di piombo sono distribuiti tra un minimo di 0,58 mg/kg (costola di elefante) ed un massimo di 80,7 mg/kg (vertebra rinoceronte). Tali valori (fig.59-60) sono superiori rispetto a quelli ottenuti da studi analoghi su animali di diverso ordine (canidi $1,52$ mg/kg \pm $1,62$ mg/kg, Lanocha et al. 2012)⁶⁶ (carnivori 0,038-0,075 mg/kg, Millána et al. 2008)⁶⁵. Il campione di zanna di elefante presenta un valore di piombo prossimo a 22 mg/kg. Detti

valori sono verosimilmente condizionati da contaminazioni verificatesi in fase di campionamento e/o analisi e pertanto non sono presi in considerazione nelle successive valutazioni statistiche.

Figura 59 Distribuzione dei valori di Pb in mg/kg (materia secca) rilevati nella popolazione di Scoppito (tutti)

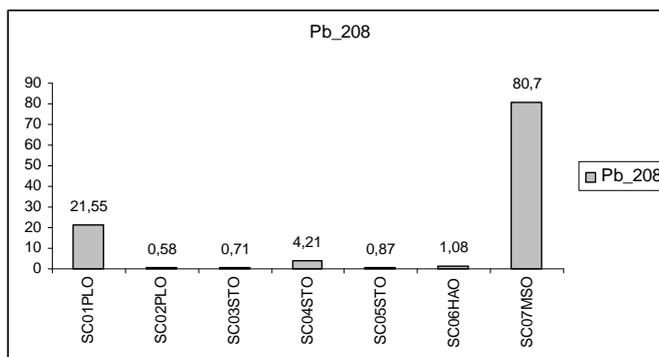
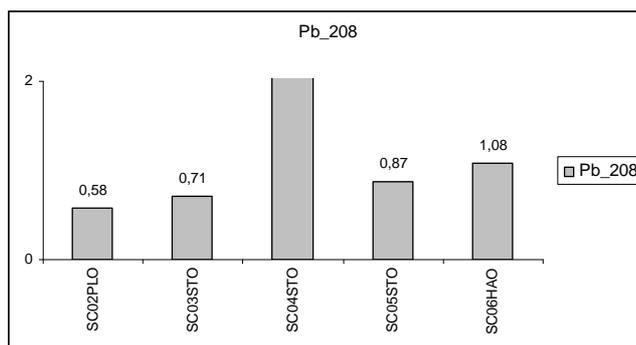


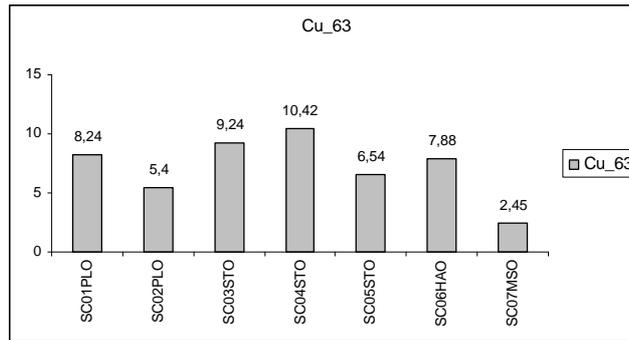
Figura 60 Distribuzione dei valori di Pb in mg/kg (materia secca) rilevati nella popolazione di Scoppito



5.1.5.6 Rame

I risultati ottenuti (Fig.61) sono compresi tra 2,45 mg/kg (osso lungo cervo) e 10,42 mg/kg (costola rinoceronte); essi sono confrontabili con i dati riportati in alcuni lavori: canidi $0,05 \pm 5,44$ mg/kg (Lanocha et al. 2012)⁶⁶, carnivori 0,9-8,14 mg/kg (Milláana et al. 2008)⁶⁵. La media ottenuta è 7,2 mg/kg (s.t. 2,65 mg/kg) e la mediana 7,88 mg/kg.

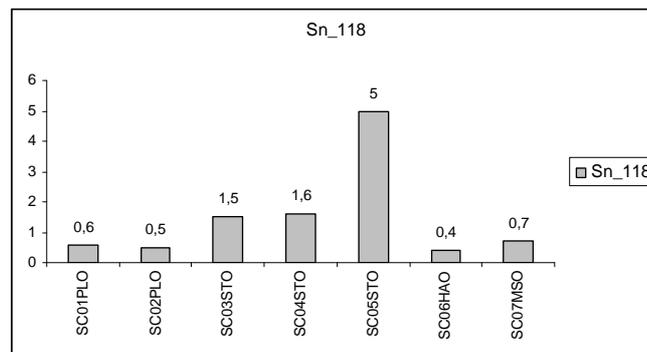
Figura 61 Distribuzione dei valori di Cu in mg/kg (materia secca) rilevati nella popolazione di Scoppito



5.1.5.7 Stagno

Le concentrazioni rilevate per lo stagno (Fig. 62) sono comprese tra un minimo di 0,40 mg/kg (dente ippopotamo) ed un massimo di 5,0 mg/kg (vertebra rinoceronte). Il valore medio è 2,06 mg/kg (s.t. 1,63 mg/kg) e la mediana è 0,70 mg/kg (osso lungo cervo).

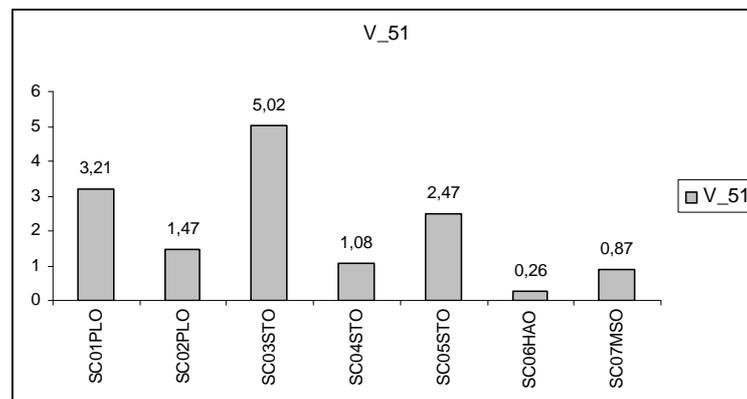
Figura 62 Distribuzione dei valori di Sn in mg/kg (materia secca) rilevati nella popolazione di Scoppito



5.1.5.8 Vanadio

I valori di vanadio riscontrati (Fig.63) sono compresi tra 0,26 mg/kg (dente ippopotamo) e 5,02 mg/kg (testa rinoceronte). La media è 2,05 mg/kg (s.t. 1,64 mg/kg) e la mediana 1,47 mg/kg (costola elefante).

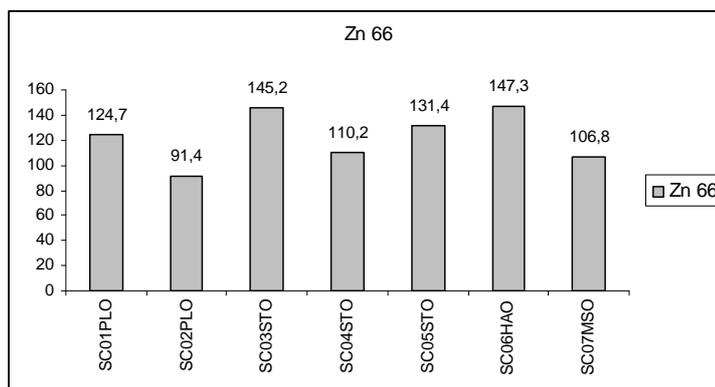
Figura 63 Distribuzione dei valori di V in mg/kg (materia secca) rilevati nella popolazione di Scoppito



5.1.5.9 Zinco

I valori di zinco determinati (Fig.64) sono compresi tra 91 mg/kg (costola di elefante) e 147 mg/kg (dente di ippopotamo); tali dati sono confrontabili con quelli ottenuti in lavori analoghi su altre tipologie animali: canidi 80.70 ± 53.20 mg/kg (Lanocha et al. 2012)⁶⁶, carnivori 128-173 mg/kg (Millána et al. 2008)⁶⁰. Il valore mediano determinato è 125 mg/kg (zanna di elefante). La deviazione standard è pari a 20 mg/kg (circa il 16% della mediana) con una dispersione attorno alla media non particolarmente elevata.

Figura 64 Distribuzione dei valori di Zn in mg/kg (materia secca) rilevati nella popolazione di Scoppito



5.2 Spettrofotometria UV-VIS

Sono di seguito riportati (Tabelle 11-16) i risultati ottenuti per le determinazioni della concentrazione di fosforo (mg/kg) in alcuni campioni disponibili delle tre aree oggetto di studio.

Tabella 11 concentrazione di fosforo (g/kg) riscontrata in alcuni campioni della necropoli di Alfedena

Campioni	P (g/Kg)			P (g/Kg)
ALF4DX	135,2	±	8,1	max 153,5
A47DX	138,1	±	8,3	min 84,4
A79DX	125,5	±	7,5	mediana 131,1
A124DX	112,2	±	6,7	
A45DX	132,5	±	8,0	
A90SN	138,8	±	8,3	
A112DX	131,7	±	7,9	
A64DX	87,2	±	5,2	
A105DX	129,9	±	7,8	
A65DX	130,5	±	7,8	
A118DX	113,3	±	6,8	
A123SN	144,7	±	8,7	
A86DX	142,4	±	8,5	
A84SN	110,8	±	6,6	

A81DX	123,9	±	7,4
ALF1DX	132,2	±	7,9
A74SN	153,4	±	9,2
ALF10DX	84,4	±	5,1

Tabella 12 concentrazione di fosforo (g/kg) riscontrata in alcuni campioni di resti umani e di suolo (Sedilo-Lochele)

Campioni					
SL555N443	83,2	±	5,0	max	156
SL2S23N1159	124,2	±	7,5	min	76,5
SL555NH42	143,4	±	8,6	mediana	124,2
L3S1N773	76,5	±	4,6		
SL2S23N1161	136,2	±	8,2		
SL555N462	102	±	6,1		
SL555NCELLA	156	±	9,4		

Tabella 13 concentrazione di fosforo (g/kg) riscontrata in alcuni campioni di resti umani recuperati nella Grotta dei Colombi

Campioni	P (g/Kg)			P (g/Kg)	
1OLS	94,4	± 5,7	max	105,9	
1OLI	86,7	± 5,2	min	86,7	
1OC	105,9	± 6,4	mediana	94,4	

I risultati ottenuti evidenziano, per ciascun sito valutato, distribuzioni non normali delle concentrazioni di fosforo nei reperti (Tabelle 11-13).

Tabella 14 valutazione normalità distribuzione concentrazione fosforo dei campioni di Alfedena

	0 Alfedena
N	18
Shapiro-Wilk_W	0,9009
p(normal)	0,05969
Jarque-Bera_JB	2,985
p(normal)	0,2248
p(Monte_Carlo)	0,0652
Chi^2	2,8889
p(normal)	0,089192
Chi^2_OK_(N>20)	NO
Anderson-Darling_A	0,7275
p(normal)	0,04733

Tabella 15 valutazione normalità distribuzione concentrazione fosforo dei campioni di Sedilo-Lochele

	0 Sedilo L.
N	7
Shapiro-Wilk_W	0,9338
p(normal)	0,5837

Capitolo 5: Risultati

Jarque-Bera_JB	0,6587
p(normal)	0,7194
p(Monte_Carlo)	0,4407
Chi^2	0,42857
p(normal)	0,51269
Chi^2_OK_(N>20)	NO
Anderson-Darling_A	0,2497
p(normal)	0,6189

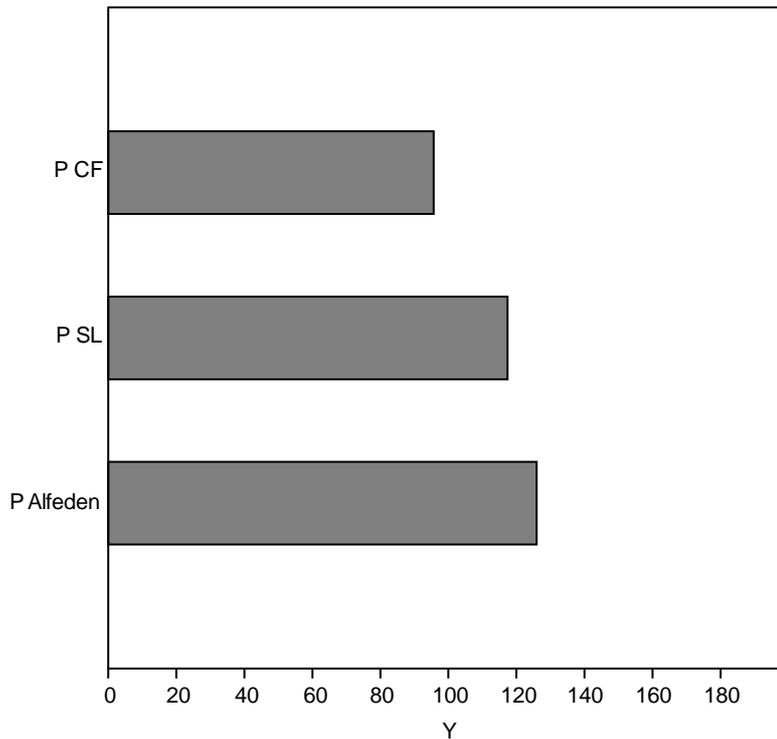
Tabella 16 valutazione normalità distribuzione concentrazione fosforo dei campioni della Grotta dei Colombi

	0	Colombi
N		3
Shapiro-Wilk W		0,9871

Il confronto dei valori mediani fosforo rilevati evidenzia significative differenze nella distribuzione delle concentrazioni tra i reperti (vedi figura 65)

Figura 65 Confronto mediane e test Kolmogorov Smirnov per i tre gruppi di resti umani

	ALFEDENA_VS._SEDILO-LOCHELE	SEDILO-LOCHELE_VS._COLOMBI	COLOMBI_VS._ALFEDENA
D:	0,31746	D: 0,57143	D: 0,88889
P(SAME):	0,5997	p (same): 0,3399	p (same): 0,0125
PERMUTATION_P:	0,5444	Permutation_p: 0,4048	Permutation_p: 0,0115



I livelli mediani di fosforo nei resti nella Necropoli di Alfedena (mediana 131 mg/kg, 126 media mg/kg) sono significativamente maggiori ($p > 95\%$) dei corrispondenti valori delle necropoli di Capo Fighera (mediana 94 mg/kg, 96 media mg/kg). Non si evidenziano differenze significative dei livelli di fosforo osseo con quelli della Necropoli di Sedilo Lochele (mediana 124 mg/kg, media 117 mg/kg). I dati hanno confermato la variabilità morfologica conseguente al differente stato di conservazione dei campioni (i resti della Necropoli di Alfedena sono sepolti singolarmente in tombe di pietra mentre i resti di Sedilo Lochele e della Grotta dei Colombi sono interrati collettivamente); in particolare i dati di concentrazione di fosforo nei reperti provenienti dalla necropoli di Sedilo Lochere soffrono di una dispersione maggiore rispetto a quelli degli altri due siti. Tale disomogeneità potrebbe essere riconducibile alle differenti condizioni di conservazione dei reperti (sepoltura interrata e sepoltura in cassa di pietra).

6. Discussione

Nell'ambito delle attività della ricerca, sono state determinate le concentrazioni di As, Be, Cd, Cu, Pb, Sb, Sn, V, Zn in 153 campioni di tessuto osseo umano nonché 12 di suolo provenienti dalla Necropoli Sannita di Alfedena (Aq) risalente al 2600-2400 B.P. I campioni (sequenza scheletrica totale di 96 individui di età compresa tra 20 e 64 anni, per circa 2/3 di sesso maschile) sono stati forniti dal Dip. Biologia Animale e dell'Uomo dell'Università di Roma "La Sapienza" (Prof. Alfredo Coppa). I reperti appartengono ad individui provenienti da un ristretto ambito territoriale, nel medesimo periodo storico ed in medesima condizione di sepoltura (singola in cassa di pietra). Sono stati analizzati inoltre 3 resti umani (osso lungo superiore, inferiore ed un osso corto) e diversi reperti ossei animali (ovo-caprini e avifauna) provenienti dalla grotta dei Colombi (dintorni di Cagliari, presso Cala Fighera) e 12 campioni provenienti dalla Necropoli di Iloi-Ispiluncas presso Salto di Lochele (Sedilo, provincia di Oristano). Sono state, poi, valutate le concentrazioni di elementi in 7 campioni di tessuto osseo animale, provenienti dai reperti animali dell'area del Bacino aquilano (Località Pagliare di Sassa e Madonna della Strada, Scoppitto) e risalenti al tardo-antico e medio pleistocene (2.58 Ma -11700 a). L'utilizzo di questi reperti è stato autorizzato dalla Sovrintendenza dei beni archeologici dell'Abruzzo.

Le determinazioni sono state condotte in Q-ICP-MS (Quadrupole Inductively Coupled Mass Spectrometry). I risultati ottenuti mostrano livelli dei metalli in linea con precedenti lavori pubblicati. La particolare tipologia di sepoltura (casse in pietra singole) ha consentito di ipotizzare che le concentrazioni rilevate per i diversi metalli nel tessuto osseo sono afferenti alla sola assunzione alimentare e non ad altri processi di contaminazione (dilavaggio suolo, contatto con materiali per la sepoltura, diagenesi, presenza di monili). In particolare, l'eventuale contaminazione dovuta alla diagenesi è stata valutata attraverso la determinazione dei medesimi metalli in residui di suolo aderenti alla superficie dell'osso.

I possibili fenomeni di contaminazione del campione nella fase preparativa sono stati valutati attraverso il controllo di qualità interno del metodo (analisi dei bianchi matrice/reagenti e del Materiale Certificato di Riferimento IMEP 111 Moroccan Rock Phosphate). La possibilità di un confronto diretto tra le concentrazioni di metalli rilevate nei campioni non è semplice in termini statistici: infatti ogni campione di tessuto osseo riguarda un individuo diverso che -in quanto tale per motivi biologici, nutrizionali, patologici e fisiologici- esibisce una composizione elementare differente. Conseguentemente, i dati riguardanti l'imprecisione analitica, stimati dallo scarto tipo

relativo, evidenziano una distribuzione elevata attorno al valore stimato, in perfetta analogia con altre tipologia di dati (per esempio dati di consumo alimentare).

6.1 I resti umani della Necropoli Alfedena

Le determinazioni sono state condotte su di un totale di 153 campioni di ossa e 10 campioni di suolo. La popolazione della necropoli era formata da 68 individui di sesso maschile (49%) e 40 di sesso femminile (29%). Per i restanti 30 individui (per lo più infanti) le determinazioni antropometriche non hanno consentito di stabilirne il sesso. Il 18% della popolazione era costituito da individui di età inferiore a 18 anni, il 38% da individui di età compresa tra 18 e 40 anni e il 43% da individui over 40 anni. Per alcuni individui non è stato possibile stabilire l'età. Lo studio ha preso in considerazione i livelli di presenza nelle ossa di taluni elementi di interesse sanitario. A tale scopo sono stati valutati i livelli di presenza di As, Be, Cd, Cu, P, Pb, Sb, Sn, V e Zn, in sezioni di resti di ossa lunghe (tibiae) di ciascun individuo. Allo scopo di valutare l'effetto contaminante del suolo sul tessuto sono state rimosse eventuali tracce di terreno aderenti all'osso. Tutti i resti provengono da sepolture in cassa chiusa di pietra. I livelli medi riscontrati dei diversi elementi, in accordo con altri analoghi studi, mostrano valori (in particolare di cadmio e piombo) inferiori a quelli riportati in studi eseguiti su individui moderni. L'interesse è stato focalizzato in particolare su cadmio, arsenico e piombo, dato il rilievo sanitario e tossicologico che oggi si traduce ancora nella valutazione del rischio associato all'ingestione di tali alimenti. Come noto, la principale fonte di molti contaminanti è associata alla dieta. Alcuni alimenti in particolare rappresentano il veicolo preferenziale per l'ingestione di taluni di essi. È noto, ad esempio, come l'ingestione di mercurio sia attribuibile principalmente al consumo di prodotti ittici (in particolare quelle specie ai vertici della catena alimentare, come i pesci predatori). Gli alimenti che presentano i livelli di cadmio maggiori sono i cereali, alcune tipologie di carne (equina ed organi interni), i prodotti ittici, alcune alghe ed i funghi. La valutazione del rischio prevede la sua caratterizzazione attraverso la stima dell'esposizione (III fase del processo di valutazione del rischio), nonché l'identificazione e caratterizzazione del pericolo. Elevati consumi di prodotti contenenti concentrazioni ancorché non elevate di xenobiotico possono comportare un alto rischio per la salute. È il caso dell'assunzione di cadmio attraverso una dieta ricca di cereali (alimenti che contengono quantità modeste di cadmio ma caratterizzati da un consumo generalmente elevato). In modo analogo la valutazione della sicurezza alimentare prende in considerazione tutti quegli elementi che, parimenti, tendono ad accumularsi negli organismi biomagnificando e biaccumulando (Piombo e arsenico).

In questo senso, la valutazione della presenza di taluni elementi in bioindicatori, come ad esempio le ossa, può rappresentare un metodo di indagine atto a relazionare gli effetti di contaminazione globale dell'ambiente, dovuti a cause naturali ed antropiche, mettendole in relazione con la loro presenza in tessuti bersaglio. La valutazione della presenza dei contaminanti, selezionati in reperti antichi e fossili, rappresenta di conseguenza un trait d'union tra: studi tossicologici, valutazione dello stato di contaminazione dell'ambiente e scienza dei beni culturali.

6.1.1 Valutazioni presenza di elementi in funzione del genere.

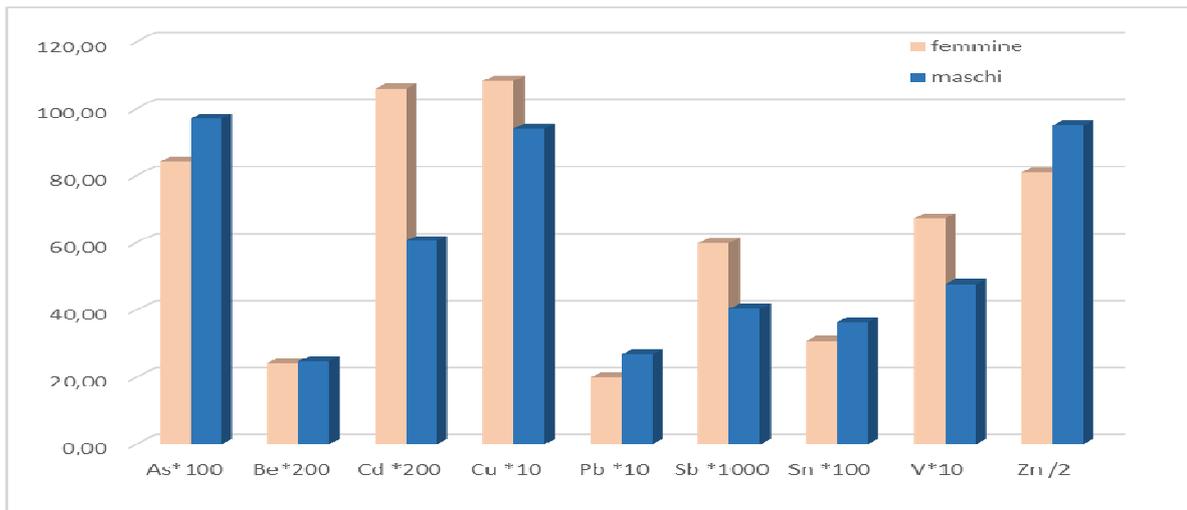
La variabilità dei risultati, la dispersione del dato e la probabile disomogeneità del campionamento rendono complessa l'elaborazione di valutazioni conclusive. Sono di seguito riportate alcune considerazioni relative ai risultati ottenuti per ciascun elemento. Il confronto tra gruppi dati è eseguito attraverso il test di Kolmogorov-Smirnov (Appendice 1). Detto test è un metodo di analisi statistica che permette di confrontare un campione di dati e una distribuzione teorica (oppure due campioni di dati); ciò allo scopo di verificare l'ipotesi statistica che la popolazione da cui i dati provengono sia quella in esame oppure l'ipotesi che entrambi i campioni provengano dalla stessa popolazione (ossia $P_k=1$). I risultati ottenuti (Tab. 17) evidenziano come in generale, fatta eccezione per antimonio e cadmio, i livelli medi di metalli riscontrati in tessuti ossei maschili e femminili non siano significativamente differenti.

Tabella 17 ppm As, Be, Cd, Pb, Sb, V, Zn: confronto per genere.

	ppm As	ppm Be	ppm Cd	ppm Cu	ppm Pb	ppm Sb	ppm Sn	ppm V	ppm Zn
femmine	0,84	0,24	0,53	10,8	1,99	0,06	0,31	6,72	161,8
maschi	0,97	0,25	0,30	9,40	2,68	0,04	0,36	4,78	189,8
F/M	1	1,0	1,8	1,2	0,7	1,5	0,8	1,4	0,9

I livelli medi di antimonio (concentrazione in tessuti individui femminili circa 1,5 volte maggiore di quelli maschili) e di cadmio (concentrazione in tessuti individui femminili circa 1,8 volte maggiore di quelli maschili) risultano significativamente maggiori negli individui di sesso femminile (Fig. 66). Una possibile spiegazione di tale evidenza potrebbe essere attribuita ad un'ipotetica diversità della dieta di uomini e donne nella popolazione sannita. La società sannita è di tipo patriarcale e questo potrebbe fare ipotizzare diversi scenari di consumi alimentari. Per quanto riguarda Arsenico, Berillio, piombo, rame, stagno, vanadio e zinco non si evidenziano differenze significative tra le concentrazioni medie rilevate nei tessuti di individui di sesso maschile e femminile. La significatività delle differenze è stata valutata attraverso il test di Kolmogorov-Smirnov.

Figura 66 Confronto concentrazioni per genere



6.1.2 Valutazioni presenza di elementi in funzione dell'età: bioaccumulo.

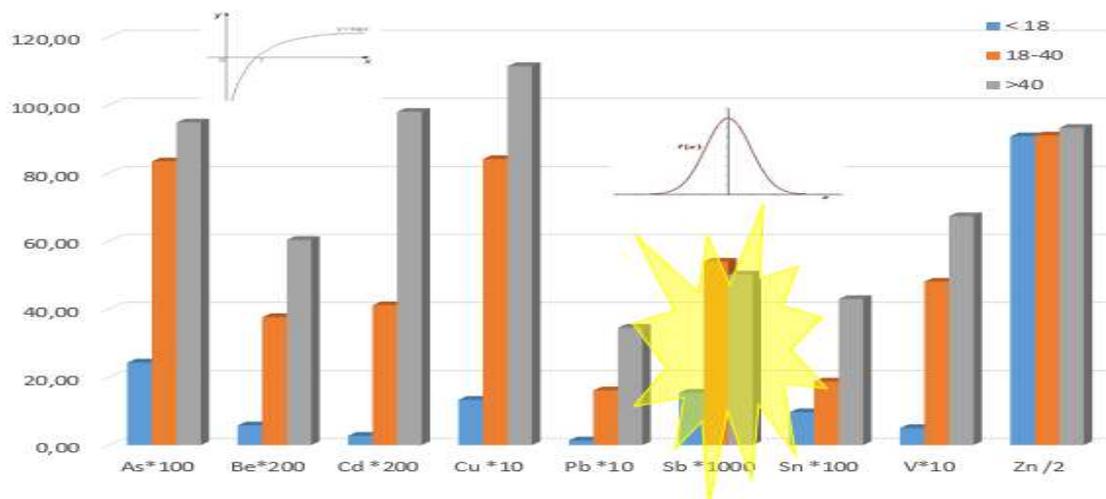
I risultati ottenuti (Tab. 18) evidenziano come, per molti elementi presi in considerazione, l'incremento della concentrazione sia correlabile all'età. In questo studio i soggetti sono stati suddivisi in 3 classi di età: <18 anni, tra 18 e 40, > 40 anni. Per tutti gli elementi si evidenzia come il livello mediano riscontrato nel tessuto sia fortemente correlato con l'età dell'individuo. In particolare si osserva come la differenza sia significativa tra le prime due classi, confermando come il bioaccumulo sia efficace in modo precoce.

Tabella 18 Dati Mediani stratificati per età

Categoria età	ppm As	ppm Be	ppm Cd	ppm Cu	ppm Pb	ppm Sb	ppm Sn	ppm V	ppm Zn
< 18	0,24	0,03	0,01	1,33	0,14	0,015	0,10	0,50	181,59
18-40	0,83	0,19	0,21	8,41	1,61	0,054	0,19	4,81	182,11
>40	0,95	0,30	0,49	11,14	3,45	0,050	0,43	6,73	186,56

In generale, la concentrazione di metallo nelle ossa aumenta con l'età. Si sottolinea l'eccezione dell'antimonio (andamento a campana) in cui la distribuzione (Fig. 67) sembra evidenziare un massimo di accumulo in individui di età compresa tra 18 e 40 anni e un successivo rilascio in soggetti di età > 40 anni.

Figura 67: Confronto concentrazioni per gruppi di età



Tutti gli elementi evidenziano concentrazioni nelle ossa di individui di età compresa tra 18 e 40 che superano i corrispondenti valori della fascia di popolazione di età inferiore a 18 anni (Tab. 19). Non si evidenziano differenze di concentrazioni correlate all'età per lo zinco. L'incremento è ancora più marcato per alcuni elementi nel confronto tra la classe di soggetti di età superiore a 40 anni e i minori di 18 anni.

Tabella 19 Rapporto delle concentrazioni mediane dei metalli associate alla categoria "età"

	As	Be	Cd	Cu	Pb	Sb	Sn	V	Zn
II vs I	3	7	14	7	13	3	2	14	1
III vs I	4	11	40	9	28	3	5	9	1
III vs II	1	2	3	1	2	1	2	1	1

6.1.3 Il caso dello zinco

A differenza degli altri elementi considerati, per lo zinco non si evidenziano differenze significative di concentrazione tra individui di sesso maschile e femminile né differenze correlabili all'età. Alcuni studi hanno valutato la correlazione esistente tra livelli di cadmio e quelli di piombo nelle ossa, al fine di determinare l'impatto della contaminazione ambientale sulla fisiologia umana. Il cadmio è un metallo che possiede proprietà chimico-fisiche simili a quelle dello zinco e, per questa proprietà, tende a mimetizzarsi con esso. I dati sembrano evidenziare che il bio-accumulo nelle ossa è un fenomeno particolarmente efficace per il cadmio: infatti gli individui di età superiore ai 40 anni evidenziano rapporti Cd/Pb superiori di 5 volte rispetto alla popolazione di età inferiore. Le elaborazioni statistiche (Tab. 20) evidenziano una correlazione tra concentrazione media ossea (valore medio indifferenziato per il genere) ed età, sia per il cadmio ($r=0.67$) sia per il piombo ($r=0.43$). A conferma del dato relativo all'uniformità della distribuzione dei livelli di zinco nelle ossa degli individui di entrambi i generi e delle tre categorie di età (< 18, età

compresa tra 18 e 40, > di 40 anni), risulta che la correlazione tra la concentrazione di zinco nelle ossa ed età è nulla.

Tabella 20 correlazione tra Cd, Pb, Zn ed età, correlazioni tra Cd e Pb normalizzati su Zn ed età, correlazioni rapporto Cd/Pb ed età.

R	
Cd/Età	0,673
Pb/Età	0,430
Zn/Età	0,003
Cd-Zn/Età	0,595
Pb-Zn/Età	0,324
Cd/Pb Età	0,004

Lo studio condotto sui reperti provenienti dalla Necropoli di Sedilo Lochere e sui resti rinvenuti nella Grotta dei Colombi ha fornito informazioni confrontabili con i risultati illustrati per la necropoli di Alfedena. I livelli medi di concentrazione sono confrontabili per tutti elementi determinati. Le limitazioni derivate dallo scarso numero di campioni, le problematiche relative all'identificazione dei resti (per esempio deposizione stratigrafica multipla nella necropoli di Sedilo Lochere) e le diverse condizioni di sepoltura (sepoltura diretta) non consentono di effettuare un confronto statistico quantitativo dei set di dati.

6.2 I resti di mammiferi pleistocenici di Pagliare di Sassa e Madonna della Strada (Scoppito)

Le determinazioni sono state eseguite su campioni di mammiferi del Pliocene, provenienti dalla località di Pagliare di Sassa e Madonna della Strada, Scoppito a circa 140 km di distanza dalla necropoli sannita di Alfedena. La selezione di campioni provenienti da aree prossime geograficamente, ma molto distanti da un punto di vista geologico e faunistico, riflette la valutazione degli effetti che - sia per cause naturali sia per cause antropiche - hanno modificato la condizione ambientale di una determinata e ristretta area geografica. Un'area così ristretta consente di eseguire valutazioni che risentono di mutazioni geografiche, climatiche e faunistiche limitate ma che soffre, per contro, i limiti di uno scenario parziale del percorso di contaminazione dell'ambiente di vita dell'uomo. Va inoltre considerato che la campionatura ha preso in considerazione al momento solo 9 campioni di mammiferi (delle specie che maggiormente sono confrontabili con analoghi esseri viventi attuali) e che le determinazioni sono state condotte in singolo. Le specie animali considerate sono *Palaeoloxodon* (elefante), *Stphanorhinus hundsheimensis toul* (rinoceronte), *Hippopotamus antiquus Desnarest* (ippopotamo) e *Megaloceros savini* (cervo). I risultati evidenziano livelli di concentrazione degli elementi in linea con quelli

ottenuti in altri studi. Il confronto con altri lavori non è semplice: questi infatti sono generalmente pochi e specifici di alcune tipologie animali^{44, 45}. Anche in questo caso si può notare come i valori di zinco siano distribuiti attorno alla media con uno scarto tipo estremamente ridotto (~18%) se si considera l'eterogeneità dei campioni. La valutazione delle variazioni delle concentrazioni è molto complessa e richiede future indagini complementari, sia per quanto riguarda la numerosità del campione, sia per la selezione dei reperti (omologhi). È comunque possibile fare osservazioni in merito ad alcune distribuzioni degli elementi nelle specie considerate, alla luce delle abitudini sociali e alimentari degli analoghi mammiferi esistenti. I livelli di arsenico sono simili in tutti i campioni, fatta eccezione il reperto proveniente dal dente di *Hippopotamus*, animale il cui habitat naturale è generalmente rappresentato da zone paludose. Le elevate concentrazioni di piombo rilevate nei reperti SC01PLO (zanna di elefante 21,6 mg/kg), SC04STO (corno rinoceronte 4,2 mg/kg) e SC007MSO (cervo 80,7 mg/kg) sono probabilmente riconducibili a fenomeni di contaminazione ambientale pre e post mortem).

6.3 Confronto Risultati dei dati ottenuti per i resti di umani e di mammiferi

Sono stati confrontati i risultati medi ottenuti per i reperti umani della necropoli sannita di Alfedena (2600-2400 b.p.) con quelli animali dell'area di Scoppito (Pliocene) (Fig.68). Di seguito sono riportati gli istogrammi che illustrano queste valutazioni (Fig. 69).

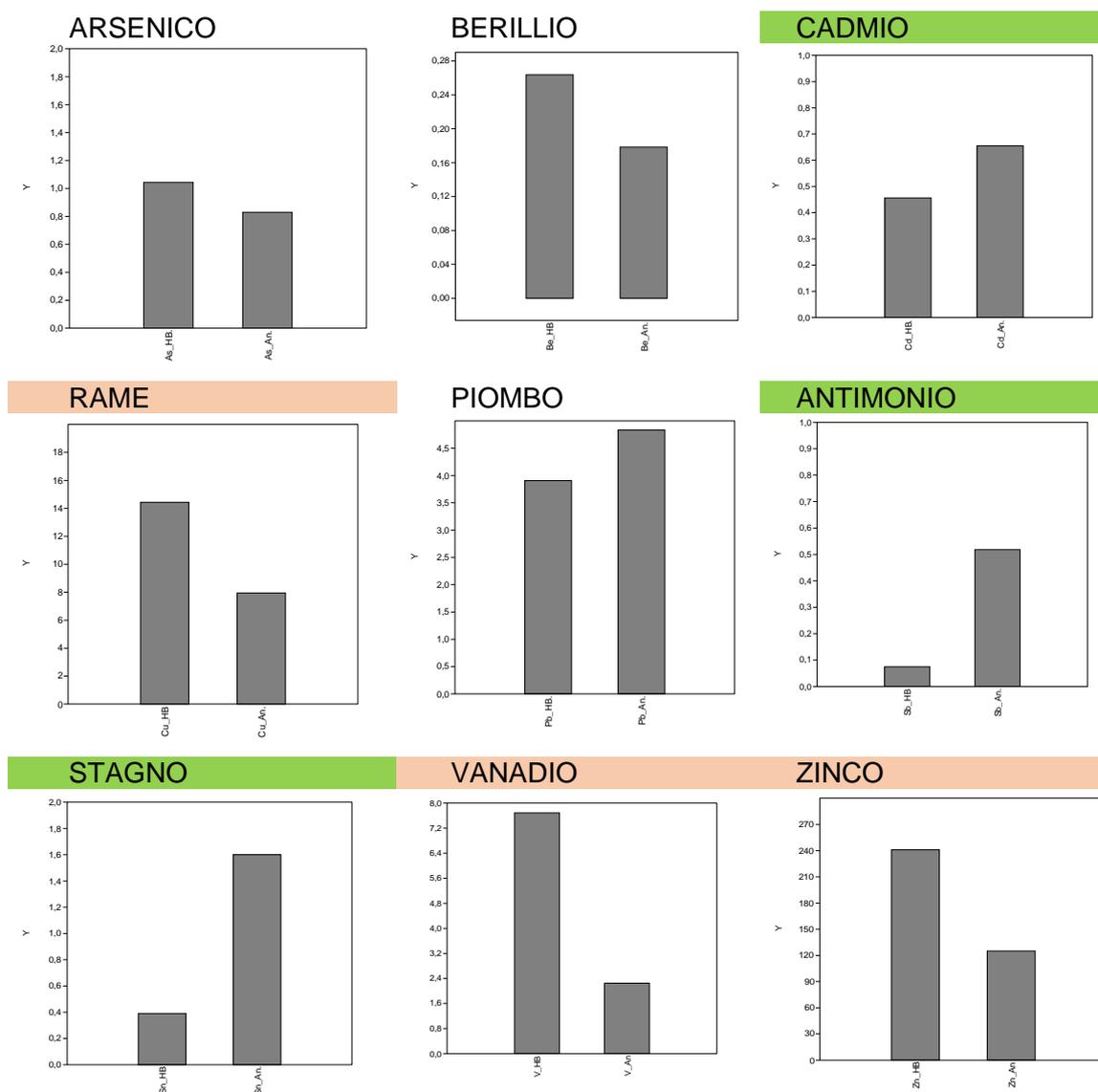
Figura 68 Bacino dell'Aquilano (tratto da www.inea.it)



I campioni di resti umani ed animali provengono da aree prossime geograficamente anche se molto distanti da un punto di vista cronologico, geologico e faunistico (Pagliare di Sassa e Madonna della Strada, Scoppito distano circa 140 km dalla necropoli sannita di

Alfedena). Cause antropiche possono aver modificato la condizione ambientale di una determinata e ristretta area geografica. La valutazione di un'area così ristretta consente di eseguire valutazioni che risentono di mutazioni geografiche, climatiche e faunistiche limitate e rappresentano uno scenario parziale (area modello) del percorso di contaminazione dell'ambiente di vita dell'uomo.

Figura 69 Confronto bar chart per gli elementi determinati nei resti umani ed animali del bacino dell'Aquilano



I valori medi di zinco, piombo, vanadio, stagno, berillio, rame ed arsenico riscontrati nella popolazione di Alfedena sono significativamente maggiori rispetto a quelli dei resti animali ritrovati in località Scoppito mentre per antimonio, stagno e cadmio si evidenzia l'andamento contrario (Fig. 70).

Figura 70 Elementi nei resti umani ed animali bacino dell'Aquilano



Molti autori riferiscono che già in epoche pre-industrializzate la popolazione era esposta a fenomeni di contaminazione di piombo e metalli pesanti, a seguito di attività estrattive e siderurgiche (miniere, combustioni di metalli) ⁹⁻²¹. Altri autori ritengono che la contaminazione sia dovuta all'esposizione della popolazione a correnti aeree che trasportavano residui di lavorazioni metalliche (alisei) dalle province della Roma imperiale. In generale, è opinione comune, suffragata da evidenze sperimentali, che l'incremento dei livelli di presenza di metalli pesanti e la conseguente concentrazione localizzata in alcune aree derivino principalmente dall'attività antropica.

La distribuzione dei livelli di cadmio nei tessuti ossei umani ed animali evidenzia un andamento opposto, al quale è difficile associare una contestualizzazione scientifica del rapporto causa effetto. La maggiore attività vulcanica caratteristica del periodo storico del pliocene potrebbe, ma solo in parte, fornire una chiave di interpretazione a detta evidenza.

6.4 Effetti della diagenesi

Le ossa e gli altri tessuti calcificati costituiscono importanti archivi dell'esposizione, ambientale e alimentare, agli elementi in traccia. Studi tossicologici hanno evidenziato come l'esposizione ai metalli pesanti si rifletta direttamente nella concentrazione di questi elementi nelle ossa e quanto l'attività antropica, successiva alla rivoluzione industriale, abbia incrementato e localizzato la contaminazione dell'ambiente di vita dell'uomo. Per questo motivo, la valutazione dei livelli di presenza di metalli nelle ossa di individui preistorici, fornisce un valido strumento per verificare l'esistenza di un nesso di causa tra esposizione ambientale e bio-accumulo. La determinazione dei metalli nel tessuto osseo infatti è correlabile con l'ingestione alimentare del soggetto. Tali valutazioni devono però essere depurate da effetti aspecifici dovuti alla contaminazione post mortem (in particolare fenomeni diagenetici). Per questo motivo sono state prese in considerazione evidenze sperimentali necessarie per la valutazione degli effetti di interazione ambiente di sepoltura e reperto (suolo, tombe isolate in pietra, presenza di armi, presenza di monili, flussi di acqua). Per quanto riguarda la Necropoli di Alfedena, tutti i resti provengono da sepolture

in cassa chiusa di pietra e appaiono integri ed in buone condizioni di conservazione. Le sezioni dei campioni utilizzati per la determinazione multielementare attraverso spettrometria di massa quadrupolare sono state preparate rimuovendo eventuali tracce di terreno residuali sulla superficie dell'osso, lavando il tessuto superficiale con acqua deionizzata e prelevando l'aliquota nello strato sottostante il livello superficiale più esposto (alcuni millimetri). I risultati ottenuti su questi campioni evidenziano valori mediani di metalli sull'intera popolazione (genere ed età) paragonabili a quelli pubblicati in analoghi lavori (vedi successive tabelle di confronto).

La diagenesi è un fenomeno aspecifico, che coinvolge indifferentemente tutte le tipologie di elementi metallici. Eventuali effetti di scambio ionico osso-suolo dovrebbero riflettersi per tutti per gli elementi aventi proprietà chimico-fisiche simili (calcio-simili: zinco, rame, cadmio, piombo) in tutti i diversi reperti. I risultati ottenuti evidenziano livelli di zinco distribuiti in modo omogeneo all'interno dell'intera popolazione presa in esame: lo scarto tipo percentuale, valutato sulla popolazione non differenziata per genere e/o età, è risultato inferiore al 40%. Inoltre, i dati relativi agli altri elementi sembrano mostrare andamenti correlabili alle caratteristiche delle categorie prese in considerazione (genere/età), in particolare per il fenomeno del bioaccumulo. A conferma di questa ipotesi, si sottolinea come i resti siano stati prelevati da sepolture individuali isolate dal suolo, provenienti da medesima area e spesso posizionate a distanze minime tra loro. L'analisi dei livelli di concentrazione di metalli, presenti nelle tracce di suolo recuperate dai reperti (15 campioni), evidenzia valori molto diversi da quelli ottenuti per i tessuti ossei. Per verificare l'esistenza di eventuali gradienti radiali di concentrazione metallica (migrazione diagenetica), sono stati successivamente valutati i contenuti di metalli nei diversi strati del tessuto osseo attraverso due differenti esperimenti.

Nel primo esperimento, sono state prelevate differenti aliquote (Fig.71) di campione da diversi livelli di profondità del reperto 16f41O (femmina, 41 anni). Sono riportati in tabella 21 i risultati ottenuti.

Figura 71 Schema della sezione trasversale di osso lungo

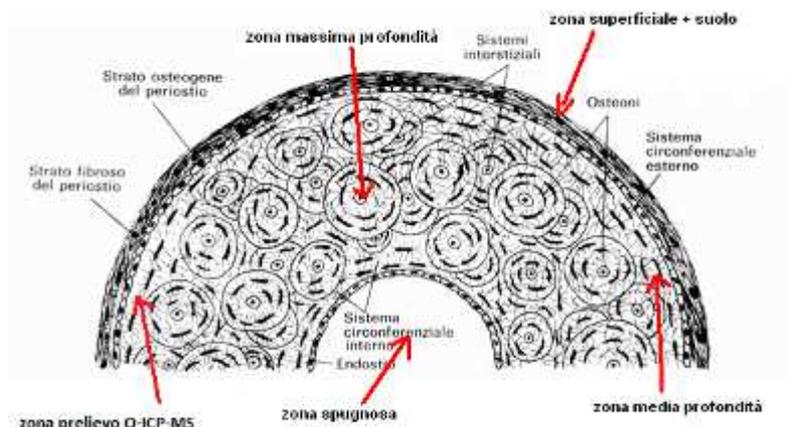
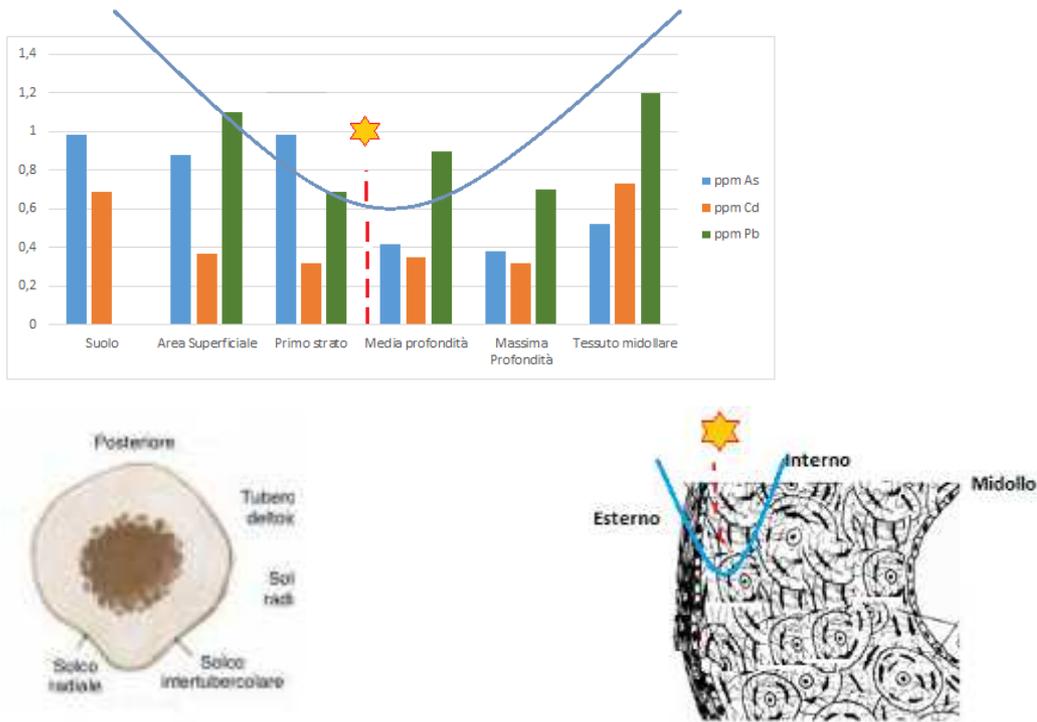


Tabella 21 Valutazione della distribuzione radiale delle concentrazioni di As, Cd e Pb nel reperto 16f41O

Campione 16f41O	As	Cd	Pb
Area Superficiale (1mm)	0,95 mg/kg	0,37 mg/kg	1,1 mg/kg
Media profondità (1/10 spessore)	0,42 mg/kg	0,35 mg/kg	0,9 mg/kg
Massima Profondità (metà spessore)	0,38 mg/kg	0,32 mg/kg	0,7 mg/kg
Tessuto midollare	0,52 mg/kg	0,73 mg/kg	1,2 mg/kg
Suolo	0,98 mg/kg	0,69 mg/kg	46,0 mg/kg
I strato sotto superficie	0,38 mg/kg	0,32 mg/kg	0,69 mg/kg

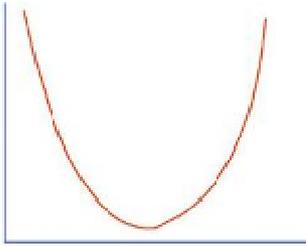
Il profilo di distribuzione della concentrazione di As, Cd e Pb lungo l'asse radiale della sezione del campione (Fig.72) evidenzia, nelle aliquote prelevate sulla superficie del reperto (interna-midollare ed esterna, entrambe a contatto con l'ambiente di sepoltura), livelli massimi di concentrazione che assumono, invece, valore minimo in prossimità dell'area di prelievo più interna. I valori riscontrati nel suolo aderente al campione, oggetto della valutazione, sono generalmente elevati e differenti rispetto al campione preso in considerazione per tutti gli elementi.

Figura 72 Profilo di distribuzione radiale di As, Cd e Pb del reperto 16f410



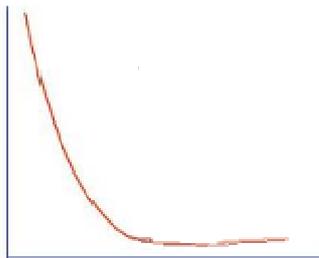
Queste informazioni sono state confermate completamente dall'esame in ablazione laser del reperto 128f520 (donna, 52 anni). L'esperimento ha evidenziato come il livello superficiale più esterno del tessuto osseo sia caratterizzato dai maggiori livelli di concentrazione; procedendo nella scansione radiale verso l'interno, si raggiunge un minimo di concentrazione più o meno pronunciato (Fig. 73-75). Per alcuni elementi, tale differenza risulta elevata (~ 0.4 ppm pari a circa il 40% per il Pb e 0.6 ppm pari a circa il 60% per l'As); per altri elementi la differenza è minore (0,05 ppm pari a circa il 14% per il Cd). I dati evidenziano tre differenti possibili profili di schema di distribuzione per gli elementi considerati. Per alcuni di essi (es. cadmio), la scansione eseguita radialmente, con direzione esterno-interno, evidenzia concentrazioni maggiori in prossimità delle regioni di confine del campione (profilo U-shape con concentrazioni maggiori nella superficie interna ed esterna dell'osso). La distribuzione di alcuni elementi mostra elevati valori in prossimità della superficie esterna e livelli contenuti e costanti nella zona interna. La concentrazione del piombo del reperto riflette tale modello e suggerisce indagini circa la possibile contaminazione esterna del campione, dovuta all'interazione con l'ambiente circostante.

Figura 73 Modelli schema di distribuzione Profili elementari via LA ICP MS: profilo U shape (cadmio)



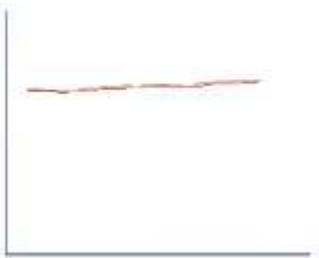
Queste sembrerebbero confermare l'esistenza di limitati effetti di interazione tra osso e suolo circostante (diagenesi). La figura successiva relativa ai dati ottenuti per il cadmio mostra infatti come le concentrazioni rilevate siano maggiori in prossimità delle zone di frontiera con l'ambiente esterno, ma costanti ed inferiori nei livelli interni.

Figura 74 Modelli schema di distribuzione Profili elementari via LA ICP MS: Profilo discendente asintotico (esempio piombo)



Infine per altri elementi (zinco per esempio) i livelli di concentrazione sono pressoché costanti (profilo piano).

Figura 75 Modelli schema di distribuzione Profili elementari via LA ICP MS Profilo piano (esempio arsenico zinco)



Nelle figura successive (Fig.76-80) sono riportati i dati di concentrazione ottenuti per As, Cd, Pb e Zn in funzione dello spostamento radiale. Nelle figure è riportato anche il dato ottenuto in tecnica ICP-MS, prelevando a pochi millimetri di profondità (quantità di tessuto osseo rappresentativa della media del campione). In alcuni elementi (ad es. piombo) è evidente un valore di concentrazione superficiale molto più elevato di quelli dei corrispondenti strati più interni (profilo discendente asintotico con concentrazioni maggiori nella superficie interna ed esterna dell'osso). Anche in questo caso è presumibile che

l'effetto sia relazionabile a fenomeni diagenetici, che interessano gli strati più esterni e direttamente nonché maggiormente coinvolti nei fenomeni di scambio ionico. Tale evidenze saranno approfondite successivamente.

Figura 76 Andamento ppm As , Cd, Pb e Zn in funzione dello spostamento radiale (direzione esterno-interno)

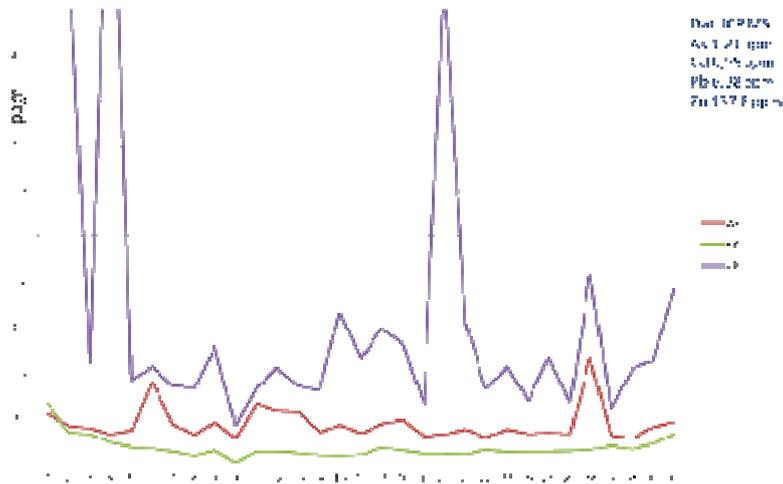


Figura 77 Andamento concentrazione As (ppm) in funzione dello spostamento radiale (direzione esterno-interno)

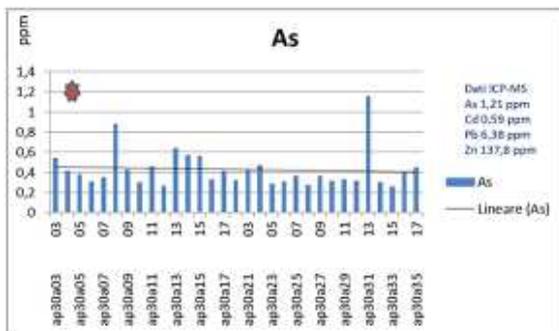


Figura 78 Andamento concentrazione Cd (ppm) in funzione dello spostamento radiale (direzione esterno-interno)

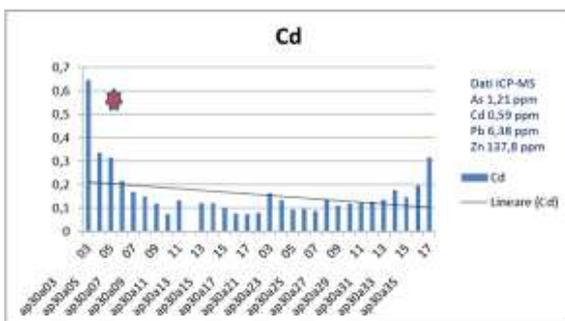


Figura 79 Andamento concentrazione Pb (ppm) in funzione dello spostamento radiale (direzione esterno-interno)

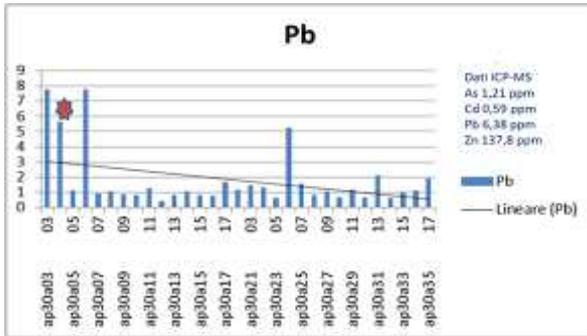
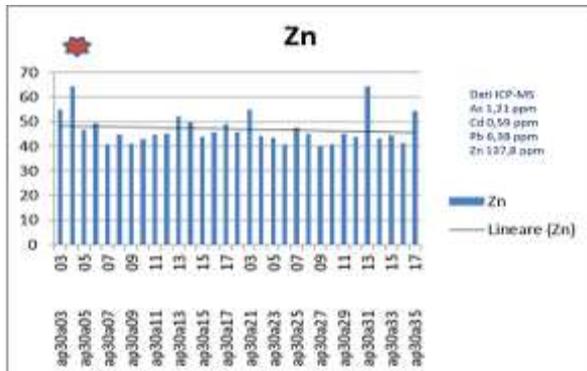


Figura 80 Andamento concentrazione Zn (ppm) in funzione dello spostamento radiale (direzione esterno-interno)



A conferma di quanto già sottolineato, nel nostro modello valutativo il differente andamento della concentrazione lungo la distribuzione radiale sembrerebbe escludere fenomeni diagenetici. Seppur non sia da supporre l'assenza di tali fenomeni, è improbabile che siano questi effetti a determinare le significative differenze negli andamenti osservati nei profili di distribuzione dei campioni presi in considerazione.

La tipologia di reperto, lo stato di conservazione (tumulazione diretta nel suolo) e la ridotta disponibilità di informazioni sui campioni (genere ed età) non hanno consentito questo approfondimento, neppure per i materiali provenienti dalla necropoli di Sedilo-Lochere e dalla Grotta dei Colombi, di cui rimangono le informazioni riguardanti le concentrazioni medie della superficie ossea sotto il primo strato superficiale.

7. Conclusioni

La valutazione e lo studio degli stili e delle condizioni di vita nelle popolazioni antiche è uno degli ambiti principali della ricerca nella tutela dei beni culturali. Lo studio della presenza della concentrazione di metalli nelle ossa può permettere la costruzione di una serie di valutazioni e congetture riguardanti il grado di contaminazione ambientale attuale e del passato, consentendo di proiettare tali considerazioni a scenari futuri. In diversi casi queste considerazioni hanno contribuito, assieme a valutazioni paleo-ambientali (archeozoologia e archeobotanica), alla formulazione di ipotesi di scenari nutrizionali, nonché alla ricostruzione di diete alimentari preistoriche. Si pone l'accento di come la variabilità dei risultati, la dispersione del dato e la probabile disomogeneità del campionamento rendano complessa l'elaborazione di valutazioni conclusive. Esistono diverse limitazioni a questo tipo di valutazione e ricostruzione. Molto spesso, le collezioni archeologiche considerate sono limitatamente rappresentative (Skytte et al., 2013)⁶⁷ perché raggruppano memorie storiche troppe estese in termini geografici (la dispersione topografica è spesso difficilmente esemplificabile attraverso un modello strutturale che consenta di correlare i risultati con le coordinate spaziali), temporali (è il caso dei ritrovamenti della necropoli di Sedilo Lochere, che presenta una serie cronostatigrafica complessa) e di numerosità (ritrovamenti incompleti, non rappresentativi della popolazione). Le valutazioni condotte devono poi tener conto delle problematiche relative alla contaminazione dei reperti. Tale contaminazione può essere riconducibile a diverse tipologie di interferenza: fenomeni di diagenesi (interferenza osso-suolo), contaminazione associata alle pratiche di sepoltura (dovuta alla sepoltura di monili e arnesi) e eventuale contaminazione del campione di laboratorio. Gli studi condotti sulla biochimica dell'osso e sull'interazione suolo-resti archeologici sono limitati; le valutazioni delle interazioni a lungo termine sono circoscritte a ricerche condotte in accelerata sull'interazione tra tessuti ossei freschi e suoli. Questi aspetti rendono complessa l'interpretazione delle determinazioni di metalli pesanti nei tessuti ossei, soprattutto di conseguenza alla coincidenza e inscindibilità della contaminazione pre e post mortem [Radosevich, 1993].

In questo lavoro sono stati considerati complessivamente n. 168 campioni provenienti da tre diverse popolazioni umane: 153 dalla Necropoli di Alfedena, l'Aquila; 3 dalla Grotta dei Colombi, Cagliari; 12 dalla necropoli di Sedilo-Lochere, Oristano). Sono stati inoltre considerati n. 7 resti animali del periodo pleistocene (Località Pagliare di Sassa e Madonna della Strada, Scoppito, del Bacino aquilano-).

I campioni di resti umani provenienti dalla necropoli di Alfedena ed i resti animali provengono da aree prossime geograficamente, anche se molto distanti da un punto di vista cronologico, geologico e faunistico. Un'area così ristretta consente valutazioni che risentono di limitate mutazioni geografiche, climatiche e faunistiche, anche in considerazione di eventuali fattori antropici che possono aver modificato la condizione ambientale di detta area geografica. Alcuni studi hanno ipotizzato come le catene montuose (Appennino) possano rappresentare una significativa barriera socio culturale e ambientale. La necropoli di Alfedena è localizzata nella valle alta del fiume Sangro (Abruzzo), lungo la catena montuosa appenninica. La presenza di questa dorsale ha rappresentato probabilmente una significativa barriera tra le popolazioni che vivevano nei versanti orientali e occidentali e che hanno conseguentemente risentito di interferenza ambientali (microclima) e sociali (egemonia dell'impero Romano, Cucina et al. 1998). Differenti studi antropometrici evidenziano per la necropoli di Alfedena una speranza di vita ($e^{20} = 28.03$ anni), valore superiore rispetto ad analoghe popolazioni esistenti nel medesimo periodo.

I risultati ottenuti in questo studio evidenziano livelli di metalli pesanti nel tessuto osseo generalmente confrontabili con quelli di lavori pubblicati precedentemente (Tab. 22-23) relativi a popolazioni di periodi analoghi ed condizioni geografiche molto differenti.

Tabella 22 Confronto con studi pubblicati per la determinazione del cadmio in reperti ossei umani

Anno	Origine	Concentrazione
1991	Indiani Pecos Americani	0.032 ± 0.014 mg/kg
1999	Popolazione Preistorica Gran Canaria	85.13 ± 128.96 µg/kg
1985	Antichi Romani	120–470 ng/g
	Merovingi Medioevo	110-260 ng/g
	Popolazione medioevale	100-420 ppb
	Popolazione attuale	90-800 ppb
1990	Antichi Nubiani	Range=0.014–0.072 mg/kg
1995	Popolazione moderna Silesiani	0.4–1.5 mg/kg wet weight
1982	Popolazione attuale Finlandese	0.22 ± 9.16 mg/kg
1980	Popolazione attuale Svedese	0.038–0.043 mg/kg
1992	Italia ⁶⁸	Media 0.29 mg/kg
2005	Regione Cartagena ⁶⁹	0.05-0.25 ppm media 0.09 mg/kg
2006	Polonia ⁷⁰	0.10-1.32 ppm media 0.536 mg/kg
2011	Russia ⁷¹	0.005-0.2207 ppm mediana 0.0317 ppm
2013	Polonia ⁷²	0.001-0.151 mg/kg mediana 0.021 mg/kg
2013	Alfedena 2600–2400 B.P	0-1,8 mg/kg median 0,28 mg/kg

Tabella 23 Confronto con studi pubblicati per la determinazione del piombo in reperti ossei umani

Anno	Origine	Concentrazione
1999	Popolazione Preistorica Gran Canaria	(4.41 ± 3.45) mg/kg
	Popolazione moderna	(18.87± 14.8) mg/kg
1982	Popolazioni medioevali (500–1000 A.C.)	0.06–1.9 mg/kg
	Periodo Romano Tardo Asburgico (400 A.C.),	0.9–13.9 mg/kg
1998	Popolazione attuale Tenerife	(0.7-18.83) mg/kg; media 4.12 mg/kg
1990	Periodo faraonico (1650–1350 B.C	range 1.4–3 mg/kg
1979	Scheletri peruviani (0–400 A.C.)	0.11–2.7 mg/kg
1979	Nubian population about 3000 years B.C.	0.4–1.5 mg/kg
1994	Colonie Greche e Romane circa 2000 A.C..	90–155 ppm
2005	Regione of Cartagena ⁶⁹	22.5-56.0 mg/kg media 35.06 mg/kg
2006	Polonia ⁷⁰	1.71 -6.77 ppm media 3.646 mg/kg
2011	Russia ⁷¹	0.67-0.6.70 ppm mediana 1.91 ppm
2013	Polonia ⁷²	0.285-1.44 mg/kg mediana 0.496 mg/kg
2013	Alfedena 2600–2400 B.P	0-25.5 mg/kg mediana 1.7 mg/kg

Il confronto con i resti ossei di popolazioni successive alla rivoluzione industriale sembra indicare come l'attività umana abbia contribuito all'incremento della contaminazione ambientale globale e alla localizzazione di taluni contaminanti metallici in determinate aree esposte. I risultati ottenuti (Tab. 24) evidenziano come in generale i livelli medi di metalli riscontrati in tessuti ossei maschili e femminili non siano significativamente differenti (test Kolmogorov-Smirnov), fatta eccezione per l'antimonio ed il cadmio (probabilità >95%) nonché lo stagno (probabilità > 90%), che evidenziano concentrazioni significativamente maggiori negli individui di sesso femminile

Tabella 24 Tabella Riassuntiva probabilità differenza significativa tra generi

M/F	As	Be	Cd	Cu	Pb	Sb	Sn	V	Zn
p(same):	0,91070	0,36800	0,01906	0,75170	0,72680	0,00000	0,06625	0,26010	0,612
p % diversi	9%	63%	98%	25%	27%	100%	93%	74%	39%

Una possibile interpretazione di tale evidenza potrebbe essere ricondotta ad un'ipotetica diversità della dieta di uomini e donne nella popolazione sannita. La società sannita è di tipo patriarcale e questo potrebbe fare ipotizzare diversi scenari di consumi alimentari (l'antimonio è presente anche a livelli elevati in prodotti vegetali ed il cadmio è un tipico contaminante dei cereali).

La valutazione dei risultati ottenuti per lo zinco evidenzia una dispersione molto ridotta dei dati attorno la media; la variabilità della concentrazione di zinco in tutti campioni (uomini e donne di tutte l'età), espressa come scarto tipo relativo, è risultata inferiore al 40%. In

considerazione della variabilità del campione (età e genere), i risultati ottenuti per gli altri elementi metallici soffrono di una dispersione ed una variabilità estremamente elevate, rendendo improbabile l'ipotesi di fenomeni diagenetici non uniformi in un'area geografica limitata. Eventuali fenomeni di diagenesi dovrebbero interessare in modo analogo tutti gli elementi determinati. Si sottolinea inoltre come resti della Necropoli di Alfedena, provengano da sepolture in cassa singola chiusa di pietra, condizione che consente di ipotizzare un limitato contributo dei fenomeni diagenetici. I resti provenienti da questa necropoli evidenziano qualitativamente (integrità, presenza di residui di suolo) una conservazione migliore rispetto a quelli provenienti dalla necropoli di Sedilo Lochele e Capo Figari. A supporto di questa considerazione, le concentrazioni di fosforo sono risultate prossime rispettivamente a 131 mg/kg, 124 mg/kg e 94 mg/kg. L'elaborazione dei dati evidenzia una significativa differenza di tali valori. Il test di Kolmogorov Smirnov mostra infatti una sostanziale significatività ($p > 0,99$) unicamente tra le concentrazioni di fosforo dei resti provenienti dalle necropoli di Alfedena e Capo Figari (Tab. 25).

Tabella 25 Tabella Riassuntiva probabilità differenza significativa dei livelli di fosforo nelle tre necropoli

P	ALF_vs_SL	ALF_vs_CF	SL_vs_CF
p(same):	0,5997	0,0125	0,3399
p % diversi	40%	99%	66%

I risultati evidenziano, per molti elementi presi in considerazione, un incremento della concentrazione correlabile all'età. Per tutti gli elementi il livello medio riscontrato nel tessuto è fortemente correlato all'età dell'individuo (bio-accumulo). In particolare, la differenza è fortemente significativa tra i gruppi di età inferiore a 18 anni e i maggiori di 40 anni (Tab.26). In generale la concentrazione di metallo nelle ossa aumenta con l'età, con l'eccezione di antimonio ed arsenico, la cui distribuzione sembra evidenziare un massimo di accumulo in individui di età compresa tra 18 e 40 anni. Non si rilevano differenze di concentrazioni correlate all'età per lo zinco.

Tabella 26 Tabella Riassuntiva probabilità differenza significativa tra gruppi di età

	As	Be	Cd	Cu	Pb	Sb	Sn	V	Zn
I-II									
p % diversi	100%	100%	100%	100%	100%	100%	100%	100%	74%
II-III									
p % diversi	26%	95%	100%	96%	100%	50%	100%	93%	32%
I-III									
p % diversi	100%	100%	100%	100%	100%	100%	100%	100%	23%

Analoghe valutazioni sono state fatte sulla base dei risultati ottenuti per i reperti umani provenienti dalla necropoli di Sedilo Lochere e dalla Grotta dei Colombi (Tab.27-29). In considerazione dei limiti relativi alla numerosità dei campioni delle due aree e delle carenze di informazioni concernenti l'età ed il genere degli individui presi in considerazione, non è stato possibile eseguire uno studio statistico comparativo tra i tra gruppi di reperti.

Tabella 27 Tabella Riassuntiva probabilità differenza significativa tra reperti Alfedena e Sedilo-Lochele

ALF VS SL	As	Be	Cd	Cu	Pb	Sb	Sn	V	Zn
p(same):	0,09137	0,2838	4,59E-06	0,005391	0,00345		0,00135	8,61E-07	5,41E-05
p % diversi	91%	72%	100%	99%	100%	100%	100%	100%	100%

Tabella 28 Tabella Riassuntiva probabilità differenza significativa tra reperti Alfedena e Capo Figari

ALF VS SL	As	Be	Cd	Cu	Pb	Sb	Sn	V	Zn
p(same):	0,09137	0,2838	4,59E-06	0,005391	0,00345		0,00135	8,61E-07	5,41E-05
p % diversi	91%	72%	100%	99%	100%	100%	100%	100%	100%

Tabella 29 Tabella Riassuntiva probabilità differenza significativa tra reperti Sedilo Lochere e Capo Figari

SL VS CF	As	Be	Cd	Cu	Pb	Sn	V	Zn
p(same):	0,03751	0,8271	0,03751	0,3399	0,1264	0,1264	0,4477	0,4477
p % diversi	96%	17%	96%	66%	87%	87%	55%	55%

Alla luce di considerazioni riportate da alcuni autori (Radosevich C., E.Gonzalez-Reimers)^{27,39} - riguardanti le problematiche relative alla contaminazione post mortem (sepoltura con monili e/o armi) e fenomeni diagenetici- sono stati condotti esperimenti, allo scopo di valutare se la distribuzione dei diversi elementi metallici all'interno dell'osso possa evidenziare una correlazione tra la profondità del prelievo del campione e i livelli di concentrazione. A questo scopo, sono stati valutati i livelli concentrazione dei diversi metalli prelevando porzioni di campione a tre diverse profondità da una sezione del reperto 16f41O (donna 41 anni). La distribuzione radiale delle concentrazioni di As, Cd e Pb nel reperto considerato evidenzia, per gli strati superficiali più esposti a scambio con materiale a contatto (suolo, detriti, materiali), livelli di concentrazione superiori; per contro, non si rilevano significative differenze negli strati successivi (circa 1 mm, corrispondente alla sezione di prelievo per le determinazioni in Q-ICP-MS). L'osservazione è stata confermata dallo studio della distribuzione radiale degli elementi attraverso la tecnica LA-ICP-MS.

Lo studio ha infine preso in considerazione i livelli di presenza (Tab. 30) dei metalli oggetto di analisi in reperti animali preistorici (pleistocene), allo scopo di individuare eventuali indicazioni che potessero consentire la formulazione di ipotesi sull'evoluzione

dello stato di contaminazione dell'ambiente. Una valutazione di questo genere è evidentemente ostacolata da fonti di incertezza derivate dalla diversità biologica delle specie prese in esame (diversi phylum); diversità intra specie nei campioni umani; rarefazione del contesto ambientale e storico considerato.

Tabella 30 Tabella Riassuntiva dati reperti umani (HB) ed animali (AN)

	Zn_66		V_51		Sn_118		Be_9		Sb		Cu_63		As_75		Cd_114		Pb_208	
	HB	An	HB	An	HB	An	HB	An	HB	An	HB	An	HB	An	HB	An	HB	An
N	148	6	148	6	148	6	148	6	138	6	148	6	148	6	148	6	148	6
Min	84,4	91,4	0,0	0,3	0,0	0,4	0,0	0,0	0,0	0,2	0,5	5,4	0,0	0,4	0,0	0,1	0,0	0,6
Max	1957,0	147,3	76,0	5,0	2,3	5,0	1,7	0,5	1,0	0,8	232,6	10,4	10,4	1,6	2,2	1,2	25,5	21,6
Mean	240,9	125,0	7,7	2,3	0,4	1,6	0,3	0,2	0,1	0,5	14,4	8,0	1,0	0,8	0,5	0,7	3,9	4,8
Stand_dev	234,8	21,4	10,5	1,7	0,4	1,7	0,3	0,2	0,1	0,3	29,9	1,8	1,4	0,5	0,4	0,5	4,9	8,3
Median	192,35	128,05	4,69	1,97	0,30	1,05	0,20	0,14	0,00	0,54	9,11	8,06	0,76	0,65	0,34	0,64	1,96	0,98

Si osserva (Tab. 31) che gli elementi che evidenziano una differenza significativa ($p > 70\%$) nelle concentrazioni mediane sono Cd, Sb e Sn (concentrazioni mediane maggiore nei resti animali) e Cu V e Zn (concentrazioni mediane maggiore nei resti umani)

Tabella 31 Tabella Riassuntiva probabilità differenza significativa tra reperti umani (HB) ed animali (AN)

	As	Be	Cd	Cu	Pb	Sb	Sn	V	Zn
mediana HB (mg/kg)	0,755	0,2	0,34	9,11	1,955	0	0,3	4,69	192,35
mediana An. (mg/kg)	0,645	0,135	0,635	8,06	0,975	0,54	1,05	1,97	128,05
[HB]/[AN]	1,2	1,5	0,5	1,1	2,0	0,01	0,3	2,4	1,5
$p C_{HB \neq CAN}$	< 70%	< 70%	> 70%	> 70%	< 70%	> 70%	> 70%	> 70%	> 70%

Tuttavia, anche in questo caso - sebbene la differenza di concentrazione rilevata per alcuni elementi sia indicativa - la ridotta numerosità e l'elevata variabilità in termini biologici e cronologici dei resti animali non consente un confronto univoco e quantitativo atto a formulare ipotesi di contaminazione dell'ambiente.

8. Ringraziamenti

Grazie per la Professionalità e l'umanità che Vi ha caratterizzato.

Grazie

Prof. Barbieri,

Prof. Baldini,

Prof. Campanella

Prof. Coppa,

Prof. Cristaldi,

Prof.ssa De Palmas,

Prof.ssa Maras,

Prof.ssa Palombo,

Prof. Stacchini.

Grazie a tutti i miei colleghi e in particolare al Direttore del Dipartimento di Sanità Pubblica e Veterinaria dell'Istituto Superiore di Sanità, Prof. Umberto Agrimi.

Un ringraziamento a tutti quelli che sanno sempre aprire la porta in tempo,

Mia Moglie Silvia, Mamma, Papà, Rita, Emiliano, Rafih, Adriana, Prof. Campanella, Massimo, Paolo.

9. Riferimenti bibliografici

1. EFSA Metals as contaminants in food disponibile su <http://www.efsa.europa.eu/en/topics/topic/metals.htm>
2. Antimony in Drinking-water WHO/SDE/WSH/03.04/74
3. Environmental Health Criteria 18, 224
4. Environmental Health Criteria 106
5. Vaessen HA, Szteke B Beryllium in food and drinking water--a summary of available knowledge.. *Food Addit Contam.* 2000 Feb;17(2):149-59.
6. Larivière D., Tremblay M., Durand-Jézéquel D., Tolmachev S., Detection of beryllium in digested autopsy tissues by inductively coupled plasma mass spectrometry using a high matrix interface configuration *Anal Bioanal Chem* (2012) 403:409–418
7. Environmental Health Criteria 134, 135
8. Scientific Opinion on Cadmium in food Scientific Opinion of the Panel on Contaminants in the Food Chain (Question No EFSA-Q-2007-138) *The EFSA Journal* (2009) 980, 1-139
9. Scientific Opinion Cadmium in food Scientific Opinion of the Panel on Contaminants in the Food Chain (Question No EFSA-Q-2007-138) Adopted on 30 January 2009
10. Regolamento CE n. 1881/2006 della Commissione del 19 dicembre 2006 che definisce i tenori massimi di alcuni contaminanti nei prodotti alimentari
11. Environmental Health Criteria 85, 165
12. Friberg L, Norberg GF, Vonk VB. *Handbook on the toxicology of metals*. Vol 2. Amsterdam: Elsevier; 1986
13. Ericson J.E, Smith D.R, Flegal A.R “Skeletal concentrations of lead, cadmium, zinc, and silver in ancient North American Pecos Indians” *Environ. Health Perspect.*, 93 (1991), pp. 217–224
14. Vuorinen H.S, Pihlman S, Rauhamaa Mussalo H -, Tapper U, Varrela T Trace and heavy metal analyses of a skeletal population representing the town people in Turku (Abo), Finland in the 16th-17th centuries with special reference to gender, age and social background *Sci. Total Environ.*, 177 (1996), pp. 145–160
15. Patterson C, Shirakata H, Ericson J.E Lead in ancient human bones and its relevance to historical developments of social problems with lead *Sci. Total Environ.*, 61 (1987), pp. 167–200
16. Patterson C, Ericson J, Manea-Krichen M, Shirahatu H Natural skeletal levels of lead in *Homo sapiens* uncontaminated by technological lead *Sci. Total Environ.*, 107 (1991), pp. 205–236
17. Kosugi H, Hanihara K, Suzuki T, Himeno S, Kawabe T, Hongo T, Morita M Elemental composition of ancient Japanese bones *Sci. Total Environ.*, 52 (1986), pp. 93–107
18. Environmental Health Criteria 200
19. Lindh Ulf, Werner G., Nordberg G., Per-Olov Levels of antimony, arsenic, cadmium, copper, lead, mercury, selenium, silver, tin and zinc in bone tissue of industrially exposed workers *Wester Department of Medicine, Umeå University, Umeå, Sweden Science of The Total Environment Volume 16, Issue 2, October 1980, Pages 109–116*
20. Environmental Health Criteria 15
21. Environmental Health Criteria 81
22. Environmental Health Criteria 221
23. I metalli come contaminanti negli alimenti disponibile su <http://www.efsa.europa.eu/it/topics/topic/metals.htm?wtrl=01>
24. Scientific Opinion Cadmium in food Scientific Opinion of the Panel on Contaminants in the Food Chain (Question No EFSA-Q-2007-138) *The EFSA Journal* (2009) 980, 1-139
25. I metalli come contaminanti negli alimenti; <http://www.efsa.europa.eu/it/topics/topic/metals.htm>
26. Arnay-de-la-Rosa M., González-Reimers E., Velasco-Vázquez J., Galindo-Martín L., Delgado-Ureta E., Santolaria-Fernández F., Barros-López N., (1998) Comparison of bone lead in Prehispanic, 18th century and modern population of Tenerife., *Sci Total Environ* 209 107–111
27. Environmental Health Criteria 165,
28. González -Reimers E., Arnay-de-la-Rosa M., Velasco- Vázquez J., Galindo- Martín L., Delgado-Ureta E., Santolaria- Fernández F., (1999) Bone lead in the prehistoric population of Gran Canaria., *Am J Hum Biol* 11 11 405–410
29. Grandjean P, Nielsen OV, Shapiro IM *J Environ Pathol Toxicol.* 1979 Jan-Feb;2(3):781-7. Lead retention in ancient Nubian and contemporary populations
30. Jonathon E. Ericson, Ph.D., Hiroshi Shirahata, M.S., and Clair C. Patterson, Ph.D. Skeletal Concentrations of Lead in Ancient Peruvians *N Engl J Med* 1979; 300:946-951 April 26, 1979

Riferimenti Bibliografici

31. Drasch GA *Sci Total Environ.* 1982 Aug;24(3):199-231 Lead burden in prehistorical, historical and modern human bones.
32. Patterson C, Ericson J, Manea-Krichten M, Shirahata H *Sci Total Environ.* 1991 Sep;107:205-36. Natural skeletal levels of lead in *Homo sapiens sapiens* uncontaminated by technological lead.. Source: Division of Geological and Planetary Sciences, California Institute of Technology, Pasadena 91125
33. Baranowska I, Krzysztof C, Aleksandrowicz R. "The analysis of lead, cadmium, zinc, copper and nickel content in human bones from the Upper Silesian Industrial District". . *Sci Total Environ.* 159 (1995) 155-162
34. Jaworowski Z, Barbalat F, Blain C, Peyre E *Sci Total Environ.* 1985 May;43(1-2):103-26. Heavy metals in human and animal bones from ancient and contemporary France.
35. Baranowska, K, Czernicki, R, Aleksandrowicz, The analysis of lead, cadmium, zinc, copper and nickel content in human bones from the Upper Silesian industrial district., *Sci Total Environ* 159 (1995) 155 –162
36. M. Knuutila, R. Lappalainen, H. Olkkonen, et al., Cadmium content of human cancellous bone, *Arch. Environ. Health* 37 (1982).290–294
37. U. Lindh, D. Brune, G. Nordberg, et al., Levels of antimony, arsenic, cadmium, copper, lead, mercury, selenium, silver, tin, and zinc in bone tissue of industrially exposed workers, *Sci. Total Environ.* 16 (1980) 109–116
38. Shafera M., Sikerb Malika, Overdiera Joel T., Ramscl Peter C., Teschler-Nicolad Maria, Farrellb, Philip M. (2008) Enhanced methods for assessment of the trace element composition of Iron Age bone *Sci. Total Environ.* 401 144-161
39. Radosevich S.C. The six deadly sins of trace element analysis: a case of wishful thinking in science, *Chemical Analyses in Anthropology.* Pp. 269-332. Gordon and Breach: Philadelphia.
40. Human peopling of Italian intramontane basins: The early Middle Pleistocene site of Pagliare di Sassa (L'Aquila, central Italy) M.R. Palombo*, M. Mussi S. Agostani, M. Barbieri, E. Di Canzio F. Di Rita , I. Fiore , P. Iacumin , D. Magri, F. Speranza, A. Tagliacozzo *Quaternary International* 223-224 (2010) 170–178
41. Mariani L. L. 1901. "Aufidena," ricerche archeologiche e storiche del Sannio settentrionale. Roma: Acc. Naz. Dei Lincei.
42. Coppa A., Mancinelli R., Salvadei L.. *Craniologia della popolazione del ferro di Alfedena. Rivista di Antropologia* Vol.LXI (1980) 275-290
43. Sparacello V.S., Pearson O.M., Coppa A. and Marchi D. "Changes in Skeletal Robusticity in an Iron Age Agropastoral Group: The Samnites From the Alfedena Necropolis (Abruzzo, Central Italy)" *AMERICAN JOURNAL OF PHYSICAL ANTHROPOLOGY* 144:119–130 (2011)
44. Coppa A., Cucina A., Mancinelli D., Vargiu R., Calcagno JM. Dental Anthropology of Central-Southern Iron Age Italy: the evidence of metric versus non metric traits. *American Journal of physical anthropology* 107 (1998) 371-386
45. Cucina A., Mancinelli D., Coppa A., Life span and physiological perturbations: assessment of demographic parameters and linear enamel hypoplasia in past population. *Homo* 51/1 (200) 56-67
46. Cucina A., Mancinelli D., Coppa A.. Stress and mortality in protohistoric samples from central Italy. *Science and Technologies for Cultural Heritage* 7 (1998) 101-106
47. Bondioli L, Corruccini RS, Macchiarelli R. 1986. Familial segregation in the Iron Age community of Alfedena, Abruzzo, Italy, based on osteodental trait analysis. *American Journal of Physical Anthropology* 71:393-400.
48. Depalmas A. ceramiche, resti di pasto, ceneri, carboni e ossa di animali e umane" attribuito a "tempi del ferro" nella Grotta dei Colombi di Capo Sant'Elia in G. Lilliu, *Notiziario (Sardegna)*, in *Rivista di Scienze Preistoriche*, II, fasc. IV, 147, p. 335., 1996
49. Depalmas A., Melis M.G., Tanda G. Gli orizzonti campani Forme e Bonnanaro della Necropoli di Lochele Sedilo (Or) Ipogeismo nel mediterraneo origini, sviluppo, quadri culturali atti del congresso internazionale Sassari-Oristano 23-28 Maggio 1994 I Volume
50. Depalmas A., *La domus de janas n. 2 di Iloi, Sedilo*, 1996
51. Depalmas A. et alii, *La Necropoli_a_domus_de_Janas di Lochele*, 1995
52. Palombo M.R., Mussi M. Agostini S., Barbieri M., Di Canzio, Di Rita E. F., Fiore I., Iacumin P., Magri D., F. Speranza, A. Tagliacozzo Human peopling of Italian intramontane basins: The early Middle Pleistocene site of Pagliare di Sassa (L'Aquila, central Italy) *Quaternary International* 223-224 (2010) 170–178
53. Agostini S., Palombo M.R., Rossi M.A., Di Canzio E., Tallini M., *Quaternary International* 276-277 (2012) 42 e 52 *Mammuthus meridionalis* (Nesti, 1825) from Campo di Pile (L'Aquila, Abruzzo, Central Italy)
54. Cohen K.M. & Gibbard, P. 2011 Global chronostratigraphical correlation table for the last 2.7 million years. Subcommission on Quaternary Stratigraphy (International Commission on Stratigraphy), Cambridge, England
55. Hammer, Ø., Harper, D.A.T., and P. D. Ryan, 2001. PAST: Paleontological Statistics Software Package for Education and Data Analysis. *Palaeontologia Electronica* 4(1): 9pp.
56. ISO/IEC Guide 99. International vocabulary of metrology — Basic and general concepts and associated terms (VIM)

Riferimenti Bibliografici

57. Rapporti ISTISAN 03/45 Determinazione di elementi inorganici di interesse tossicologico in matrici ambientali, biologiche e alimentari <http://www.iss.it/binary/publ/publi/0345.1109237408.pdf>
58. Glaus R., Koch J., and Guenther D. 2012 Portable Laser Ablation Sampling Device for Elemental Fingerprinting of Objects Outside the Laboratory with Laser Ablation Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry *Anal. Chem.*, 84, 5358–5364
59. Jurkiewicz A., Wiechulab D., Nowaka R., Gaździka T., Loskac K. Metal content in femoral head spongious bone of people living in regions of different degrees of environmental pollution in Southern and Middle Poland *Ecotoxicology and Environmental Safety* 59 (2004) 95–101
60. Brodziak-Dopierala B., Kwapulinski J., Damian Kusz J., Gajda Z., Sobczyk K. Interactions Between Concentrations of Chemical Elements in Human Femoral Heads *Arch Environ Contam Toxicol* (2009) 57:203–210
61. Lanochaa N., Kalisinskaa E., Kosik-Bogackaa D.I.,*, Budisa H., Sokolowskib S., Bohatyrewiczb A.J *Journal of Trace Elements in Medicine and Biology* 26 (2012) 20– 25
62. Wiechulaa D., Jurkiewicz A., Loskac K. An assessment of natural concentrations of selected metals in the bone tissues of the femur head *Science of the Total Environment* 406 (2008) 161 – 167
63. Sanín LH, González-Cossío T, Romieu I, Hernández-Avila M. "Accumulation of lead in bone and its effects on health" *Salud Publica Mex.* 1998 Jul-Aug;40(4):359-68.
64. Yoshinaga J., Suzuki T., Moritaa M., Hayakawa M. Trace elements in ribs of elderly people and elemental variation in the presence of chronic diseases *The Science of the Total Environment* 162 (1995) 239-252
65. Millána J., Mateob R., Taggartb M.A., López-Baoo J.V., Viotaa M., Monsalveb L., Camarero P.R., Blázquez E., Jiménez B, Levels of heavy metals and metalloids in critically endangered Iberian lynx and other wild carnivores from Southern Spain, *Science of the Total Environment* 399 (2008) 193-201
66. Lanocha N. & Kalisinska E. I. Kosik-Bogacka D. & Budis H. Evaluation of Dog Bones in the Indirect Assessment of Environmental Contamination with Trace Elements *Biol Trace Elem Res* (2012) 147:103–112
67. Skytte L. and Rasmussen K. Lund, (2013) Sampling strategy and analysis of trace element concentrations by inductively coupled plasma mass spectrometry on medieval human bones – the concept of chemical life history *Rapid Commun. Mass Spectrom.*, 27, 1591–1599
68. Martinez-Garcia M.J., Moreno,J.M. Moreno-Clavel J., Vergara N., Garcia-Sanchez A., Guillamon A., Porti M., Moreno-Grau S Garcia-Sanchez A., Heavy metals in human bones in different historical epochs *Science of the Total Environment* 348 (2005) 51– 72
69. Minoia C., Sabbioni E., Apostoli P., Cavalleri A., “Valori di riferimento di elementi in traccia in tessuti umani”, *Quaderni di Medicina del Lavoro e medicina Riabilitativa. Fondazione Clinica del Lavoro ed. IRCSS PI-ME*, 1992
70. Brodzik-Dopierala B., Kwapulinski J., Gajda Z., Toborek J. and Mariusz B. Changes of Heavy Metal Concentrations in Cross-Sections of Human Femur Head *Biological Trace Element Research* 107 Vol. 114, 2006
71. Zaichick S., Zaichick V., Karandashev K.V., Moskvina R.I. The Effect of Age and Gender on 59 Trace-Element Contents in Human Rib Bone Investigated by Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry *Biol Trace Elem Res* (2011) 143:41–57
72. Lanocha N., Kalisinska E., Kosik-Bogacka D., Budis H., Sokolowski S., Bohatyrewicz A., Lanocha A.; *Annals of Agricultural and Environmental Medicine* 2013, Vol 20, No 3, 487–493

Appendice A

Cenni distribuzioni non normali e test di Kolmogorov Smirnov ⁱⁱⁱ

Il test di Kolmogorov-Smirnov verifica l'ipotesi che due campioni siano stati estratti dalla medesima popolazione. A differenza del test parametrico t di Student o della sua controparte non-parametrica, il test U di Mann-Whitney, che considerano le tendenze centrali dei due campioni sottoposti al test (rispettivamente come medie o come somme dei ranghi), il test di Kolmogorov-Smirnov è anche sensibile alle differenze in termini di "forma" delle distribuzioni dei due campioni. In altri termini, esso è sensibile, oltre che alle differenze in termini di valori medi, anche a quelle relative alla dispersione, all'asimmetria ed ad altre caratteristiche dei campioni (es. bimodalità). Il test di Kolmogorov e Smirnov è un metodo di analisi statistica che permette di confrontare tra loro un campione di dati ed una distribuzione teorica (oppure due campioni di dati) allo scopo di verificare l'ipotesi statistica che la popolazione da cui i dati provengono sia quella in esame (oppure l'ipotesi che entrambi i campioni provengano dalla stessa popolazione). Una caratteristica interessante di questo metodo è che esso non richiede la preventiva, e più o meno arbitraria, suddivisione dei dati in classi di frequenza; definendo queste ultime in modo diverso si ottengono ovviamente, dal metodo del χ^2 , differenti risultati per gli stessi campioni. Il test di Kolmogorov e Smirnov si basa infatti sulla frequenza cumulativa relativa dei dati. Per la compatibilità tra un campione ed una ipotetica legge che si ritiene possa descriverne la popolazione di provenienza, e collegata ad una funzione di distribuzione $\Phi(x)$, bisogna confrontare la frequenza cumulativa relativa $F(x)$ del campione con $\Phi(x)$ per ricavare il valore assoluto del massimo scarto tra esse,

$$\delta = \max \{ |F(x) - \Phi(x)| \} .$$

1.

Si può dimostrare che, se l'ipotesi da verificare fosse vera, la probabilità di ottenere casualmente un valore di δ non inferiore ad una prefissata quantità (positiva) δ_0 sarebbe data da

$$\Pr (\delta \geq \delta_0) = F_{KS} (\delta_0')$$

2.

ove F_{KS} è la serie

ⁱⁱⁱ <http://wwwcdf.pd.infn.it/labo/twoup7.pdf>

3.
$$F_{KS}(x) = 2 \sum_{k=1}^{\infty} (-1)^{k-1} e^{-2k^2x^2}$$

e δ_0^I vale

4.
$$\delta_0' = \left(\sqrt{N} + 0.12 + \frac{0.11}{\sqrt{N}} \right) \delta_0 .$$

La legge ora enunciata è approssimata, ma il test di Kolmogorov e Smirnov può essere usato già per dimensioni del campione N uguali a 5. Attenzione però che, se qualche parametro da cui la distribuzione teorica dipende è stato stimato sulla base dei dati, l'integrale della densità di δ per la variabile non segue più la (3) e non è più possibile ricavare teoricamente una funzione che ne descriva il comportamento in generale (in questi casi, nella pratica, la distribuzione di δ viene studiata usando metodi di Montecarlo). Se si vogliono invece confrontare tra loro due campioni indipendenti per verificarne la compatibilità, bisogna ricavare dai dati il massimo scarto (in valore assoluto) tra le due frequenze cumulative relative e ricavare ancora dalla (3) la probabilità che questo possa essere avvenuto (ammessa vera l'ipotesi) per motivi puramente casuali. L'unica differenza è che la funzione (3) va calcolata in un'ascissa δ_0 data dalla (4), nella quale N vale

$$N = \frac{1}{\frac{1}{N_1} + \frac{1}{N_2}} = \frac{N_1 N_2}{N_1 + N_2}$$

dove N1 ed N2 sono le dimensioni dei due campioni. Oltre al già citato vantaggio di non richiedere la creazione di più o meno arbitrarie classi di frequenza per raggrupparvi i dati, un'altra caratteristica utile del test di Kolmogorov e Smirnov è quella di essere, entro certi limiti, indipendente dalla variabile usata nella misura: se al posto di x si usasse, per caratterizzare il campione, $\ln(x)$ o \sqrt{x} , il massimo scarto tra frequenza cumulativa e funzione di distribuzione rimarrebbe invariato. Un altrettanto ovvio svantaggio è collegato al fatto che per valori molto piccoli (o molto grandi) della variabile casuale usata, qualsiasi essa sia, tutte le funzioni di distribuzione e tutte le frequenze cumulative hanno lo stesso valore (0, o 1 rispettivamente). Per questo motivo il test di Kolmogorov e Smirnov è assai sensibile a differenze nella zona centrale dei dati (attorno al valore medio), mentre non è affatto

efficace per discriminare tra due distribuzioni che differiscano significativamente tra loro solo nelle code; ad esempio che abbiano lo stesso valore medio e differente ampiezza. di Kolmogorov e Smirnov non segue più la legge (3):

Esempio:

Serie 1	Serie 2	Serie 1	Serie 3
3	456456	3	3
4	45645646	4	6
4	678678	4	3
5	8768	5	5
6	708900	6	6
3	87979	3	3
5	7897	5	4
6		6	4

Serie 1 vs Serie 2

D: 1
p(same): 0,000274
 Permutation_p: 1,00E-04

Serie 1 vs Serie 3

D: 0,125
p(same): 1
 Permutation_p: 0,8844

Appendice B

Utilizzo del Software Past

References

Hammer, Ø. & Harper, D.A.T. 2006. Paleontological Data Analysis. Blackwell.

Hammer, Ø., Harper, D.A.T., and P. D. Ryan, 2001. PAST: Paleontological Statistics Software Package for Education and Data Analysis. *Palaeontologia Electronica* 4(1): 9pp.

Harper, D.A.T. (ed.). 1999. Numerical Palaeobiology. John Wiley & Sons

Appendice C

IMEP 111 Moroccan Rock Phosphate



EUROPEAN COMMISSION
JOINT RESEARCH CENTRE
Institute for Reference Materials and Measurements



**CERTIFIED REFERENCE MATERIAL
BCR[®] – 032**

CERTIFICATE OF ANALYSIS

Indicative Values			
	Mass fraction based on dry mass		Number of accepted sets of data p
	Certified value ¹⁾ [mg/kg]	Uncertainty ²⁾ [mg/kg]	
As	9.5	0.5	7
B	22.6	2.2	6
Cd	20.8	0.7	12
Cr	257	16	12
Co	0.59	0.06	9
Cu	33.7	1.4	14
Hg	0.055	0.011	6
Mn	18.8	1.3	13
Ni	34.6	1.9	11
Ti	171	10	10
V	153	7	12
Zn	253	6	9

1) This value is the unweighted mean of p accepted sets of results. The certified value is traceable to SI.
2) The 95% confidence interval is a measure of the uncertainty and is applicable when the reference material is used for calibration purposes.
When the reference material is used to assess the performance of a method, the user should refer to the recommendations laid down in the last chapter (instructions for use) of the certification report. In particular he should use the values of the within-laboratory set standard deviation (S_{L}), and of the between-laboratory set standard deviation (S_{B}) given there.