



UNIVERSITÀ DI PARMA

DIPARTIMENTO DI SCIENZE MEDICO VETERINARIE

CORSO DI LAUREA MAGISTRALE A CICLO UNICO IN

MEDICINA VETERINARIA

EFFETTI DELL'INTOSSICAZIONE DA IDROCARBURI NEGLI
ANIMALI MARINI IN RELAZIONE AI GROSSI SVERSAMENTI
PETROLIFERI

EFFECTS OF HYDROCARBON INTOXICATION IN MARINE
ANIMALS RELATED TO LARGE OIL SPILLS

Relatore

Chiar.mo. Prof. SIMONE BERTINI

Laureando

LUCA LAMPERTI

ANNO ACCADEMICO 2018/2019

INDICE

Abstract	pag. 4
Riassunto	pag. 5
Introduzione	pag. 6
Composizione e caratteristiche chimico-fisiche del petrolio	pag. 10
Componenti chimici del petrolio greggio	pag. 10
Caratteristiche fisiche del greggio	pag. 12
Processi chimico-fisici conseguenti allo sversamento	pag. 14
Derivati del Petrolio	pag. 19
Idrocarburi Policiclici Aromatici (PAHs)	pag. 19
Storico dei versamenti petroliferi	pag. 22
Cause degli incidenti	pag. 26
Principali disastri petroliferi	pag. 26
Effetti degli idrocarburi sugli animali marini	pag. 36
Effetti diretti ed indiretti dell'intossicazione da idrocarburi	pag. 37
Metabolizzazione ed accumulo degli idrocarburi	pag. 39
Sintesi degli effetti dell'intossicazione da idrocarburi sugli invertebrati acquatici	pag. 40
L'impatto sulle coste	pag. 42
L'impatto sui fondali	pag. 44
Mammiferi marini	pag. 46
Uccelli	pag. 49
Rettili marini	pag. 55
Pesci	pag. 57
Plancton	pag. 64
Molluschi	pag. 67
Crostacei	pag. 71
Tutela della salute umana	pag. 72
Tossicità nell'uomo	pag. 73
Fonti alimentari di PAHs	pag. 73

Normative europee sulla sicurezza e l'igiene degli alimenti	pag. 74
Conclusioni	pag. 76
Bibliografia	pag. 77
Riferimenti internet	pag. 93

ABSTRACT

For many years, oil has been the main source of non-renewable energy used by humans. Its transport takes place mainly by sea, thanks to tankers, and over time, due to the increasing demand, its extraction and transport have considerably increased. Furthermore, a portion of the oil is extracted by drilling the seabed, where rich deposits of this precious fuel can be found.

Over the years, both the transport by ship and the extraction from oil wells have determined various environmental disasters, during which millions of tons of this oily and flammable liquid have been poured.

Oil has a variable composition, it is mainly composed of hydrocarbons, including polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs), with a marked toxicity towards all living organisms. In particular, it has been shown that PAHs have a carcinogenic, mutagenic and embryotoxic effect in many animal species, both vertebrates and invertebrates.

In general, the toxic effects of oil can be lethal (usually due to its ingestion or inhalation) or sublethal. Furthermore, the harmful effects of oil can be caused both to the direct contact of the organisms with the hydrocarbons and to the alterations induced to their habitat by the spill.

RIASSUNTO

Il petrolio è da molti anni la principale fonte di energia non rinnovabile usata dall'uomo. Il suo trasporto avviene principalmente via mare grazie a navi cisterna. Nel corso del tempo, a causa della domanda sempre crescente, la sua estrazione e di conseguenza il suo trasporto sono aumentati considerevolmente. Inoltre, una parte del petrolio è estratta trivellando i fondali marini, dove si possono trovare ricchi giacimenti di questo prezioso combustibile. Sia il trasporto via nave, sia l'estrazione dai pozzi petroliferi hanno determinato, nel corso degli anni, diversi disastri ambientali, durante i quali sono state riversate, nel complesso, milioni di tonnellate di questo liquido oleoso ed infiammabile.

Il petrolio ha una composizione variabile ed è formato principalmente da idrocarburi, fra i quali vi sono gli idrocarburi policiclici aromatici (PAHs), dotati di una spiccata tossicità nei confronti di tutti gli organismi viventi. In particolare è stato mostrato che essi hanno effetto cancerogeno, mutageno ed embriotossico in moltissime specie animali, sia vertebrati che invertebrati. Più in generale, gli effetti tossici del petrolio possono essere letali (solitamente a causa della sua ingestione o inalazione diretta) o subletali. Inoltre, gli effetti nocivi del petrolio possono essere dovuti sia al contatto diretto degli organismi con gli idrocarburi, sia alle alterazioni indotte al loro habitat dallo sversamento.

1. INTRODUZIONE

Una delle più grandi minacce per gli ecosistemi marini, siano essi costieri o pelagici, è data dagli sversamenti in acqua di petrolio e/o dei suoi derivati. Tali sversamenti possono essere di natura accidentale dovuti, nella maggior parte dei casi, al riversamento in mare di ingenti quantità di tali composti a causa di petroliere coinvolte in incidenti di navigazione (collisioni, incagliamenti, incendi, esplosioni, naufragi), oppure possono essere sversamenti sistematici, provenienti principalmente dallo scarico in mare di acqua di zavorra, da parte di piattaforme petrolifere e navi cargo o ancora dagli scarichi industriali sulla costa. Valutare gli effetti di questi sversamenti e cercare soluzioni adeguate per rimuovere rapidamente le sostanze sversate, e quindi migliorare le condizioni degli ecosistemi marini, è uno degli obiettivi più importanti da raggiungere per preservare al meglio le specie animali coinvolte.

Il petrolio è un liquido oleoso infiammabile, con peso specifico solitamente inferiore a quello dell'acqua, di consistenza viscosa e di colore variabile in base alla sua composizione, dal giallo al nero, passando per il bruno scuro, con fluorescenza da verde ad azzurra. È costituito principalmente da un'emulsione di acqua e idrocarburi liquidi che contengono, disciolti, idrocarburi naturali solidi o gassosi, accompagnati da una piccola percentuale di composti ossigenati, solforati o azotati, che si accumulano in giacimenti situati nelle falde rocciose ad una profondità variabile da poche decine di metri ad alcuni chilometri. (Albers, 2003; ISPRA, 2011)

I composti presi in esame possono essere divisi in due categorie principali: il petrolio greggio e i suoi derivati raffinati. Particolarmente importante nella loro composizione è la quantità di idrocarburi policiclici aromatici (PAHs) presenti. Questi ultimi sono dotati di uno spiccato effetto tossico su una vasta gamma di organismi e la principale fonte di PAHs nell'ambiente marino è data proprio dal petrolio (Albers, 2003).

I grandi sversamenti di petrolio, conseguenti agli incidenti, sono riportati a partire dagli anni 70'. In quel periodo, infatti, la richiesta di petrolio aumentò moltissimo rispetto agli anni precedenti sia per via dell'uso sempre più diffuso di materiali plastici, derivati appunto dalla lavorazione del petrolio, sia per una aumentata diffusione delle automobili e di altri mezzi di trasporto motorizzati, che di conseguenza hanno portato ad una maggiore richiesta di carburanti fossili. Tutto questo ha avuto come risultato un aumento del trasporto via mare del petrolio e dei suoi derivati e la costruzione di diverse piattaforme petrolifere per poter estrarre il petrolio situato al di sotto dei fondali marini.

Il petrolio e i suoi derivati riversati nelle acque possono venire a contatto con una vasta gamma di organismi acquatici (sia invertebrati, come molluschi e crostacei, sia vertebrati, come pesci, uccelli e mammiferi marini) che possono ingerire tali sostanze e metabolizzarle. Solo una parte degli idrocarburi verrà poi espulsa, mentre un'altra parte si accumulerà all'interno dell'organismo.

Gli effetti tossici sono molti e sono in larga parte dovute agli idrocarburi aromatici policiclici (PAHs), i quali hanno un elevato potenziale mutageno e cancerogeno su molte specie. Più in generale si è visto che l'ingestione di petrolio o l'inalazione dei suoi vapori possono portare a numerose possibili conseguenze, evidenziabili sia sul piano clinico, sia su quello anatomico-patologico.

Purtroppo è difficile determinare con esattezza quali siano gli effetti diretti o indiretti della contaminazione da idrocarburi, dato che la morte per cause naturali o patologie non collegate all'intossicazione, nonché le attività antropogeniche, come la pesca commerciale e i movimenti degli uccelli migratori, possono mascherare o rendere di difficile interpretazione gli effetti di un singolo catastrofico evento. Tuttavia, è stato evidenziato che le principali conseguenze

dell'esposizione a queste sostanze tossiche sono, oltre alla mortalità acuta per ingestione, soffocamento o per riduzione della capacità di movimento degli animali (che si traduce in una maggior vulnerabilità come prede e/o in una minor capacità predatoria) lo sviluppo di neoplasie, soprattutto epatiche e cutanee, che possono apparire anche in seguito al solo contatto con il petrolio; la riduzione della fertilità e, nel caso siano coinvolte uova o forme larvali, un'embriotossicità che porta alla morte embrionale o alla formazione di gravi malformazioni; una riduzione delle difese immunitarie degli organismi contaminati, che causa una maggior insorgenza di patologie infettive o parassitarie.

Oltre alla tossicità diretta, va anche considerata quella indiretta, la quale può essere data sia dalla persistenza delle sostanze tossiche nell'acqua, sia dai fenomeni di bioaccumulo e di biomagnificazione che avvengono all'interno della catena alimentare. Tale fenomeno può riguardare anche l'uomo, nel momento in cui consuma prodotti ittici che sono stati a diretto contatto con degli idrocarburi o che hanno subito, a loro volta, un processo di biomagnificazione tramite la predazione.

Il primo incidente petrolifero, riportato dalle cronache, fu quello della petroliera Torrey Canyon, che si incagliò a largo delle coste inglesi nel 1967. Da allora, purtroppo, sono state molte le catastrofi a cui è conseguito un versamento di idrocarburi in mare. In particolare, negli anni 70' e 80' erano molto frequenti gli incidenti di questo tipo, ma con il tempo sono via via diminuiti, sia per via di una sempre maggiore sensibilità dell'opinione pubblica verso le tematiche di salvaguardia ambientale, sia per il miglioramento delle tecniche di navigazione e di costruzione di navi e stazioni petrolifere.

Fra i grandi sversamenti avvenuti nel corso degli anni, alcuni hanno avuto un forte impatto dal punto di vista ecologico, come quello della Exxon Valdez nel 1989, la cui gravità non fu

determinata tanto dalla quantità di petrolio riversata in mare (vi sono stati molti incidenti più gravi, da questo punto di vista), quanto dalla conformazione geografica dell'area in cui è avvenuto il disastro, lo Stretto di Prince William, in Alaska, e dalla delicatezza del suo ecosistema, molto ricco in termini di biodiversità e con diverse specie particolarmente sensibili agli squilibri di origine antropogenica.

Altri importanti disastri ambientali di questo genere furono quello della Amoco Cadiz nel 1978, quello della petroliera Prestige nel 2002 e quello della piattaforma Deepwater Horizon nel 2010, considerato il più grave disastro petrolifero della storia per quantità di greggio riversata ed area marittima coinvolta.

2. COMPOSIZIONE E CARATTERISTICHE CHIMICO FISICHE DEL PETROLIO.

Il petrolio greggio è una miscela complessa di diversi idrocarburi, presenti in percentuale molto variabile. I vari componenti vengono distinti in base al loro peso e raggruppati in tre grandi categorie: componenti leggeri, medi e pesanti (American Institute of Petroleum, 2010).

2.1 Componenti chimici del petrolio greggio

Il petrolio greggio è composto da centinaia di composti differenti. Gli idrocarburi rappresentano circa il 75% della maggior parte dei greggi e dei composti raffinati, tuttavia, nei petroli più pesanti, la percentuale di sostanze non idrocarburiche può essere sensibilmente maggiore, arrivando anche a superare il 50% (Albers, 2003).

2.1.1 Classificazione in base al peso molecolare

Secondo l'American Institute of Petroleum, i componenti che vanno a formare il petrolio greggio possono essere divisi in tre categorie in base al loro peso molecolare, che influisce molto sulle caratteristiche fisiche del petrolio e sul suo comportamento in seguito ad uno sversamento.

I componenti leggeri rappresentano il 95% della frazione solubile del petrolio e sono formati da idrocarburi alifatici contenenti fino a 10 atomi di carbonio, privi di doppi o tripli legami covalenti fra questi atomi (alcani o cicloalcani), aventi una bassa solubilità in acqua (pochi mg/l). Oltre a questi, fra i componenti leggeri, vi sono anche gli idrocarburi aromatici (benzene, toluene e xylene) che hanno una solubilità maggiore rispetto agli alifatici. Questi idrocarburi sono

caratterizzati da un punto di ebollizione relativamente basso, che arriva al massimo a 150 C°, e da un'evaporazione rapida, che solitamente avviene entro un giorno.

I componenti medi sono idrocarburi alifatici con catene da 11 a 22 atomi di carbonio, sono principalmente alcani facilmente biodegradabili, la cui concentrazione nel tempo è utilizzabile come misura della degradazione del petrolio sversato, ma comprendono anche idrocarburi diaromatici (naftalene) e poliaromatici (fenantrene, antracene, ecc.). Sono caratterizzati da un punto di ebollizione compreso fra i 150 e i 400 °C; ed una bassa velocità di evaporazione, che arriva fino a diversi giorni (alcuni residui non evaporano a temperatura ambiente). La loro solubilità in acqua è bassa (pochi mg/l).

I componenti pesanti sono idrocarburi contenenti 23 o più atomi di carbonio. Oltre a questi si riconoscono anche cere, asfalteni e composti polari. Hanno, a causa della loro bassa solubilità, perdite per evaporazione minime e persistono a lungo nell' ambiente, grazie alla loro bassa velocità di degradazione

2.1.2 Principali idrocarburi presenti nel greggio

I principali composti idrocarburici che vanno a costituire il petrolio greggio appartengono soprattutto a 4 categorie principali:

- Alcani a catena corta
- Alcani ramificati
- Cicloalcani
- Composti aromatici

Gli alcheni possono essere presenti nel greggio, ma è piuttosto raro ritrovarli. In ciascuna di queste quattro categorie, i composti a basso peso molecolare sono quelli solitamente predominanti.

2.2 Caratteristiche fisiche del greggio

I greggi sono formati da diverse molecole di idrocarburi, presenti in proporzioni molto variabili. Quando si confrontano fra loro diversi tipi di greggio, la valutazione della composizione può essere utile per fare una stima della persistenza del petrolio nell'ambiente. I greggi composti prevalentemente da idrocarburi a medio e alto peso molecolare sono i più persistenti nell'ambiente e hanno più possibilità di venire a contatto con gli organismi acquatici, mentre i greggi costituiti da idrocarburi a basso peso molecolare sono considerati non persistenti. Tuttavia, nella valutazione del comportamento di un greggio sversato nell'ambiente, è necessario considerare anche le sue principali caratteristiche fisiche, che dipendono fortemente dalla composizione del petrolio, quali la densità specifica, la volatilità, la viscosità ed il punto di scorrimento (*pour point*) (ISPRA, 2011).

Bisogna inoltre considerare che il petrolio cambia composizione una volta a contatto con l'ambiente esterno, sia perché una parte più o meno consistente dei composti presenti evapora o si disperde in acqua, sia perché alcuni idrocarburi, se esposti alla luce solare, vanno incontro a fotossidazione (Atlas and Bartha, 1978; Albers, 2003).

2.2.1 Densità

Per densità s'intende il rapporto, misurato a 15.6 °C, tra la massa di un olio e la massa di un uguale volume d'acqua. Molti tipo di greggio hanno densità relativa minore di 1 e pertanto galleggiano sulla superficie dell'acqua marina che ha densità relativa pari a 1,025 (American Institute of Petroleum, 2001).

2.2.2 Volatilità

La volatilità è la tendenza all'evaporazione di alcuni componenti del petrolio. I greggi pesanti, contenenti residui bituminosi, cere o asfalteni, che evaporano soltanto a temperature estremamente alte, possono persistere nell'ambiente anche per lunghi periodi.

2.2.3 Viscosità

La viscosità cinematica di un greggio, espressa generalmente in centistokes (cSt), è la sua resistenza allo scorrimento. La viscosità dipende dalla composizione del greggio e dalla temperatura. I greggi diventano più viscosi, e quindi scorrono più lentamente, al diminuire della temperatura. Poiché la temperatura del mare è generalmente più bassa della temperatura all'interno delle cisterne delle navi, il greggio, una volta sversato, si raffredda e diviene più viscoso.

2.2.4 Punto di scorrimento

Il punto di scorrimento è la temperatura, dipendente dal contenuto in cere ed asfaltene, al di sotto della quale un greggio non scorre. Al diminuire della temperatura, viene raggiunto un primo punto di intorbidamento (*cloud point*), in corrispondenza del quale le cere presenti nel greggio

cominciano a formare strutture cristalline. Ulteriori riduzioni della temperatura modificano lo stato di aggregazione da liquido a semisolido, fino al raggiungimento di un secondo punto, detto punto di scorrimento (*pour point*), al di sotto del quale il greggio non scorre più. Il punto di scorrimento può variare molto fra i diversi tipi di greggio (ISPRA, 2011).

2.3 Processi chimico-fisici conseguenti allo sversamento

Una volta sversato, il greggio viene esposto all'azione di una serie di fattori meteo-climatici innescando processi chimico-fisici di degradazione (noti come *weathering*) che ne vanno a modificarne sensibilmente la composizione. Infatti, se la composizione del petrolio nei suoi depositi naturali può rimanere stabile per lungo tempo, la composizione cambia quando il petrolio viene esposto all'azione dell'acqua, dell'ossigeno, della radiazione solare, dei micro-organismi e altri fattori. I cambiamenti sono molto rapidi nelle fasi iniziali dell'esposizione, per poi rallentare man mano che ci si avvicina ad uno stato di equilibrio termodinamico con l'ambiente.

Generalmente i processi di dispersione, evaporazione, formazione dell'emulsione e dissoluzione avvengono immediatamente dopo lo sversamento, mentre i processi di fotoreazione, sedimentazione e biodegradazione avvengono in fasi successive ed influenzano notevolmente il destino ambientale del greggio sversato.

Normalmente, il tempo di permanenza del petrolio in acqua è di circa 6 mesi. Questo valore può cambiare in base non solo alle caratteristiche intrinseche del petrolio e alle condizioni ambientali, ma anche per via del substrato su cui esso va a depositarsi, variando, nell'ambiente costiero, dai

pochi giorni di permanenza sulle scogliere rocciose sino ai 20 anni nelle insenature (Gundlach and Hayes, 1978; Page et al., 1982; Albers, 2003)

2.3.1 Spandimento

Le chiazze di petrolio che hanno origine dopo uno sversamento si allargano con velocità inversamente proporzionale alla viscosità del petrolio. L'ingrandimento della chiazza non è mai omogeneo, né nella forma né nello spessore e dipende fortemente dalle condizioni meteorologiche (velocità del vento, temperatura, correnti marine, ecc.), nonché dalla viscosità e dal volume del greggio sversato. A causa dell'azione del vento e delle correnti marine superficiali, la chiazza tende a disperdersi per formare chiazze via via più ridotte. Piccole gocce di petrolio, a seconda delle loro dimensioni, possono rimanere in sospensione nella colonna d'acqua oppure galleggiare sulla superficie e fondersi con altre particelle per formare spessi strati di petrolio oppure film sottili sulla superficie dell'acqua di spessore più o meno ridotto. In molti casi possono formarsi strisce di lunghezza variabile, disposte lungo la direzione del vento (se la velocità è almeno di 5 m/s). Le gocce sufficientemente piccole da restare in sospensione vengono diluite dalla turbolenza marina in grandi volumi d'acqua, facilitando i processi di solubilizzazione e biodegradazione.

2.3.2 Evaporazione

Generalmente i composti volatili presenti nel greggio, ovvero quelli a basso peso molecolare, evaporano rapidamente, con una velocità dipendente dalla pressione e dalle condizioni climatiche. L'evaporazione aumenta all'aumentare della temperatura, della velocità del vento,

della turbolenza marina e delle dimensioni della chiazza di petrolio, in quanto una maggior superficie viene esposta alla radiazione solare. La Figura 1 mostra la concentrazione di alcuni idrocarburi aromatici volatili (benzene, cicloesano, toluene e xylene) nell'acqua di mare in funzione del tempo.

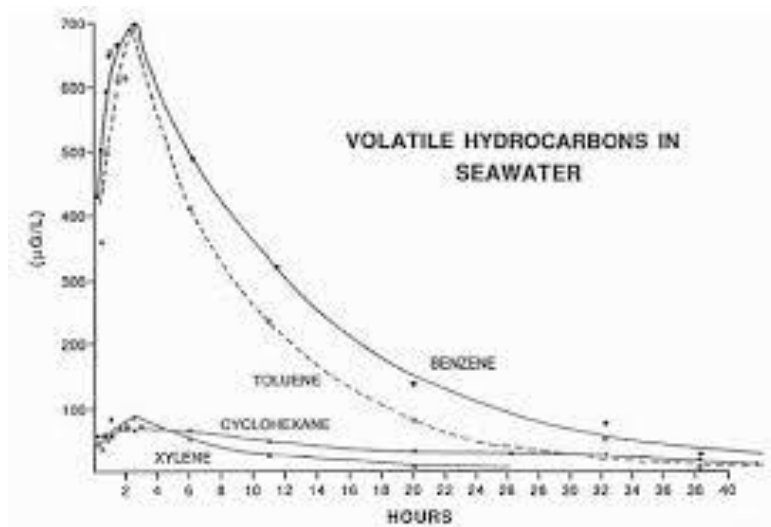


Figura 1: concentrazione di alcuni idrocarburi aromatici volatili in acqua di mare
(fonte: National Oceanic and Atmospheric Administration)

Si evidenzia che già a 5-6 ore dallo sversamento, la concentrazione di idrocarburi aromatici volatili comincia a calare sensibilmente. I campionamenti di idrocarburi, riportati in Figura 1, sono stati eseguiti nella zona di Prudhoe Bay (Alaska, USA) dove sono ubicati importanti giacimenti di petrolio.

2.3.3 Formazione di emulsioni

Sotto l'azione delle onde e delle correnti possono formarsi delle emulsioni, di cui si riconoscono due tipi: l'emulsione di petrolio in acqua e l'emulsione di acqua in petrolio. Quest'ultima si

forma quando, a seguito delle correnti e delle onde, piccole gocce di acqua rimangono intrappolate nel petrolio ed è la forma più comune. La formazione di un'emulsione aumenta il volume di massa inquinante, rallenta il processo dispersivo ed aumenta la persistenza. In particolare, secondo l'ISPRA, quando il petrolio sversato ha un contenuto di asfaltene maggiore dello 0,5% vengono a formarsi delle emulsioni particolarmente stabili.

2.3.4 Solubilizzazione

Il petrolio, una volta disperso nella colonna d'acqua, rilascia tutti i suoi componenti solubili in fase acquosa. La solubilizzazione è tanto più veloce quanto più è accentuata la dispersione del petrolio nella colonna d'acqua. I composti solubilizzati più rapidamente sono gli idrocarburi aromatici leggeri, come benzene e toluene. Tuttavia, questi composti sono anche molto volatili e passano in fase vapore molto più rapidamente di quanto riescano a solubilizzarsi in acqua e pertanto il processo di solubilizzazione contribuisce in modo poco significativo (dal 2 al 5%) alla rimozione del greggio (American Institute of Petroleum, 2001).

2.3.5 Sedimentazione

Il greggio può unirsi a particelle di sabbia o altri solidi sospesi o addensarsi andando a formare aggregati aventi una densità superiore a quella dell'acqua di mare (1025 kg/m^3), che vanno a depositarsi sul fondale. In alcuni casi si è osservata la formazione di residui molto densi, io quali affondano dopo che il petrolio viene incendiato.

2.3.6 Fotoreazioni

Le radiazioni solari a bassa lunghezza d'onda possono indurre diverse reazioni chimiche (ossidazione, decomposizione, polimerizzazione) sulla superficie dello strato di petrolio emulsionato con l'acqua. I prodotti che si originano sono molteplici e dipendono sia dalla composizione del greggio, sia dalle condizioni chimico-fisiche dell'acqua. Il processo di ossidazione sulle emulsioni di acqua in petrolio può formare dei residui persistenti, come ad esempio degli aggregati di catrame rivestiti da una crosta di materiale ossidato.

2.3.7 Biodegradazione

Molti componenti del petrolio vengono biodegradati da micro-organismi che consumano azoto o fosforo per il loro sviluppo. Tale fenomeno è maggiormente accentuato nei mari caldi rispetto a quelli con temperature più basse. È possibile, per stimolare il processo di biodegradazione, immettere sostanze a base di azoto e fosforo nelle acque inquinate, in modo da favorire la crescita e la riproduzione di questi microrganismi. Questa azione riguarda principalmente i componenti a basso peso molecolare del petrolio, che essendo di peso più elevato sono più resistenti alla biodegradazione. Ciò significa che microrganismi come batteri e miceti possono degradare, con la loro azione, il 40-80% circa del petrolio sversato, in relazione alle altre variabili ambientali e alla composizione del greggio. Le molecole più pesanti formano la frazione catramosa del greggio, che si deposita sul fondo marino e che è costituita da residui stabili a base di frazioni alto bollenti del petrolio, essa risulta essere protetta dall'attacco dei microrganismi a causa del suo basso rapporto superficie/volume (American Institute of Petroleum, 2001; Albers 2003.).

2.4 Derivati del Petrolio

I composti derivati dal petrolio sono talvolta anch'essi oggetto di sversamenti in mare, sebbene questi siano meno frequenti rispetto a quelli di petrolio greggio, visto anche il loro minor trasporto via mare. Questi derivati comprendono varie sostanze usate come carburante, quali il kerosene, la benzina, il diesel e il bunker C, indicati come "fuel oil" ed accompagnati da una numerazione da 1 a 6. Alle numerazioni più alte di questa classificazione corrispondono prodotti più densi e meno volatili (Albers, 2003)

2.5 Idrocarburi Policiclici Aromatici (PAHs)

Gli Idrocarburi Policiclici Aromatici (PAHs) sono degli idrocarburi aventi due o più anelli di carbonio fusi fra loro in una struttura generalmente planare, che possiedono un atomo di idrogeno o un gruppo alchilico attaccato a ciascun atomo di carbonio. Nel greggio il contenuto di PAHs va solitamente dallo 0,2% al 7% ed il numero di anelli varia da 2 a 6. In genere sono composti poco solubili in acqua ed hanno punti di fusione ed evaporazione elevati (Albers, 2003) (Figura2).

Polycyclic Aromatic Hydrocarbons

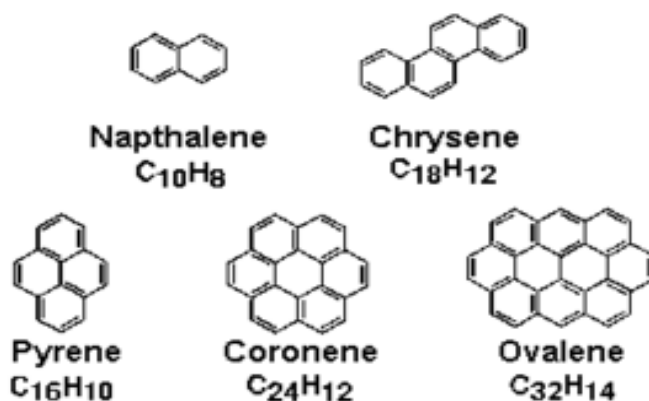


Figura 2: Esempi di struttura molecolare di alcuni PAHs (Albers 2003).

2.5.1 Origine dei PAHs

I PAHs si formano mediante processi di decomposizione termica (pirolisi) e conseguente ricombinazione (pirosintesi) di molecole organiche. In particolare, la combustione incompleta di queste molecole in ambienti a temperatura elevata (500-800 C°) porta a produrre molti PAHs, anche se una minima quantità di questi composti viene prodotta in tutti i tipi di combustione (eccetto quelle di gas infiammabili). Tuttavia, anche a temperature più basse (100-300 C°) vi è produzione di PAHs se la combustione avviene per periodi di tempo prolungati, con un processo simile a quello che avviene a temperature più elevate. Questi composti possono anche essere sintetizzati da alcuni organismi, come piante, miceti e batteri, mentre fra le fonti antropogeniche vi sono la produzione di energia elettrica, il riscaldamento domestico e la combustione nei motori. Ad ogni modo, la contaminazione acquatica di PAHs è dovuta principalmente agli versamenti petroliferi e agli scarichi industriali o cittadini. In condizioni normali, le concentrazioni ambientali di idrocarburi policiclici aromatici nell'acqua sono decisamente al di sotto dei livelli che causano tossicità acuta negli organismi acquatici. Le concentrazioni di PAHs nei sedimenti possono essere molto più elevate delle concentrazioni di acqua, ma la loro biodisponibilità limitata riduce notevolmente la loro potenza tossica (Albers, 2003).

2.5.2 Tossicità dei PAHs

I PAHs sono particolarmente tossici nei confronti degli organismi, sono dotati principalmente di un'azione cancerogena e mutagena, data sia dal composto in forma pura, sia dai suoi possibili metaboliti. In particolare, si è visto che i PAHs con un numero di anelli compreso fra 4 e 6 posseggono maggior potenziale cancerogeno rispetto ai composti con un numero inferiore o superiore di anelli aromatici. Inoltre l'aggiunta di gruppi alchilici alla struttura di base dei PAHs

può ulteriormente aumentare il livello di cancerogenicità del composto. Alcuni PAHs alogenati sono mutageni anche se non vi è alcuna attivazione metabolica, ed è stato inoltre osservato come l'esposizione alle radiazioni ultraviolette possa accentuare la tossicità dei PAHs in generale. (Ren, 1994; Arfsten et al., 1996; Fu, 1999)

La tossicità di questi composti pare essere relazionata al loro peso molecolare: si è visto infatti che sino a un peso molecolare pari a 202 uma (unità di massa atomica), la tossicità della sostanza è direttamente proporzionale alla sua massa. Una volta che si è superato questo valore, la tossicità tende a decrescere in quanto si assiste ad un declino della solubilità dei PAHs, con conseguente calo della concentrazione che riesce ad accumularsi negli organismi, cui consegue una diminuzione complessiva della tossicità del composto, indipendentemente dal suo valore intrinseco. Tuttavia, è stato anche appurato che l'esposizione a concentrazioni basse di composti con un peso molecolare superiore a 202 uma può causare effetti subletali. È in ogni caso sempre necessario prestare molta attenzione quando si valuta la tossicità acquatica di questi composti, indipendentemente dalla loro origine, poiché la loro biodisponibilità può essere fortemente influenzata da diversi fenomeni fisici o chimici (sequestro in sedimenti, riduzione della solubilità, modificazioni chimiche indotte dall'ambiente) (Albers, 2003).

3. STORICO DEI VERSAMENTI PETROLIFERI

Il fenomeno degli sversamenti petroliferi iniziò a divenire un problema nel 1967, con l'incidente della Torrey Canyon al largo delle coste inglesi. Sin da subito, alcuni enti, come l'International Tanker Owners Pollution Federation Limited (ITOPF), iniziarono a creare delle banche dati. Secondo quanto evidenziato proprio nei database di questo ente, negli anni più recenti la quantità di sversamenti di grandi proporzioni (sopra le 700 tonnellate) si è progressivamente e sensibilmente ridotta, passando da una media di 24,5 sversamenti annui del periodo 1970-79 a quella di 1,9 del periodo 2010-2018. Ciò ha determinato una riduzione della quantità totale di idrocarburi immessi nel ambiente marino, che è passato dalle 200-400 tonnellate annue del decennio 1970-79 alle 4,7 del periodo 2010-18. Bisogna però tener conto di alcuni picchi dovuti a incidenti di grosse proporzioni, come quello della petroliera Sanchi, avvenuto nel 2018 al largo della Cina, in cui sono state sversate 136 tonnellate di gas condensato (Figura 3).

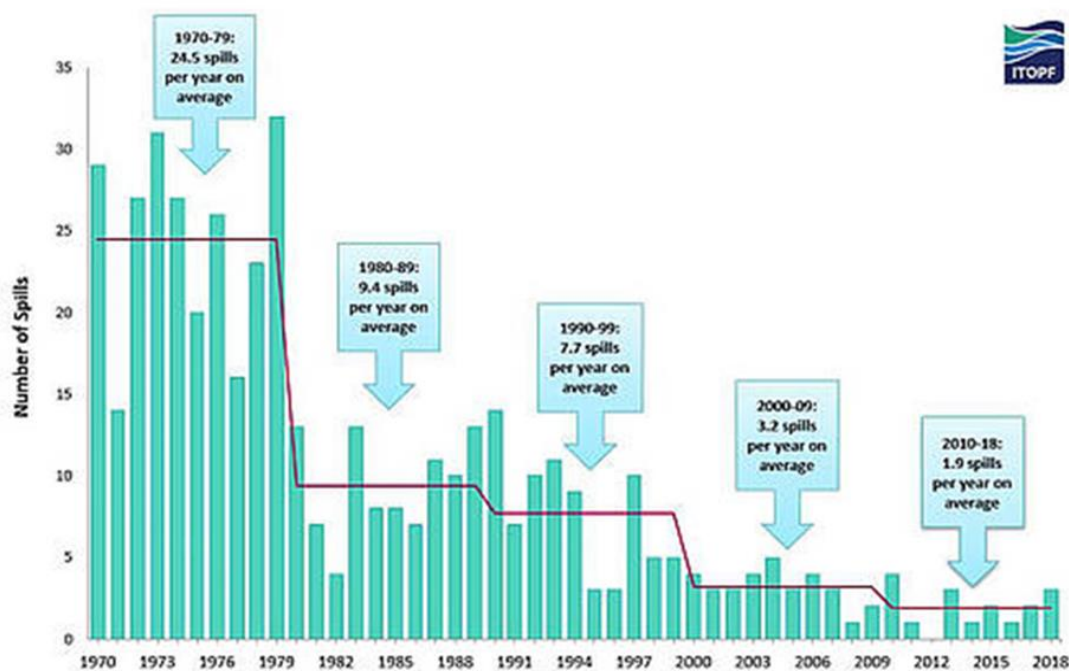


Figura 3: Frequenza degli sversamenti petroliferi dal 1970 al 2018 (ITOPF, 2019).

Dai dati dell'ITOPF risultano oltre 10.000 sversamenti da chiatte, navi mercantili, navi cisterne e piattaforme petrolifere. Questi dati riferiscono il tipo di sversamento, la quantità di carico sversata, le cause, il luogo dello sversamento e la nave coinvolta, includendo sia la stima della quantità di petrolio che è stato bruciato, sia quello rimasto nelle cisterne delle navi affondate. L'ITOPF stessa sottolinea come tali dati (sia in termini di numero di incidenti che di quantità di petrolio sversata) spesso possono subire variazioni consistenti e quindi viene raccomandata sempre una certa cautela nella loro lettura ed interpretazione. Purtroppo non sono stati tenuti in considerazione gli sversamenti avvenuti per cause belliche, molto comuni negli anni 80' e 90' durante le due Guerre del Golfo.

Nella banca dati ITOPF gli sversamenti di idrocarburi sono generalmente suddivisi in tre categorie, in base alla quantità di materiale immesso in acqua:

- <7 tonnellate
- 7-700 tonnellate
- >700 tonnellate

La maggior parte degli sversamenti (circa l'81%) rientra nella prima categoria citata. Tuttavia tali incidenti contribuiscono in modo limitato alla quantità totale di greggio sversata in mare. Una banca dati analoga a quella dell'ITOPF è quella fornitaci dalla Regional Marine Pollution Emergency Response (REMPEC), uno dei Centri Regionali di Attività, che svolge un ruolo di supporto ai Paesi che hanno sottoscritto la Convenzione di Barcellona del 1976 per alcune tematiche specifiche e in particolare sulla gestione di incidenti che causano inquinamento marino. Essa, a differenza della banca dati ITOPF, considera anche gli sversamenti derivanti da attività belliche. Sono state registrate, dal 1970 al 2018, circa 312.000 tonnellate di petrolio immesse nel Mediterraneo a seguito di 545 incidenti. Tale quantità comprende anche le 12.200 tonnellate di

greggio sversate a seguito della collisione di due navi a ovest di Gibilterra e giunte sulle coste della Spagna, dell'Algeria e del Marocco per effetto dei venti e delle correnti. D'altra parte, non vengono considerati 75 incidenti in cui la quantità di petrolio sversata rimane sconosciuta (REMPEC, 2012) (Figura 4).

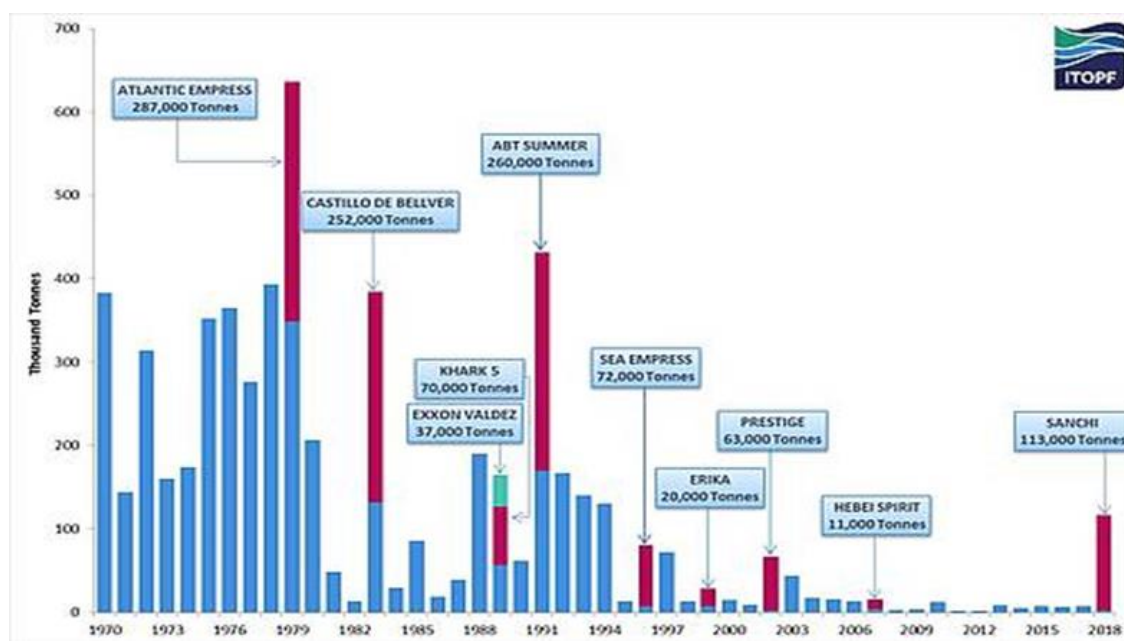


Figura 4: quantità di petrolio riversata in mare dal 1970 al 2018 (ITOPF, 2019).

Negli ultimi 49 anni, gli sversamenti di medie e grosse dimensioni (superiori alle 7 tonnellate di materiale) sono progressivamente decresciuti nel tempo, nonostante il volume di petrolio trasportato via mare sia invece esponenzialmente aumentato, aumentando di conseguenza anche il rischio che si verificano degli incidenti.

Osservando la frequenza degli incidenti e la quantità di petrolio riversata in mare, si può notare che la maggior parte di quest'ultimo è stata emessa nel corso di un numero piuttosto limitato di episodi. Infatti, negli anni dal 1990 al 1999, il 73% del petrolio riversato in mare proveniva da

“solamente” 10 incidenti sui 358 sversamenti di medie-grandi dimensioni (superiori alle 7 tonnellate) verificatisi in quella decade, per un totale di 1.134.000 tonnellate di petrolio (senza contare quello perso con sversamenti inferiori alle 7 tonnellate). Nel decennio successivo i 10 sversamenti di dimensioni maggiori hanno riversato in mare 196.000 tonnellate di petrolio, il 75% di tutto quello perso in mare durante la decade 2000-2009. Questo trend è ulteriormente aumentato nel periodo 2010-2018, dove su un totale di 163.000 tonnellate disperse in mare (sempre senza contare quelle provenienti da sversamenti che l’ITOPF considera di piccole dimensioni), il 70% viene dal solo incidente della Sanchi, mentre più in generale i primi 10 incidenti di questo periodo coprono il 92% del petrolio rilasciato in mare da sversamenti di medie-grandi dimensioni (ITOPF, 2019).

Va sottolineato che i dati dell’ITOPF considerano solamente gli incidenti in cui sono state coinvolte delle navi e non quelli causati dalle stazioni petrolifere. Queste, in genere, danno origine a degli sversamenti ben più voluminosi, in quanto viene direttamente coinvolto il pozzo da cui si estrae il petrolio, causandone un’immissione costante e prolungata in mare, che perdura sino al momento in cui non si riesce a chiudere la falla originata dall’incidente. Particolarmente gravi sono stati due incidenti che hanno coinvolto delle piattaforme petrolifere, entrambe situate nel Golfo del Messico, quello della Ixtoc I nel 1979 e, soprattutto, quello della Deepwater Horizon nel 2010, considerato il più grande disastro ambientale della storia, 10 volte più grave del già terribile incidente della petroliera Exxon Valdez, avvenuto nel 1989. Secondo le stime della compagnia proprietaria della piattaforma, la British Petroleum, la quantità di petrolio sversata nelle acque del Golfo del Messico nei 106 giorni che furono necessari a fermare la perdita, fu fra le 508.000 e le 800.000 tonnellate di greggio, ovvero 3-4 volte superiore a quella persa nei più grandi incidenti petroliferi navali. (La Repubblica, 2010).

3.1 Cause degli incidenti

Le cause principali alla base degli incidenti petroliferi che coinvolgono navi cisterne sono generalmente classificabili come “accidentali” (arenamenti, incendi, esplosioni, collisioni, rottura dello scafo, ecc.) e “operazionali” (carico e scarico, bunkeraggio, ecc.). I dati riportati dall’ITOPF mostrano come, laddove vengano sversate in mare piccole quantità di petrolio (< di 7 tonnellate), le cause dell’incidente sono per lo più operazionali, mentre le quantità di petrolio più consistenti (> di 7 tonnellate) sono state sversate in mare a seguito di incidenti gravi, che hanno coinvolto le navi cisterne, come è accaduto ad esempio nei casi della Prestige o della Amoco Cadiz.

3.2 Principali disastri petroliferi

Il primo grosso sversamento petrolifero avvenne nel 1967, quando la Torrey Canyon si arenò a largo della Cornovaglia, riversando circa 120.000 tonnellate di greggio nel Canale della Manica. Da allora si ebbero, purtroppo, diversi incidenti di questo tipo, soprattutto negli anni 70’, durante i quali il 45% del petrolio presente negli oceani proveniva da perdite conseguenti ad incidenti, mentre gli idrocarburi derivanti da scarichi cittadini o industriali negli estuari fluviali erano solo il 10% (Albers, 2003). Va anche notato che fra i 20 più grossi sversamenti petroliferi avvenuti nella storia, solo quelli della Sanchi e della Deepwater Horizon sono avvenuti dopo l’anno 2000 (ITOPF, 2019) (Tabella 1).

Posizione	Nome Imbarcazione	Anno	Località	Quantità petrolio sversata (tonnellate)
1	Sea Empress	1979	Tobago	287.000
2	Abt Summer	1991	700 miglia dalla costa dell'Angola	260.000
3	CastilloDe Bellver	1983	Baia di Saldanha, Sudafrica	252.000
4	Amoco Cadiz	1978	Bretagna, Francia	223.000
5	Haven	1991	Genova, Italia	144.000
6	Odyssey	1988	700 miglia a largo della Nuova Scozia, Canada	119.000
7	Torrey Canyon	1967	Scilly Isles, UK	119.000
8	Sea Star	1972	Golfo del Oman	115.000
9	Sanchi	2018	Shanghai, Cina	113.000
10	Irenes Serenade	1980	Baia di Navarino, Grecia	100.000
11	Urquiola	1976	La Coruna, Spagna	100.000
12	Hawaiian Patriot	1977	300 miglia a largo di Honolulu (USA)	95.000
13	Indipendentia	1979	Stretto del Bosforo, Turchia	94.000
14	Jakob Maersk	1975	Oporto, Portogallo	88.000
15	Braer	1993	Isole Shetland, UK	85.000
16	Aegean Sea	1992	La Coruna, Spagna	74.000
17	Sea Empress	1996	Milford Haven, UK	72.000
18	Khark 5	1989	120 miglia a largo della costa del Marocco	70.000
19	Nova	1985	Isola di Kharg, Golfo Persico	70.000
20	Katina P	1992	Maputo, Mozambico	67.000
21	Prestige	2002	Galizia, Spagna	63.000
36	Exxon Valdez	1989	Prince William Sound, Alaska (USA)	37.000

Tabella 1: sversamenti petroliferi avvenuti. I casi della Prestige e della Exxon Valdez sono stati inseriti per la loro importanza dal punto di vista storico ed ecologico (ITOPF, 2019)

La Tabella 1 considera solo gli incidenti che hanno coinvolto navi, ma non sono stati presi in considerazione le catastrofi che hanno coinvolto le piattaforme petrolifere; fra questi vanno sicuramente ricordati l'incidente della Ixtoc I, avvenuto nel Golfo del Messico nel 1979, durante il quale, per un periodo di 9 mesi, dal pozzo petrolifero il greggio venne direttamente riversato in mare, in seguito all'esplosione di una delle pompe. Da menzionare anche la catastrofe della Deepwater Horizon, avvenuta nel 2010, sempre nel Golfo del Messico, conseguente ad un'esplosione che si verificò durante la perforazione del pozzo Macondo; si verificò un violento incendio con conseguente sversamento di petrolio in mare per ben 106 giorni.

Ad ogni modo, la netta diminuzione dei disastri petroliferi negli ultimi 20 anni ed i maggiori investimenti che vengono effettuati per permettere un recupero il più rapido possibile degli habitat contaminati, dimostra come la sensibilità dell'opinione pubblica sia aumentata nel corso del tempo, in modo analogo a quella che coinvolge altre tematiche di interesse ecologico-ambientale, quale il fenomeno -ad esempio- del *global warming*.

3.2.1 Il caso della Torrey Canyon

La Torrey Canyon era una petroliera dalla capacità di carico pari a 120.000 tonnellate. Si arenò a largo di Scilly Island, in Cornovaglia (UK) il 18 marzo 1967, mentre era diretta a Milford Haven, sulle coste gallesi, causando il primo rilevante disastro ambientale dovuto allo sversamento in mare di una grande quantità di petrolio e che portò alla successiva contaminazione delle coste lungo il Canale della Manica. Al momento del naufragio era di proprietà della Barracuda Tanker Corporation, una sussidiaria della Union Oil Company of California, registrata in Liberia, ma noleggiata alla British Petroleum. Per evitare altri danni alle coste francesi e inglesi, dato che il mare mosso impediva un intervento adeguato e non esistevano esperienze precedenti riguardanti

il contenimento di simili disastri, il Governo inglese diede ordine alla Royal Air Force di bombardare la nave ed incendiare il petrolio fuoriuscito. Successivamente le autorità inglesi, e in un secondo tempo anche quelle francesi, fecero un ampio utilizzo di solventi per cercare di contenere la marea nera.

3.2.2 Il caso della Amoco Cadiz

L'Amoco Cadiz era una superpetroliera da 234.000 tonnellate di stazza lorda lunga 330 metri, costruita nel 1974 ed immatricolata in Liberia, noleggiata dalla compagnia statunitense Amoco, sussidiaria della Standard Oil of Indiana. La mattina del 16 marzo 1978 s'incagliò al largo delle coste bretoni, proprio davanti al borgo di Portsall. Le condizioni meteorologiche erano davvero proibitive: mare in burrasca, temporali e forti venti, che causarono la rottura dell'impianto idraulico del timone e questo portò la Amoco Cadiz ad incagliarsi sugli scogli, con un impatto talmente violento che lo scafo venne squarciato a metà (Figura 5). Lo sversamento in mare di petrolio che ne seguì è annoverato come uno dei maggiori disastri ambientali della storia, pari a 223.000 tonnellate di petrolio disperse.



Figura 5: La petroliera Amoco Cadiz, ormai spezzata in due parti, mentre affonda a largo di Portsall, Francia. Fonte: LaDepeche.fr, 2019

3.2.3 Il caso della piattaforma Ixtoc I

Ixtoc I era il nome di un pozzo petrolifero esplorativo, situato nel Golfo del Messico. Il 3 giugno 1979, dal pozzo si originò una delle più grandi perdite di petrolio della storia: ci vollero infatti 9 mesi per fermare la fuoriuscita del petrolio causata dall'esplosione della piattaforma (BBC, 2010). La piattaforma era di proprietà della Pemex ed era situata a circa 80 chilometri al largo di Ciudad del Carmen, nella Baia di Campeche, nel Golfo del Messico, in un'area dove il fondale marino è a circa 50 metri di profondità, mentre il giacimento petrolifero, da cui il pozzo stava estraendo materiale, era situato a 2-3 chilometri di profondità, sotto i sedimenti del fondale oceanico. Il 3 giugno 1979, a causa di un malfunzionamento della pompa d'estrazione, il petrolio in estrazione si incendiò e si verificò una violenta esplosione che distrusse le strutture subacquee, causando una copiosa fuoriuscita di greggio. L'incendio finì con il coinvolgere l'intera piattaforma petrolifera, che affondò poco dopo. Si tentò di arginare la fuoriuscita di greggio nei mesi successivi perforando pozzi di "riserva" nei quali vennero pompati cemento e acqua salata. La falla fu finalmente tappata soltanto dopo 295 giorni, durante i quali la fuoriuscita fu inizialmente di 4.200-4.300 tonnellate al giorno, per poi ridursi a 1.400-1.500 tonnellate giornaliere. La quantità totale di greggio riversata in mare non fu mai determinata con precisione, ma si calcola un quantitativo che va da 450.000 tonnellate, fino ad un massimo di 1.500.000 tonnellate. L'estensione della marea nera che derivò da questo disastro fu enorme, il petrolio si sparse per tutto il Golfo del Messico, andando a contaminarne tutta la costa. Il danno ambientale fu molto grave: le zone di riproduzione dei gamberi, le mangrovie, le spiagge ed i luoghi di nidificazione degli uccelli marini furono inquinati e, ad oggi, sono del tutto assenti le colonie di ostriche e di molluschi bivalvi caratteristici del litorale statunitense. Anche le aragoste e le canocchie di Cuba, così come i coralli di Panama, risultarono contaminati, a testimonianza del fatto che le correnti oceaniche avevano disperso il greggio a grande distanza.

3.2.4 Il caso della Exxon Valdez

La Exxon Valdez fu una superpetroliera di proprietà della Exxon Mobil. Il 24 marzo 1989 la nave si incagliò in una scogliera dello stretto di Prince William, un'insenatura del Golfo dell'Alaska, disperdendo in mare 37.000 tonnellate di petrolio. L'incidente avvenne a causa di una serie di equivoci fra il comandante della Exxon Valdez e la Guardia Costiera, a cui il primo domandava un cambiamento di rotta al fine di evitare un iceberg. Alla fine, questo cambio venne effettuato troppo lentamente e la nave urtò la scogliera di Bligh Reef, disperdendo il suo carico nel mare.



Figura 6: Operazioni di pulizia del petrolio riversato dalla Exxon Valdez a Quayle Beach, Smith Island, nello Stretto di Prince William, Alaska, USA, il 7 agosto 1989. Fonte: Alaska Resources Library and Information Services (Arlis).

A causa della conformazione dello stretto dove avvenne l'incidente, i danni ambientali furono enormi, superati solo dall'incendio della piattaforma Ixtoc I nel 1979 e dalla catastrofe della Deepwater Horizon, nel 2010. La catastrofe coinvolse circa 1900 chilometri di costa, portando

alla morte di circa 250.000 uccelli marini (fra cui 250 aquile dalla testa bianca *Haliaeetus leucocephalus*) (Piatt et al., 1991), 2800 lontre, 300 foche, 22 balene e, considerando anche le uova e le forme larvali, milioni di pesci come aringhe (*Clupea harengus*) e salmoni (*Salmo salar*), questi numeri senza considerare tutti gli animali morti negli anni successivi per le conseguenze croniche dell'intossicazione. La gravità ecologica di questo sversamento è dovuta anche alla conformazione geografica ed alla particolare fragilità dell'ecosistema dello Stretto di Prince William.



Figura 7: Mappa geografica dell'area interessata dall'incidente della Exxon Valdez.

Fonte: Exxon Valdez Oil Spill Trustee Council, 1998.

3.2.5 Il caso della Haven

La Haven è stata una superpetroliera cipriota da 230.000 tonnellate di portata lorda, che l'11 aprile 1991 naufragò nel Golfo di Genova, davanti a Voltri, in seguito ad un'esplosione avvenuta a bordo, che provocò la morte di cinque membri dell'equipaggio e causò la perdita di migliaia di tonnellate di petrolio. Dopo la fase iniziale, in cui il combustibile versato in mare si incendiò, la nave venne trainata al largo di Arenzano e, per una fortunata serie di coincidenze (mare calmo ed

assenza di vento), la maggior parte fu esaurito dalla combustione, durata più giorni. In seguito il relitto affondò, causando la perdita di migliaia di tonnellate di petrolio, le cui componenti più dense ancora oggi permangono nei fondali marini del Golfo di Genova.

3.2.6 il caso della Prestige

Il 19 novembre 2002 la petroliera Prestige, in seguito a quella che si ipotizza essere stata una collisione con un tronco d'albero, sospinto dalle onde contro lo scafo della nave, affondò nell'Oceano Atlantico, a circa 260 chilometri dalle coste nord-occidentali della Spagna, rilasciando in mare 63.000 tonnellate di *bunker C oil*, un derivato del petrolio. Questo incidente rappresenta una delle più gravi catastrofi ambientali nella storia della navigazione europea; oltre 1000 chilometri di costa e una grande varietà di ecosistemi vennero colpiti, sia a livello costiero che a livello pelagico, tanto in superficie quanto sui fondali oceanici (Penela-Arenaz et al., 2009; CEDRE, 2009). Le coste coinvolte comprendevano le coste nord occidentali dell'Europa, dal Portogallo sino alla Bretagna (Francia), oltre alle coste sud-occidentali del Regno Unito (Rousseau, 2003). Il tipo di petrolio trasportato dalla Prestige era classificato come *oil n° 6*; aveva caratteristiche di bassa solubilità, scarsa capacità di dispersione, scarsa degradabilità ed elevate viscosità, aderenza e densità. Inoltre possedeva un basso livello di volatilità per via del suo elevato contenuto di idrocarburi ad alto peso molecolare, inclusi molti PAHs. Le caratteristiche chimico-fisiche di questo tipo di petrolio gli permisero sia di depositarsi sul fondale marino, sia di essere trasportato dalle correnti sin alle coste (Penela-Arenaz et al., 2009).

3.2.7 Il caso della Deepwater Horizon

La Deepwater Horizon era una piattaforma semisommersibile di perforazione di proprietà della Transocean, una società di servizi per il mondo petrolifero, sotto contratto con la compagnia inglese British Petroleum (BP). Il disastro ambientale che la coinvolse avvenne il 20 aprile 2010, mentre la piattaforma stava completando la perforazione del Pozzo Macondo, su un fondale profondo 400 metri al largo della Louisiana, quando un'esplosione sulla piattaforma innescò un violentissimo incendio.



Figura 8: la piattaforma Deepwater Horizon in fiamme il giorno 22 aprile 2010.

Fonte: U.S Coast Guard, via Europeam Pressphoto Agency.

Morirono all'istante 11 persone, incenerite dalle fiamme, mentre altri 17 lavoratori rimasero feriti (CNN, 2010). In seguito all'incendio, la flotta della BP tentò invano di spegnere le fiamme e di recuperare i superstiti. Due giorni dopo, la piattaforma Deepwater Horizon si rovesciò, affondando e depositandosi sul fondale, ad una profondità di circa 400 metri. Le valvole di sicurezza presenti all'imboccatura del pozzo non funzionarono correttamente ed il petrolio greggio, spinto dalla pressione del giacimento petrolifero, fuoriuscì senza controllo, in parte

risalendo in superficie per via della minor densità rispetto all'acqua (BBC, 2010). Il 7 maggio 2010 la BP tentò, col progetto *Top Kill*, di arginare la falla, utilizzando una cupola di cemento e acciaio dal peso di 100 tonnellate, ma la perdita non si arrestò ed il tentativo di ridurre il danno fallì (ANSA, 2010). In attesa di trovare una strategia risolutiva e definitiva, la BP approntò il progetto *Lower Marine Riser Package* (LMRP) che consisteva nell'uso di un imbuto convogliatore sospeso sopra al pozzo e collegato a una nave cisterna in superficie, volto a recuperare almeno in parte il petrolio che fuoriusciva senza controllo dal pozzo. In contemporanea, la compagnia iniziò a perforare due pozzi sussidiari in previsione di riuscire a giungere, per fine agosto 2010, al condotto del pozzo che perdeva, intercettandolo in profondità, per cementarlo definitivamente. Il 3 agosto 2010 iniziò l'operazione *Static Kill*, con la quale la BP si propose di tappare definitivamente il pozzo mediante un'iniezione di fango e cemento attraverso i pozzi sussidiari, così da deviare il greggio in un bacino sicuro posto a 4 km di profondità. Il 19 settembre 2010 venne terminata la cementificazione definitiva del pozzo, e la falla venne chiusa in modo definitivo (La Repubblica, 2010).

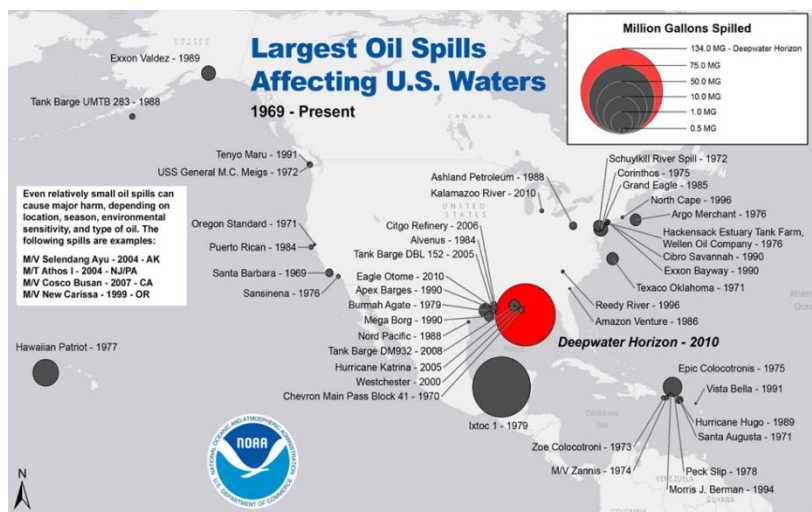


Figura 9: comparazione fra i più grandi sversamenti petroliferi avvenuti nelle acque statunitensi, dal 1969 al 2019. Fonte: NOAA, 2019

4. EFFETTI DEGLI IDROCARBURI SUGLI ANIMALI MARINI

Il petrolio ha diversi effetti avversi sugli organismi marini, dovuti sia alla sua azione fisica (soffocamento e riduzione della luce), sia alle modifiche che induce sull'habitat (alterazione del pH, riduzione della quantità di ossigeno disciolto, riduzione della quantità di cibo disponibile), sia per la sua azione tossica diretta, dovuta principalmente (ma non solo) ai PAHs. Il meccanismo tossico dei PAHs si basa sull'interferenza con la membrana cellulare ed in particolare con alcuni sistemi enzimatici associati a tali membrane (Neff, 1985; Albers 2003). La loro azione principale è di tipo mutageno e cancerogeno: neoplasie cancerose e precancerose sono state osservate sia in soggetti da laboratorio, sia in pesci ritrovati in acque particolarmente inquinate. Tuttavia pare che la sensibilità alla carcinogenesi, indotta dagli idrocarburi, vari da specie a specie (Baumann, 1989; Chang et al., 1998; Albers 2003). In generale, gli effetti dell'intossicazione da idrocarburi sugli organismi sono classificabili in 3 categorie principali: gli effetti letali diretti, gli effetti subletali diretti e gli effetti indiretti.

Gli effetti dell'intossicazione da idrocarburi variano anche con la specie presa in esame: gasteropodi e policheti rappresentano le specie che solitamente sono meno sensibili, mentre coralli, molluschi bivalvi, crostacei decapodi ed echinodermi sono quelli che ne risentono maggiormente le conseguenze (NRC, 1985). Queste grandi differenze nelle risposte all'intossicazione si ritiene siano dovute alle differenze di comportamento, fisiologia e morfologia fra animali appartenenti a diverse specie e diversi phyla. (Swedmark et al., 1973). Inoltre, nella stessa specie, gli effetti possono variare in base alla durata dell'esposizione (solitamente, la difficoltà del recupero è direttamente proporzionale alla durata dell'esposizione), al sesso, all'età ed alle esposizioni pregresse al tossico (animali già esposti in precedenza ad alcuni composti tossici possono dimostrare una maggiore o minore tolleranza ad esso) (NOAA, 1992). Tuttavia, sono poche le generalizzazioni che possono essere applicate ai grandi disastri

petroliferi, visto che gli organismi contaminati, le condizioni ambientali e le caratteristiche chimico-fisiche delle sostanze riversate variano di volta in volta (Day et al., 1997).

4.1 Effetti diretti ed indiretti dell'intossicazione da idrocarburi

Gli effetti letali diretti sono in genere dovuti all'azione chimico-fisica del petrolio conseguente al contatto con gli organismi, possono manifestarsi anche senza che vi siano inalazione o ingestione di materiale. Questi effetti si manifestano principalmente tramite un aumento della mortalità in seguito a soffocamento, ipotermia (molto comune negli uccelli), tossicità acuta o ancora per effetto diretto dell'imbrattamento, che rende molto difficoltosi i movimenti degli animali ricoperti di petrolio, comportando sia una minor capacità predatoria, sia una maggior vulnerabilità ai predatori. (Kennish, 1992; NOAA; 1992). Le mortalità di massa conseguenti alle maree nere colpiscono più frequentemente gli habitat costieri, piuttosto che quelli situati in mare aperto. Infatti non solo gli idrocarburi sversati si trovano spesso a concentrazioni ridotte in questi ultimi, ma essi posseggono anche degli ecosistemi solitamente meno complessi e delicati rispetto a quelli costieri e dunque tendono ad essere meno sensibili a questo tipo di danno. Bisogna inoltre considerare che effettuare dei rilevamenti accurati lontano dalla costa è molto più difficoltoso, pertanto si hanno meno dati sugli ecosistemi situati al largo rispetto a quelli sulla costa (NOAA, 1992; Penela-Arenaz et al., 2009).

Gli effetti subletali sono più difficili da identificare rispetto a quelli letali e sono causati dalla permanenza nell'ambiente delle varie componenti dei greggi. Questi effetti non causano la morte diretta degli organismi, ma possono avere un impatto negativo sulle capacità fisiologiche e riproduttive di varie specie (NOAA, 1992), sino anche a portare ad alterazioni sulla composizione e sulla popolosità delle comunità marine colpite.

Gli effetti indiretti comprendono dei cambiamenti nell'habitat contaminato, come delle modificazioni nei rapporti di predazione e fra competitori di specie differenti, arrivando perfino ad alterare la struttura della catena alimentare dell'ecosistema colpito, in seguito alla possibile perdita di alcune specie chiave all'interno della comunità biologica (Freire and Labarta, 2003). È stato dichiarato che questi effetti possono ritardare i processi di recupero degli ecosistemi coinvolti anche di una decade o più (Peterson, 2001).

Bisogna però essere consapevoli delle difficoltà che presenta la valutazione delle capacità di recupero da un disastro ambientale, in quanto questa stima spesso è più difficoltosa di quella sui danni diretti iniziali, poichè vi sono diversi fattori che possono influire su tale capacità (le attività antropogeniche, le alterazioni di lunga durata dell'habitat e la presenza di altri inquinanti ambientali oltre agli idrocarburi). Va inoltre considerato che i procedimenti di recupero degli ecosistemi possono avvenire in uno scenario ambientale che appare diverso da com'era prima della catastrofe ambientale (NRC, 2003).

Va comunque ricordato che le conseguenze di un disastro petrolifero dipendono anche dalle condizioni metereologiche ed oceanografiche presenti nel luogo e nel periodo in cui l'incidente avviene. Esse possono influenzare la velocità di deriva del petrolio, le zone costiere verso cui il materiale riversato andrà ad accumularsi maggiormente ed il ritmo a cui gli idrocarburi saranno degradati. Oltre a ciò, anche la stagione può influenzare molto gli effetti di un incidente di questo tipo sull'ecosistema: essi tenderanno infatti ad essere più marcati se il disastro avviene in un periodo in cui sono presenti nell'acqua una grande quantità di uova e forme larvali, alterando in modo spesso grave lo sviluppo di queste forme immature, più vulnerabili alla contaminazione, in forme adulte. Inoltre la stagione in cui avviene la catastrofe può notevolmente influenzare il coinvolgimento degli uccelli migratori. (NOAA, 1992).

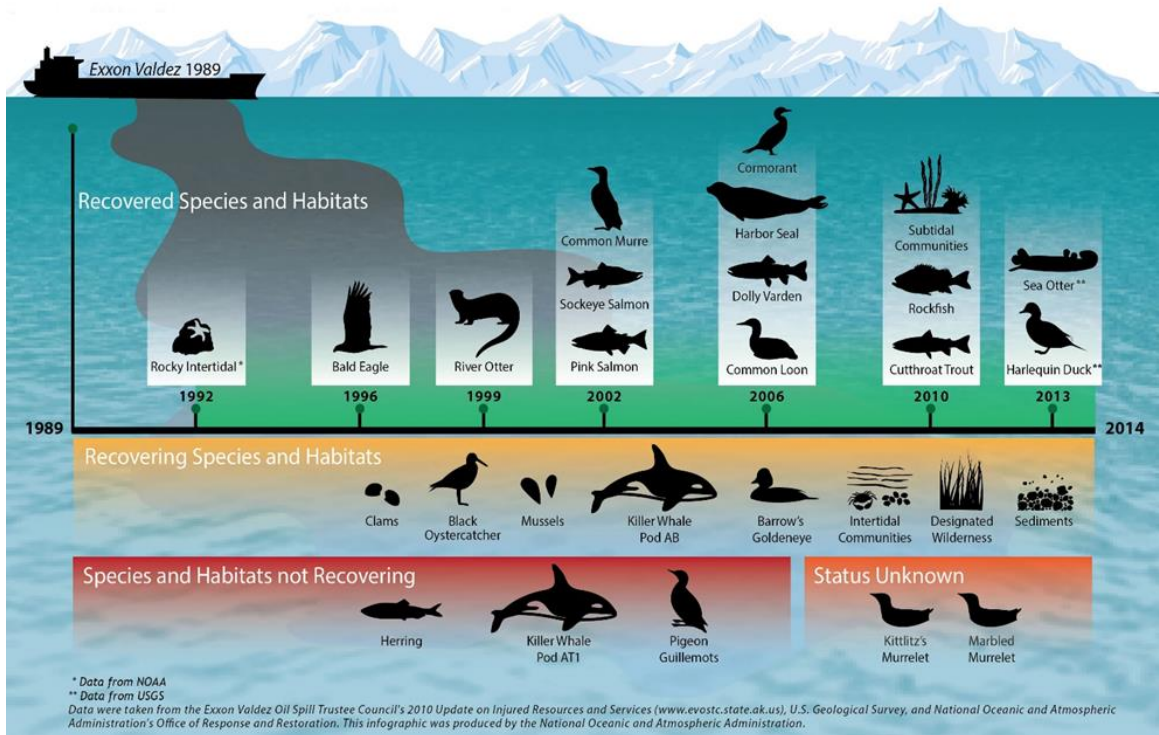


Figura 10: linea temporale che mostra quanto tempo le varie comunità e specie animali stiano impiegando per riprendersi dall'incidente della Exxon Valdez. Fonte: NOAA, 2019

4.2 Metabolizzazione ed accumulo degli idrocarburi

In seguito ad uno sversamento petrolifero, sono molti gli organismi acquatici che possono contaminarsi con le sostanze riversate in acqua e, in seguito alla loro ingestione, metabolizzarle o accumularle al loro interno. La capacità di metabolizzare gli idrocarburi varia in base alle diverse specie e dipende dal loro corredo enzimatico (Santodonato et al., 1981; Eisler, 2000; Albers, 2003). Ad esempio, si è visto che i molluschi bivalvi sono poveri di ossigenasi a funzione mista, e per questo tendono ad accumulare gli idrocarburi molto rapidamente (Simonich and Hytes, 1994; Eisler, 2000; Albers, 2003) motivo per cui questi organismi vengono spesso usati come “sentinelle” per monitorare i livelli di inquinamento delle acque.

Nonostante anche i PAHs non metabolizzati siano tossici, la preoccupazione principale della comunità scientifica è rivolta verso i loro metaboliti reattivi, come epossidi e diidroli, che possono legarsi alle proteine cellulari o al DNA. La risultante interruzione di processi biochimici può portare a delle mutazioni, con lo sviluppo di neoplasie in varie specie contaminate (Santodonato et al., 1981; Eisler, 2000; Albers, 2003)

La metabolizzazione e degradazione delle sostanze alifatiche è molto più rapida rispetto a quella dei più pesanti e complessi composti aromatici (Clement et al., 1980; McElroy et al., 1989; Soler et al., 1989). Organismi come pesci e crostacei, che possiedono un sistema di monossigenasi microsomiali (MFO) ben sviluppato, sono in grado di metabolizzare gli idrocarburi e vanno incontro a fenomeni di accumulo solo qualora si trovino in aree altamente contaminate (Eisler, 2000). Anche mammiferi, rettili, uccelli e anfibi posseggono dei sistemi enzimatici ben sviluppati. In generale, sono predisposti ad accumulare gli idrocarburi gli organismi ricchi di grassi e con un sistema MFO poco sviluppato. Una volta accumulati, è stato appurato che gli idrocarburi aromatici pesanti (ovvero con almeno 4 anelli) sono i più difficili da eliminare per l'organismo (Varanasi et al., 1989 ; Eisler, 2000)

4.3 Sintesi degli effetti dell'intossicazione da idrocarburi sugli invertebrati acquatici

I rapporti riguardo le condizioni degli invertebrati marini, come i crostacei ed i molluschi che si trovano in zone nelle quali avvengono delle estrazioni petrolifere o degli incidenti, segnalano come principali conseguenze la debilitazione temporanea, la morte e i cambiamenti a livello di popolazione o di comunità (Johansson et al., 1980; Kingston, 1992; Dauvin, 1998; Albers, 2003).

Tali effetti sono dovuti al soffocamento, al contatto di adulti, giovani, larve, uova o sperma sia con il petrolio intero, sia con quello disciolto in acqua, all'ingestione sia di petrolio intero, sia dei singoli composti che lo formano, al cambiamento delle caratteristiche chimico-fisiche dell'acqua, fra cui la riduzione sino all'esaurimento dell'ossigeno disciolto in essa e delle alterazioni del suo pH (Albers, 2003).

I tempi di recupero delle popolazioni di invertebrati marini in seguito ad un disastro petrolifero possono essere estremamente variabili, soprattutto in funzione della popolazione presa in considerazione, andando da periodi relativamente brevi, che ammontano a una settimana circa, per lo zooplancton pelagico, fino a periodi molto lunghi, come avviene ad esempio per la meiofauna subtidale che risiede nelle zone costiere, per la quale può essere necessario oltre un decennio per ottenere una completa ripresa. Questo periodo è particolarmente variabile per quegli invertebrati che vivono a ridosso delle mangrovie. In questo caso i tempi di recupero dipendono molto da vari fattori, fra cui la quantità di petrolio dispersa, la sua composizione, il periodo dell'anno, le condizioni meteorologiche e le specie colpite.

L'apporto cronico di idrocarburi, sia da fonti naturali, sia antropogeniche, porta a selezionare gli esemplari che meglio si adattano alla loro continua presenza. Purtroppo la presenza di questo tipo di stimoli, se è cronica e protratta da molto tempo, rende difficile determinare una stima di quelli che potrebbero essere i tempi di recupero conseguenti ad un singolo disastro (Albers, 2003).

Sono stati effettuati molti studi a riguardo degli effetti che il petrolio ha sugli invertebrati marini, tramite test di laboratorio, esperimenti su ecosistemi chiusi ed indagini sul campo (Straughan and Headley, 1978; Ballou et al., 1989). Questi hanno evidenziato diverse conseguenze all'intossicazione da idrocarburi, che includono un minor tempo di sopravvivenza, l'alterazione delle funzioni fisiologiche, le anomalie dei tessuti molli, i disturbi della riproduzione, e le

alterazioni comportamentali. A livello di ecosistema si osservano cambiamenti nella numerosità della popolazione di singole specie e nella composizione della comunità (Albers, 2003).

Studi sull'esposizione a breve termine (ovvero da 24 a 96 ore) su invertebrati acquatici selezionati hanno evidenziato che i singoli PAH hanno una DL50 compresa 0,1 e 5,6 ppm (Neff, 1985; Eisler, 2000). Uova e larve sono le forme più sensibili agli idrocarburi disciolti in acqua. È stato visto che, in alcuni casi, l'elevata concentrazione di PAHs nei tessuti delle forme larvali può derivare da un trasferimento materno di tali sostanze. Tali larve, secondo gli studi, paiono essere più sensibili ai danni indotti dalle radiazioni ultraviolette (Pellettier, 2000). Gli effetti subletali invece comprendono deficit della riproduzione, inibizione dello sviluppo embrionale, ritardo nella schiusa delle uova, alterazioni della frequenza respiratoria e cardiaca, anomalie ematochimiche del sangue ed altre lesioni di varia natura (Neff, 1985; Eisler, 2000).

4.4 L'impatto sulle coste

Le coste raggiunte da sversamenti di petrolio possono affrontare sorti variabili a seconda del tipo di substrato (roccioso o sabbioso) e del grado di esposizione al moto ondoso (ITOPF, 2019). Generalmente sulle coste rocciose i tempi di ripristino sono più brevi poiché il petrolio, venendo rimosso dalle onde, aderisce difficilmente a questo tipo di superficie. Tuttavia, se le coste rocciose sono ubicate in zone riparate e poco esposte alle correnti e al moto ondoso, la persistenza del petrolio aumenta. Inoltre il litorale roccioso è più difficilmente raggiungibile per eventuali operazioni di bonifica rispetto a quello sabbioso. Il mesolitorale roccioso è molto ricco di vita; ed in particolare molti invertebrati che vivono sulle rocce possono risentire di gravi conseguenze se vengono contaminati da petrolio greggio non degradato. Un tipico esempio di

impatto su questo habitat è la scomparsa temporanea delle patelle sugli scogli, che tendono successivamente a rivestirsi di alghe. Tuttavia, grazie all'aumento della disponibilità della loro fonte di cibo, la ricolonizzazione degli scogli da parte delle patelle può avvenire in tempi abbastanza rapidi. Il successo del processo di ricolonizzazione dipende dalla quantità di petrolio sversata e dalla tossicità dei residui presenti sugli scogli.



Figura 11: Petrolio sulla spiaggia di Finestierre, Galizia, Spagna, giunto in seguito all'affondamento dalla petroliera Prestige. Fonte: The Telegraph, 2019

Le coste sabbiose sono invece solitamente più riparate e pertanto sono maggiormente esposte agli effetti degli sversamenti di petrolio, che in esse tende facilmente ad accumularsi. Inoltre, bisogna ricordare che le coste composte da sabbia, ghiaia e pietrisco sono caratterizzate da elevata porosità e sono quindi permeabili al petrolio, che può persistere a lungo nei sedimenti ed in tal caso i tempi di ripristino si dilatano (ISPRA, 2011).

Nelle regioni tropicali le paludi costiere e le aree umide con le foreste di mangrovie sono particolarmente vulnerabili agli sversamenti di petrolio e per questo motivo sono oggetto di

particolare attenzione. Le mangrovie sono caratterizzate da una particolare forma di radici respiratorie (pneumatofori) che consentono loro di vivere nel fango fine e poco ossigenato. Queste radici respiratorie sono molto sensibili al petrolio che, formando delle pellicole, potrebbe inibire l'apporto di ossigeno al sistema di radici sotterranee, determinando la morte delle piante, con la conseguenza che la ripresa di questo tipo di biota possa richiedere anche diversi decenni (ISPRA, 2011).

Bisogna inoltre tenere conto che una pulizia aggressiva delle coste potrebbe ritardare i tempi di recupero di alcuni invertebrati marini (Driskell et al., 1996). E' stato osservato che le comunità presenti nelle spiagge sabbiose sottoposte ad opere di pulizia, in seguito alle maree nere originate dalla Exxon Valdez o dalla Prestige, hanno impiegato più tempo a riprendersi rispetto a quelle presenti in spiagge non sottoposte a tali operazioni (Peterson, 2001; De la Huz et al., 2005)

4.5 L'impatto sui fondali

Nonostante il petrolio venga di solito riversato sulla superficie del mare nel corso di un incidente, la contaminazione dei fondali è piuttosto comune, in quanto le frazioni molecolari più pesanti tendono ad affondare e ad accumularsi sul fondo, andando a causare danni alla comunità bentonica, sia per il contatto diretto con gli idrocarburi, sia per la modificazione delle caratteristiche chimico-fisiche dell'habitat ed in particolare per la riduzione del contenuto di ossigeno disciolto in acqua (Roberts, 1989).

Diversi studi dimostrano come gli organismi bentonici (ovvero quelli che vivono a stretto contatto con i fondali) siano particolarmente esposti all'imbrattamento, al soffocamento ed all'intossicazione acuta in seguito all'esposizione al petrolio od ai suoi componenti (Peterson, 2001; Peterson et al., 2003). Il benthos comprende diverse categorie di animali, sia invertebrati

(crostacei, echinodermi, molluschi bivalvi e celenterati), sia vertebrati (alcuni tipi di pesce, come i soleidi). La principale conseguenza che si osserva, in seguito alla contaminazione dei fondali con il petrolio, è un netto calo dei principali animali erbivori presenti nell'ecosistema, unitariamente ad un aumento della proliferazione algale. È stato osservato che questi cambiamenti sono durati per un periodo di 4-5 anni in seguito agli incidenti della Torrey Canyon e della Exxon Valdez (Southward and Southward, 1978; Peterson, 2001).

Bisogna inoltre considerare che il petrolio presente sul fondale marino, mescolato o sepolto al di sotto dei sedimenti che lo compongono, può costituire una fonte di sostanze tossiche per periodi molto lunghi, i cui effetti possono persistere anche per diversi anni dalla scomparsa di quelli dell'intossicazione acuta (Roberts, 1998; Peterson et al., 2003).

5. MAMMIFERI MARINI

I mammiferi marini sono gli organismi animali più complessi dell'ecosistema marino. Sono generalmente animali predatori di grosse dimensioni e possono andare incontro ad intossicazione e morte sia per il contatto diretto con il petrolio sversato in mare, sia per accumulo tramite la continua ingestione di prede contaminate da idrocarburi.

Quelli che soffrono maggiormente la contaminazione da petrolio sono i mammiferi che, per isolarsi dal freddo, hanno sviluppato una folta copertura di pelo, come le lontre marine (*Enhydra lustris*)(Figura 12), gli orsi polari (*Ursus maritimus*), ed in generale tutti i cuccioli dei focidi (*Phocidae*), i quali spesso muoiono in seguito al contatto con il petrolio. Il pelo imbrattato diviene incapace di isolare dal freddo l'animale, portandolo alla ipotermia, la quale è particolarmente marcata nei cuccioli. Inoltre, il petrolio che va ad imbrattare la pelliccia dei giovani è in grado di camuffare il loro odore, rendendo così difficoltoso per le madri il riconoscimento dei propri figli, aumentando le loro probabilità di morte in seguito all'abbandono (ISPRA, 2011).



Figura 12: Esemplare di lontra marina (*Enhydra lustris*) trovato morto e ricoperto di petrolio il 25 marzo 1989 sulla spiaggia di Applegate Rocks, nello Stretto di Prince William, Alaska, in seguito all'incidente della Exxon Valdez. Fonte: University of Alaska, 2019.

Altri mammiferi come i leoni marini (*Eumetopias jubatus*, *Zalophus californianus*) o i cetacei, come balene, delfini e focene, basano la loro capacità di isolarsi dal freddo sugli strati di adipe e pertanto il petrolio a contatto con questi mammiferi non causerà perdite di calore tali da condurli in ipotermia. E' comunque possibile che sviluppino irritazioni alla cute ed agli occhi, che possono interferire con la loro capacità di nuotare correttamente. Nelle foche e negli orsi polari è stato inoltre riportato l'assorbimento cutaneo di petrolio. (Engelhardt, 1983; Hansen, 1985; Waldichuk, 1990; Albers 2003).

L'ingestione di grandi quantitativi di petrolio può causare effetti tossici acuti, anche se alcuni mammiferi marini quali cetacei e focidi riescono a metabolizzare rapidamente gli idrocarburi e dispongono di una buona clearance renale (Hansen, 1985). In questo caso gli effetti possono essere causati più dallo stress che dalla tossicità diretta del petrolio, ma spesso distinguere quale sia la causa primaria del problema può risultare difficile (Williams et al., 1995). Effetti piuttosto gravi sono stati evidenziati nell'orso polare (insufficienza renale, anemia e disidratazione) (Ortislund et al, 1981). Alcune gravi conseguenze sono state evidenziate, soprattutto in merito al disastro della Exxon Valdez sulle coste del Nord America, anche in diverse specie di lontra, in seguito all'ingestione di petrolio da parte di questi animali. Nella lontra europea (*Lutra lutra*) si è osservata la formazione di emorragie nel tratto gastrointestinale, dopo che queste avevano ingerito del petrolio; nella lontra di fiume (*Lontra canadensis*) sono state invece osservate alterazioni a livello ematochimico e perdita di peso. Più gravi e varie invece sono le conseguenze osservate nelle lontre marine (*Enhydra lustris*), dove sono stati evidenziati: enfisema polmonare, necrosi centrolobulare epatica, lipidosi epatica e renale, alterazioni ematochimiche, aumento della massa di DNA cellulare con possibile formazione di neoplasie, erosione ed emorragie nel tratto gastroenterico (Lipscomb et al, 1993; Duffy et al., 1994; Loughlin et al., 1996).

In seguito all'incidente della Exxon Valdez, sono state riscontrate gravi conseguenze anche nella foca comune (*Phoca vitulina*)(Figura 13), che è stata, con la lontra comune, la specie su cui si sono avute maggiori ripercussioni. Secondo i dati raccolti a Prince William Sound (una delle aree più colpite dal disastro della Exxon Valdez), nei dieci anni successivi all'incidente, le perdite registrate sono nell'ordine delle migliaia per le lontre e delle centinaia per le foche comuni. Dai dati raccolti nei nove anni seguenti quello dell'incidente (1990-1998) nelle prime si è visto un significativo aumento della mortalità, mentre in base ad uno studio effettuato su 25 diversi siti, di cui 7 altamente contaminati, si è visto un calo nella popolazione delle foche comuni pari al 28%, anche se è vero che il tasso di crescita di questa specie risultava in flessione già da prima del suddetto incidente (Frost et al., 1999; Albers, 2003;).



Figura 13: Esemplare di *Phoca vitulina*

Ulteriori mammiferi che hanno risentito di questa catastrofe ambientale comprendono altri focidi come i leoni marini di Stellar (*Eumetopias jubatus*), o cetacei come l'orca assassina (*Orcinus orca*) e la megattera (*Megaptera novaeangliae*).

L'inalazione di materiale petrolifero in evaporazione può potenzialmente causare gravi problematiche respiratorie in animali che si trovano vicino a grosse macchie di greggio sversato (Hansen, 1985; Jenssen, 1996).

6. UCCELLI

Gli uccelli si trovano principalmente nelle aree marittime costiere e sono principalmente degli animali predatori. Il contatto con il petrolio può causare loro una serie di problemi in numerosi modi: per ingestione, inalazione, imbrattando le piume o le loro uova od ancora inducendo dei cambiamenti nel loro habitat. Il contatto esterno distrugge la struttura delle piume, portando alla perdita della loro capacità isolante e causa irritazione a livello di cute ed occhi, determinando la morte per ipotermia, soffocamento o annegamento. Poiché diverse specie compiono brevi immersioni per procacciarsi il cibo, essi riemergono in superficie completamente imbrattati di petrolio. Questo imbrattamento li appesantisce notevolmente, impedendo loro, spesso e volentieri, persino di rialzarsi in volo, sia per il peso aggiuntivo, sia perché il petrolio tende a far incollare fra loro le piume degli uccelli, che in tal modo divengono delle prede molto facili da aggredire da parte dei predatori (Bourne, 1968; Vermeer and Vermeer, 1975; Jensenn, 1994, AMSA 2011). Gli uccelli che passano molto tempo in acqua, come gli alcididi (*Alcidae*), gli anseriformi (*Anatidae*) e i pinguini (*Spheniscidae*)(Figura 14), sono considerate, per ovvie ragioni, le specie più vulnerabili.



Figura 14: Pinguino africano (*Spheniscus demersus*) ricoperto di petrolio in seguito all'incidente dellaTreasure, avvenuto nel 2000 a largo del Sudafrica. Fonte: International Bird Rescue.

Il petrolio può essere ingerito attraverso i tentativi di pulizia delle piume o con l'ingestione di prede contaminate. L'ingestione di petrolio determina raramente episodi di mortalità acuta, ma porta a diversi effetti subletali quali la perdita di peso, la debilitazione e l'immunodepressione. I possibili effetti conseguenti all'ingestione o all'inalazione comprendono invece l'irritazione gastrointestinale, la polmonite, la disidratazione, il danneggiamento degli eritrociti, l'immunosoppressione, la perdita della regolazione osmotica e dell'equilibrio ormonale, oltre a ritardi nella crescita e calo o perdita della fertilità. (Jennsen, 1994; Briggs et al., 1997)

Gli embrioni degli uccelli sono molto sensibili al petrolio. La contaminazione dei nidi ed il piumaggio imbrattato dei genitori sono i metodi più comuni con cui i gusci delle uova possono contaminarsi. Piccole quantità (1-20 µl) di alcune tipologie di petrolio (alcuni greggi e petroli con componenti a basso peso molecolare) sono sufficienti a causare la morte embrionale, soprattutto durante le fasi iniziali dell'incubazione (Parnell et al., 1984; Hoffman, 1990).

Il petrolio che contamina l'habitat degli uccelli marini può avere effetti sia a breve, sia a lungo termine. Questi ultimi sono più difficili da documentare in quanto l'habitat severamente contaminato da petrolio subisce variazioni nell'ecosistema per diversi anni dopo lo sversamento (Baca et al., 1987; Ballou et al, 1989).

Spesso gli effetti diretti o indiretti dell'inquinamento non sono così semplici da valutare. Secondo gli studi condotti da Piatt e Anderson (1996) e da Piatt e Van Pelt nel 1997, in seguito all'incidente della Exxon Valdez, sulle comunità di aquile di mare (*Haliaeetus leucocephalus*) e sull'uria comune (*Uria algae*) presenti in Alaska, non si è riusciti a determinare con certezza se la causa delle variazioni numeriche nelle popolazioni di queste due specie fosse imputabile o meno all'incidente. Parimenti, negli ultimi cinquant'anni, le popolazioni di uccelli marini presenti in

Europa hanno subito variazioni numeriche, senza che queste fossero direttamente collegate agli sversamenti avvenuti (Dunnet 1982; Piatt et al., 1991).



Figura 15: Esemplare di aquila marina (*Haliaeetus leucocephalus*) sopravvissuta al disastro della Exxon Valdez durante il periodo di riabilitazione. Fonte: Exxon Valdez Oil Spill Trustee Council.

In ogni caso, l'incidente della Exxon Valdez è comunque considerato uno dei più tragici dal punto di vista ecologico: le stime fatte da Piatt e Gord nel 1996 riferiscono di una perdita fra i 250.000 ed i 375.000 volatili per le conseguenze dirette ed indirette della catastrofe, con un netto decremento delle popolazioni di numerose specie di uccelli marini, sia stazionari, sia migratori. Il dato numerico è in accordo con quanto successo in altri casi di sversamenti petroliferi, come quello della Sea Empress sulle coste inglesi nel 1996, o quelli conseguenti agli scontri bellici durante la prima Guerra del Golfo nel 1991 (Bernatowicz et al., 1996; Wiens et al., 1996; Esler, 2000).

Le conseguenze dirette ed indirette dello sversamento sulle comunità di uccelli marini sono state simulate attraverso diversi modelli sperimentali, i quali hanno evidenziato che una riduzione

occasionale dei soggetti in grado di riprodursi ha un effetto molto più grande di una riduzione della capacità riproduttiva; gli uccelli sopravvissuti a lungo dopo lo sversamento, aventi uno scarso potenziale riproduttivo, sono quelli che hanno avuto i recuperi più difficoltosi; il recupero di una comunità seriamente colpita risulta molto difficile se gli adulti sopravvissuti manifestavano un calo nella fertilità, anche se lento e progressivo.

In generale, quindi, la capacità di ripristinare una comunità ai numeri che aveva prima di un eventuale incidente ambientale è condizionata dalla variazione nella capacità riproduttiva degli adulti che sopravvivono, oltre che dalla migrazione da aree circostanti (Samuels and Lanfear, 1982; Ford et al, 1982.; Albers, 1984; Cairns and Elliot, 1987).

Diverse conoscenze sugli effetti dei PAHs negli uccelli derivano da studi effettuati su uova contaminate da petrolio. In particolare si è visto che questi composti, presenti sia nel greggio, sia nei prodotti raffinati del petrolio, sono responsabili della morte embrionale conseguente all'imbrattamento delle uova (Hoffman, 1990). Sempre nel 1990, Brunstrom, Broman, e Naf, al fine di determinare l'embriotossicità delle diverse molecole di PAHs, condussero esperimenti su varie specie avicole domestiche, come il pollo (*Gallus domesticus*), il tacchino (*Meleagris gallopavo*), il germano reale (*Anas platyrhynchos*) e l'edredone comune (*Somateria mollissima*), iniettando una miscela di 18 idrocarburi aromatici policiclici, per un totale di 2 mg/uovo di PAHs, all'interno delle loro uova. Da questi esperimenti si evidenziò che il germano reale risultò la specie più sensibile fra quelle prese in esame e, soprattutto, che i composti a maggior tossicità fra quelli testati sono il benzo-k-fluorantene (a 4 anelli aromatici) e l'indeno-1,2,3 pirene (a 5 anelli aromatici). Si ipotizzò che la causa della tossicità fosse dovuta a un meccanismo collegato ai recettori colinergici presenti negli embrioni. Un altro esperimento condotto nel 1992 prevedeva l'iniezione di una miscela di 16 PAHs in uova di polli domestici ed edredoni comuni alla dose di

0,2mg/kg uova: i risultati evidenziarono come, negli embrioni di pollo, oltre il 90% di questi composti era stato metabolizzato al diciottesimo giorno di incubazione e che in entrambe le specie si rinveniva un'elevata concentrazione di PAHs a livello della cistifellea (Albers, 2003). In seguito si provò ad iniettare nei tuorli delle uova di pollo una miscela di idrocarburi policiclici frazionati derivati dal catrame (sempre alla dose di 0,2mg/kg per uovo) riscontrando, oltre alla morte embrionale, lesioni epatiche ed edema, maggiormente evidenti nel caso in cui fosse presente un'elevata concentrazione di PAHs a cinque o più anelli aromatici rispetto agli altri (Mayura et al., 1999)

Per quanto riguarda invece gli effetti subletali dei PAHs, sono stati effettuati degli studi da Patton e Dieter nel 1980, su esemplari maschi adulti e nidificanti di germano reale, nel cui alimento furono aggiunti 6000 ppm di una miscela composta da 10 diversi PAHs combinati con altri 4000 ppm di una seconda miscela, formata questa volta da 10 alcani, per un periodo di 7 mesi, così da poter valutare le conseguenze di un'ingestione cronica di sostanze idrocarburiche. I risultati evidenziarono una risposta caratterizzata da un grave stress epatico ed aumento di peso dei testicoli, rispetto ad un secondo gruppo di soggetti a cui, nello stesso periodo di tempo, erano stati somministrati con la dieta 10.000 ppm di alcani

Nel 1982 furono effettuati 2 studi, uno da Miller, Hallett, e Peakall, ed il secondo da Peakall et al, su degli esemplari di gabbiano reale nordico (*Larus argentatus*), a cui venne somministrata una singola dose da 0,2 sino a 1,0 ml di petrolio greggio, secondo i risultati di tali studi fu notato un ritardo nell' accumulo di peso da parte dei soggetti giovani ed una ipertrofia delle ghiandole adrenali e nasali, imputabile alla presenza di PAHs contenuti un numero pari o superiore a 4 anelli aromatici nella loro struttura.

Nello storno europeo (*Sturnus vulgaris*) è stato evidenziato che l'attività di diverse ossidasi e la funzione immunitaria vengono alterate in seguito ad un'iniezione sottocutanea pari a 25 mg/kg di 7,12 dimetilbenzenantracene, un PAH a 4 anelli aromatici. Questo fu inoculato una volta al giorno per un periodo di 10 giorni, mentre la stessa dose fu somministrata per via orale ad uccelli sia adulti sia giovani (in questi ultimi fu impiegata una dose leggermente inferiore, pari a 20 mg/kg), portando anche in questo caso alle medesime alterazioni (Trust et al., 1994).



Figura 16: Esemplare di cormorano comune (*Phalacrocorax carbo*) ricoperto di petrolio su una spiaggia dell'Alaska. Fonte: NOAA, 2019.

7. RETTILI MARINI

I rettili occupano un posto di nicchia negli ecosistemi marini; non essendo infatti numerose le specie di rettili che si sono adattate alla vita nei mari e negli oceani. Queste comprendono principalmente le tartarughe marine (ordine *Testunides*), e alcune specie di serpenti, appartenenti alla sottofamiglia *Hydrophiinae*, che si sono adattati a vivere in condizioni di acqua salata. Come tutti gli altri animali, anche i rettili vanno incontro a gravi conseguenze causate dalla contaminazione da petrolio.

Durante la prima Guerra del Golfo nel 1991, sono stati ritrovati diversi esemplari sia di tartarughe, sia di serpenti marini morti in larghe aree attorno ai pozzi petroliferi bombardati (Pierce, 1991). Inoltre si presume, inoltre, che il petrolio fuoriuscito durante l'incidente della Ixtoc I, nel Golfo del Messico, sia stato uno dei fattori contribuenti alla morte di diverse tartarughe marine, ritrovate sulle coste della Florida nel 1979 (Albers, 2003).

Sperimentalmente, è stato evidenziato che l'esposizione al petrolio di alcuni giovani esemplari di tartaruga marina comune (*Caretta caretta*) determini effetti tossici a livello dell'apparato respiratorio, anomalie dei valori ematochimici del sangue, della cute e della funzionalità della ghiandola del sale, usata da questi animali per l'osmoregolazione. Essi sono stati esposti per 4 giorni al petrolio, ai quali è seguito un periodo di ricovero di 18 giorni, in cui le lesioni cutanee e mucosali sono state curate e le anomalie nei parametri ematochimici sono rientrate (Vargo et al, 1986; Lutcavage et al, 1995).



Figura 17: Tartaruga di Kemp (*Lepidochelys kempii*) ricoperta dal petrolio fuoriuscita dal pozzo Macondo, durante la tragedia della Deepwater Horizon.

Fonte: United States Geological Survey (USGS), 2019

Nella tartaruga marina comune e nella tartaruga di Kemp (*Lepidochelys kempii*) si è visto che, analogamente a quanto accade negli uccelli, se le uova vengono a contatto con sabbia imbrattata di petrolio, possono svilupparsi mortalità o gravi malformazioni embrionali. Inoltre è stato anche osservato che il petrolio versato da alcuni giorni sembra risultare meno problematico rispetto a quello di recente immesso in acqua.

8. PESCI

I pesci formano un gruppo eterogeneo di organismi vertebrati fondamentalmente acquatici, coperti di scaglie e dotati di pinne, che respirano attraverso le branchie. Si contano oltre 32.000 specie, coprendo in tal modo quasi il 50% del totale delle specie del *subphylum vertebrata*.

I pesci subiscono gli effetti dell'intossicazione da idrocarburi in tutti gli stadi della loro vita, dalle uova alle larve, sino alle forme adulte, sia attraverso il contatto con del petrolio intero o con delle particelle disciolte in acqua, sia tramite l'ingestione di acqua ed alimenti contaminati (Bowman and Langton, 1978; Malins and Hodgins, 1981).

Nel tempo, sono stati tentati diversi approcci al fine di valutare gli effetti delle fuoriuscite di idrocarburi sulle popolazioni ittiche; ad esempio il prelievo di campioni di pesce da aree contaminate, e da aree indenni, usando i pesci di tali campioni come gruppi di controllo (Mankki and Vauras, 1974); il monitoraggio dei pesci catturati in attività di pesca commerciale nelle aree colpite (Teal and Howarth, 1984); indagini sul quantitativo di pesci presenti nelle zone interessate, confrontando i dati precedenti al disastro con quelli successivi ad esso (Squire, 1992); traducendo l'abbondanza di prede bentoniche in stime sulla biomassa di pesce demersale (si definiscono pesci demersali quelli appartenenti a specie che sono in grado di nuotare attivamente, ma che spesso si trattengono sui fondali marini per procacciarsi le prede) (Dauvin, 1998); tramite la misurazione delle differenze nelle comunità di pesci in aree colpite da disastri petroliferi, valutando eventuali cambiamenti dopo l'incidente (Kuehn et al., 1995) ed infine valutando i danni causati da mutazioni indotte da fuoriuscite sporadiche di petrolio, affinché si manifestino cambiamenti misurabili su una popolazione (Cronin and Bickham, 1998). Tutti questi approcci hanno in genere portato buoni risultati sullo studio degli effetti che può avere una contaminazione da idrocarburi sui pesci.

La morte di questi animali, nel loro habitat naturale, richiede che siano esposti ad un'elevata quantità di petrolio; e per questo è raro che gli episodi di mortalità acuta dei pesci siano estremamente elevati. Solitamente questi avvengono nel momento in cui grandi quantitativi di greggio si spostano rapidamente in acque poco profonde, come può accadere in conseguenza ad un disastro petrolifero (Teal and Howard, 1984). Inoltre i pesci solitamente fuggono rapidamente nel caso si trovino dinanzi ad una chiazza di petrolio, rendendo difficile la contaminazione di forme adulte. Le forme giovanili, come le larve o gli avanotti, sono invece molto più sensibili dal punto di vista fisiologico, per la loro minor motilità e per il fatto che tendono a stare in acque superficiali, dove è più facile che vi siano grandi spandimenti di petrolio. Anche le uova di numerose specie sono sovente esposte a questo tipo di contaminazione, dato che per la presenza di gocce lipidiche esse tendono a galleggiare sulla superficie marina (AMSA, 2011; ISPRA, 2011).

Occorre ricordare che, sia il petrolio greggio, sia i suoi prodotti raffinati, variano molto nella loro tossicità in base alle molecole che li compongono. Nei pesci la sensibilità a queste molecole può variare da specie a specie. Risulta pertanto difficile effettuare degli studi predittivi sull'intossicazione da idrocarburi in una determinata specie, ma in generale è stato evidenziato che concentrazioni di idrocarburi totali pari almeno a 0.5 ppm, per prolungati periodi d'esposizione o, in alternativa, concentrazioni maggiori, sino a 100 ppm, per periodi di durata breve o moderata, possono determinare effetti letali sui pesci (Barnett and Toews, 1978; Hedtke and Puglisi, 1982; Woodward et al., 1983; Anderson et al., 1987; Little et al., 2000).

Per quanto riguarda gli effetti subletali, essi si manifestano in presenza di un'esposizione a concentrazioni inferiori a 0,5 ppm di idrocarburi per un periodo di tempo prolungato. Questi effetti comprendono, a livello clinico, variazioni nelle frequenze cardiaca e respiratoria,

alterazioni della riproduzione e diverse variazioni dei parametri ematochimici. In aggiunta a tutto, lo stress causa nei pesci un'eccessiva produzione di corticosteroidi, che porta alla comparsa di uno stato di immunosoppressione, cui si deve un maggior riscontro di infestazioni parassitarie.

Dal punto di vista anatomico-patologico invece le principali lesioni osservate in questi studi sono state l'epatomegalia e l'erosione delle pinne. (Barnett and Toews, 1978; Chambers et al., 1979; Mailins and Hodgins, 1981; Khan, 1999).

Anche le uova e gli stadi larvali di questi animali possono subire degli effetti negativi, potenzialmente letali, in seguito alla contaminazione da idrocarburi, con esposizioni a concentrazioni inferiori a quelle che determinano tossicità negli esemplari maturi, che possono anche essere inferiori a 1 ppb di PAHs, arrivando sino a 500 ppb di idrocarburi totali o di soli idrocarburi policiclici aromatici (Tilseth et al., 1984; Carls et al., 1999). Le forme immature sono generalmente più vulnerabili agli sversamenti petroliferi rispetto a quelle adulte, esse infatti non posseggono una buona mobilità che permetta loro di allontanarsi in tempo dal petrolio immesso in acqua, e solitamente, si trovano nelle aree in cui l'esposizione al petrolio che viene immesso in mare è maggiore, come ad esempio vicino alla superficie dell'acqua o comunque in acque poco profonde, oppure ancora nelle zone costiere. Gli effetti della contaminazione su uova e larve comprendono, oltre alla morte, alterazioni e riduzioni nella futura crescita, alterazioni nella cova delle uova (che può risultare anticipata o ritardata in base alla specie), e diverse alterazioni cellulari e del DNA (Mailins and Hodgins, 1981; Brown et al., 1996; Marty et al., 1997).

Gli studi effettuati sulla vitalità degli embrioni di salmone rosa (*Oncorhynchus gorbuscha*) nei quattro anni successivi all'episodio della Exxon Valdez hanno mostrato effetti avversi sulla loro vitalità, evidenziando la presenza di un danno gametico indotto dalla contaminazione da idrocarburi (Blue et al., 1998). Studi simili effettuati sulla mortalità di uova e larve in altre specie

ittiche come il merluzzo nordico (*Gadus morhua*), l'eglefino (*Melanogrammus aeglefinus*) e l'aringa atlantica (*Clupea harengus*) non hanno evidenziato grandi variazioni nelle mortalità dovuta a cause naturali e quella conseguente a una contaminazione da parte di sostanze idrocarburiche. Gli autori di questi studi hanno concluso che era necessario un modello di reclutamento completo per separare in modo chiaro le mortalità dovute agli effetti del petrolio sversato da quelle naturalmente attese (Spaulding et al., 1983; Reed et al., 1984).



Figura 18: Forme giovanili (avanotti) di *Salmo Salar*.

In generale comunque, risulta difficile valutare gli effetti di scarichi di petrolio di dimensioni più o meno contenute quando essi avvengono in bacini idrici di dimensioni considerevoli; per questo è molto utile disporre anche di dati antecedenti allo sversamento, inoltre il tempo e la scala geografica sono due valori importanti da considerare quando si studiano delle variazioni in una popolazione. (Spaulding et al., 1983; Reed et al., 1984).

Negli studi sull'esposizione a breve termine (da 24 a 96 ore), i singoli PAH hanno messo in luce una DL50 compresa fra 1,3 e 3400 ppb, con variazioni sia in base al composto, sia in base alla specie considerata. L'organo bersaglio primario di questi composti si è rivelato essere il fegato. Per quanto riguarda gli effetti degli idrocarburi policiclici su uova e larve, essi sono circa gli stessi precedentemente descritti per l'esposizione al petrolio o ai suoi derivati, tenendo conto del fatto che le frazioni aromatiche sono le principali responsabili dell'induzione di neoplasie e dell'alterazione del DNA (Albers, 2003). L'induzione di cambiamenti cellulari precancerosi in animali da laboratorio esposti ai PAHs, unita al frequente riscontro di neoplasie, sia cancerose che non-cancerose, in pesci che vivono sui fondali delle aree contaminate da idrocarburi, supportano l'ipotesi di una relazione causale fra i PAHs presenti nella frazione ad elevato peso molecolare del petrolio e dei suoi derivati, che tendono a formare dei sedimenti che depositano sui fondali, e lo sviluppo di neoplasie negli animali che li abitano (Neff, 1985; Varanasi et al., 1987; Baumann, 1989; Chang et al., 1998; Williams et al., 1998; Myers, 1998).



Figura 19: neoformazione tumorale in un esemplare di *Coregonus clupeaformis*, esaminato presso l'Università di Edmonton, Canada. Fonte: Times Colonist.

Studi effettuati su pesci provenienti da diverse aree degli Stati Uniti d'America, quali Puget Sound (Washington), gli affluenti meridionali del lago Erie (Ohio) ed Elizabeth River (Virginia), in cui sono state riscontrate elevate concentrazioni di PAHs (da 50 a 10.000 volte superiori ai valori normali), hanno evidenziato che in diversi esemplari si sono sviluppate neoplasie sia cancerose che non cancerose, principalmente a livello del fegato e della pelle, oltre ad erosione delle pinne ed altre anomalie esterne (Baumann et al., 1982; Baumann, 1989; Roberts 1989; Eisler, 2000).

È stato dimostrato che l'esposizione ad alte concentrazioni di PAHs può quindi influenzare la numerosità e la composizione delle popolazioni e delle comunità ittiche. Si è anche evidenziato che, l'esame di diversi parametri biologici, come la presenza di lesioni dovute all'intossicazione da tali sostanze, l'età media della popolazione ed il suo stato di salute generale, permettono di differenziare i soggetti appartenenti ad una stessa specie che vivono in una zona molto contaminata, da altri che risiedono in aree con una concentrazione inferiore di tali sostanze. Questo si è visto, ad esempio, confrontando degli esemplari di pesce gatto nebuloso (*Ameiurus nebulosus*) catturati dal fiume Schuylkill, (che attraversa la zona industrializzata di Philadelphia, negli USA, e che ha una concentrazione di PAHs nelle sue acque superiore alla norma), con altri soggetti recuperati da uno stagno situato in un'area suburbana non industrializzata (Haddonfield, nel New Jersey) (Steyemark, 1999). Altre analisi sulla struttura delle comunità ittiche, effettuate sulle acque degli affluenti del lago Erie, in Ohio, hanno mostrato una minor diversità di specie nei fiumi più inquinati (fiumi Black e Cuyahoga), rispetto a quelli le cui acque hanno un minor inquinamento da idrocarburi (fiume Huron) (Smith et al., 1994).

Il metabolismo dei PAHs nei pesci selvatici che vivono in aree cronicamente contaminate è poco studiato, e si dispone di poche informazioni sui dosaggi e sull'esposizione temporale *in situ* degli

agenti cancerogeni (Varanasi et al., 1989; Baumann, 1989). Le differenze di specie nel metabolismo di queste sostanze e nell'incidenza delle neoplasie da loro indotte, anche in quelle strettamente correlate fra loro, complicano ulteriormente gli sforzi per generalizzare i risultati dei singoli studi (Varanasi et al., 1989; Albers, 2003).

9. PLANCTON

Il plancton è la forma di vita più abbondante negli oceani ed è alla base di numerose catene alimentari, come ad esempio quella dei cetacei. Il plancton è formato sia organismi vegetali (fitoplancton) che animali (zooplancton) di varie dimensioni che comprendono microorganismi (alghe unicellulari, protozoi etc.), larve, piccoli animali (come i crostacei che formano il krill), ma anche organismi di una certa mole come meduse e alghe pluricellulari. L'insieme degli esseri viventi formante il plancton è caratterizzato da un alto tasso di biodiversità specifica, per il quale è possibile analizzare e distinguere organismi di diversa forma e dimensione, dotati di vari adattamenti e differenti anche per ciclo biologico e per le modalità con cui si procurano energia.

Gli organismi planctonici, soprattutto quelli che risiedono a pochi centimetri dalla superficie, si presume siano particolarmente suscettibili ai versamenti petroliferi, dal momento che vivono nel punto in cui le sostanze idrosolubili presenti nel petrolio tendono ad accumularsi maggiormente. Tuttavia, difficilmente si osservano effetti a lungo termine sulle comunità planctoniche, grazie alla loro elevata capacità rigenerativa ed al reclutamento di organismi provenienti da aree limitrofe a quella contaminata. È stato anche evidenziato che concentrazioni ridotte di idrocarburi (<50 ng/g d'acqua) possono aumentare le capacità fotosintetiche del fitoplancton, questo presumibilmente grazie alla loro capacità di fungere da nutrienti, mentre concentrazioni superiori tendono invece a causare un'inibizione della fotosintesi e, più in generale, ad essere dannose per il fitoplancton (Clark, 2001).

Un aumento della biomassa e dell'attività del fitoplancton è stato evidenziato da alcuni studi in seguito all'incidente della petroliera Tsesis, avvenuto nel 1977, insieme al quale è stato segnalato anche un declino dello zooplancton. (Johansson et al., 1980). Un altro studio, realizzato su un periodo di sette anni, riporta gli effetti dell'inquinamento da petrolio su popolazioni di

fitoplancton di acqua dolce in Alaska. La popolazione di fitoplancton è stata eliminata mentre, dopo una diminuzione iniziale di produttività primaria, la velocità di fotosintesi è tornata ai livelli pre-sversamento con un leggero incremento di biomassa algale. Sono state osservate anche variazioni della composizione del fitoplancton, dovute alla scomparsa di una forma tipica quale la *Rhodomonas minuta* (Miller et al., 1978). Sembra dunque che il fitoplancton sia in grado di riprendersi rapidamente in seguito ad uno sversamento petrolifero, come si è visto in seguito all'incidente della Amoco Cadiz nel 1978, dove nelle settimane successive al disastro è stata evidenziata un'elevata mortalità dello zooplancton vicino alle coste della Bretagna (Francia). Una situazione analoga è stata osservata nel Golfo del Messico, in seguito al disastro della piattaforma Ixtoc I, avvenuto l'anno successivo (Simain et al., 1980; Cabioch, 1981; Guzman del Proò, 1986). Altri studi effettuati nel Mar Irlandese, riguardo gli effetti dell'incidente della Sea Empress, hanno concluso, in seguito alla comparazione con dei dati antecedenti al versamento, che la comunità di zooplancton non è stata particolarmente influenzata dalla fuoriuscita di petrolio, sebbene sia stata rilevata una lieve decrescita della popolazione (Batten et al., 1998). In generale quindi, si conclude che lo zooplancton sia più sensibile all'inquinamento da idrocarburi rispetto al fitoplancton.

Diversi studi hanno quindi dimostrato l'esistenza di effetti tossici e sub-letali del petrolio sul plancton, tuttavia trovare un comune denominatore fra essi risulta difficile, in quanto il plancton, non essendo dotato di moto proprio, viene trasportato passivamente dalle correnti e dal moto ondoso. Inoltre, la sua concentrazione e distribuzione dipendono da diversi fattori ambientali quali la temperatura, l'intensità della radiazione luminosa, la quantità di nutrienti presenti e la salinità dell'acqua.

L'Istituto Spagnolo di Oceanografia ha condotto studi sulle comunità planctoniche presenti nel mare di fronte alle coste iberiche prima e dopo lo sversamento di petrolio occorso in seguito al naufragio della Prestige nel 2003 (Varela, 2006). Sono stati osservati alcuni cambiamenti di lieve entità durante la fioritura estiva successiva allo sversamento, dovuti più probabilmente alla naturale variabilità dell'ecosistema piuttosto che ad effetti dovuti allo sversamento di petrolio.

Per quanto riguarda lo zooplancton, è stato evidenziato che i tempi di recupero sono tanto più rapidi quanto più è grande il bacino idrico in cui si trova. Infatti, quello che abita nei grandi corpi idrici torna alle condizioni precedenti allo sversamento più rapidamente di quello che risiede in piccoli corpi idrici (estuari isolati, laghi e sorgenti di acqua corrente). Questo a causa di una serie di fattori come la maggior diluizione delle sostanze inquinanti e la presenza di organismi colonizzatori, provenienti da aree incontaminate adiacenti (Davenport, 1982).

10. MOLLUSCHI

I molluschi (*Mollusca*) costituiscono il secondo *phylum* del regno animale per numero di specie dopo gli artropodi, con oltre 110.000 specie note. Sono divisi in due *subphyla* (*Aculifera* e *Conchifera*) ed in 8 classi. Al *subphyla Aculifera* appartengono 3 classi; quelle dei solenogastri, dei caudofoveati e dei poliplacofori, mentre le restanti 5 appartengono al *subphyla Conchifera* e comprendono i monoplacofori, i gasteropodi, i bivalvi, gli scafopodi, i cefalopodi ed i rostroconchi.

I molluschi, in particolar modo i bivalvi, vengono spesso usati come modelli di studio per valutare il grado di contaminazione dell'acqua. Già nel 1972 Woelke propose di usare lo sviluppo embriogenetico nell'ostrica del Pacifico (*Crassostrea gigas*) quale indice qualitativo dell'acqua marina, pur tuttavia gli organismi sentinella per eccellenza, usati in molti programmi di monitoraggio dello stato d'inquinamento delle acque, sono i mitili (come ad esempio *Mytilus galloprovincialis*). Questo grazie alla loro capacità di accumulare diverse sostanze inquinanti, anche se presenti a concentrazioni basse, alla loro buona resistenza a vari contaminanti ambientali ed alla loro ampia diffusione (Goldberg, 1975).

Forme embrionali e larvali di bivalvi ed echinodermi (ricci di mare) sono stati sempre più impiegati, nel corso degli anni, per valutare i livelli di inquinamento dell'acqua di mare (His et al., 1999). McFadzen nel 1992 ha osservato i tassi di crescita e sopravvivenza di alcune forme larvali di ostrica del Pacifico e della vongola verace filippina (*Ruditapes philippinarum*) sottoponendole a criopreservazione, per renderle il più eterogenee possibile dal punto di vista genetico e per mantenere vitali le larve per il maggior tempo possibile, al fine di valutare la presenza di sostanze contaminanti come metalli pesanti ed idrocarburi nell'acqua di mare.

Sono stati effettuati studi sull'esposizione di embrioni e larve di bivalvi ed echinodermi da campioni ambientali raccolti da aree contaminate in seguito all'incidente della Prestige, i quali includevano sia campioni di acqua contaminata, sia sedimenti elutriati, raccolti immediatamente dopo l'incidente. I risultati indicano come i campioni d'acqua sono maggiormente tossici rispetto ai sedimenti. È stato infatti evidenziato che l'embriogenesi nelle larve della vongola longone (*Venerupis rhomboideus*), nel riccio di mare (*Paracentrotus lividus*) e nel mitilo mediterraneo (*Mytilus galloprovincialis*) venga fortemente inibita nel caso siano esposti a campioni d'acqua contaminata, mentre i sedimenti elutriati hanno mostrato solamente un livello moderato di tossicità verso la vongola longone e nessun segno di tossicità nell'ostrica del Pacifico e nella vongola *Venerupis corrugata*. (Marino-Balsa et al., 2003; Beiras and Saco-Alvarez, 2006; Saco-Alvarez et al., 2008).

Studi successivi effettuati su sedimenti elutriati, raccolti 9 mesi dopo l'incidente della Prestige, non hanno mostrato differenze significative nell'influenza sull'embriogenesi di *Venerupis Corrugata* (Franco et al., 2006). Al contrario, altre ricerche fatte su sedimenti raccolti 18 mesi dopo il disastro hanno mostrato difetti nell'embriogenesi nel riccio di mare (Fernandez et al., 2006). È stato dimostrato che la tossicità e gli effetti sull'embriogenesi sono correlati alla quantità di PAHs presente nei sedimenti cui sono state esposte le forme larvali, infatti i campioni contenenti le concentrazioni più alte di idrocarburi policiclici aromatici si sono dimostrati quelli più embriotossici.

L'estrema sensibilità dei bivalvi agli idrocarburi presenti in acqua è anche stata evidenziata da studi effettuati sul campo, dove si è evidenziato come la popolazione di mitilo mediterraneo è rimasta colpita da questa catastrofe. In particolare, queste ricerche mostrano come l'impatto sulla popolazione di mitili delle coste galiziane sia stato direttamente proporzionale ai livelli di

contaminazione che le hanno interessate. Infatti nelle aree in cui sono state rilevate le più alte concentrazioni di idrocarburi nell'acqua, i bivalvi sono completamente scomparsi dalla zona, in altre aree in cui è stata riscontrata una minor concentrazione di idrocarburi disciolti in acqua, i mitili erano ancora presenti. Questa situazione si ipotizza sia dovuta al fatto che nelle zone costiere, dove il petrolio è arrivato in maggior quantità, esso abbia ricoperto completamente i mitili, impedendo loro di alimentarsi e portandoli alla morte per inedia. Inoltre, il contatto dei mitili con questi composti impedisce loro di produrre il bisso marino; un filamento fibroso con cui questi bivalvi si ancorano ad un substrato, questo determina un loro distacco dagli scogli o dai fondali (Urgorri et al., 2004). Una situazione analoga è stata osservata anche in seguito all'incidente della Exxon Valdez, con la popolazione di mitili della baia (*Mytilus trossulus*) nello stretto di Prince William (Highsmith et al., 1996). I livelli più alti di PAHs ritrovati nelle acque costiere della Galizia dopo lo sversamento della Prestige, ed in particolare quella di crisene, usato come molecola di riferimento, ammontava ad una concentrazione pari a $2,1 \times 10^2$ µg/l, che si è riflessa in un elevato accumulo di PAHs nei mitili, con un picco di $5,3 \times 10^3$ µg/kg presenti nei tessuti di questi bivalvi (Nieto et al., 2006). L'utilizzo di biomarker per rilevare l'esposizione dei mitili a sostanze tossiche, fra cui i PAHs (ovvero l'induzione di acetil-CoA ossidasi), e la manifestazione degli effetti di queste sostanze, fra cui l'attivazione dei lisosomi e l'alterazione delle cellule che compongono la ghiandola digerente di questi molluschi, sono stati riscontrati in diversi campioni di mitili raccolti lungo le coste spagnole fra il 2003 ed il 2004, con effetti più marcati in quei campioni prelevati da area altamente contaminate dallo sversamento conseguente all'incidente della Prestige (Cajaraville et al., 2006; Orbea et al., 2006). Tuttavia, un altro studio ha evidenziato che i mitili alimentati con del fitoplancton appartenente alla specie *Tetraselmis spp*, precedentemente esposto ad un campione d'acqua contenente una frazione di idrocarburi (prelevato nelle zone contaminate dall'incidente della Prestige), non ha dato effetti

particolarmente marcati sui biomarker d'esposizione di *Mytilus galloprovincialis* (Solè et al., 2007).

Oltre alla tossicità acuta, nei mitili ritrovati nelle zone con elevate concentrazioni di PAHs, si sono anche osservati alcuni effetti subletali, quali un minor tasso di sopravvivenza, una minor crescita ed alterazioni del loro metabolismo lipidico, con un aumento della percentuale di trigliceridi ed una decrescita di quella dei fosfolipidi (Labarta et al., 2005).

Tra gli altri effetti tossici del petrolio nei confronti dei mitili si possono annoverare danni (solo in parte reversibili) al DNA, stress, immunosoppressione (caratterizzata dalla mancata sintesi di monossido d'azoto nella membrana degli emociti ed aumento dei fagociti SH). Tuttavia, vi sono studi contrastanti a riguardo di quest'ultimo fattore, in cui non sono state osservate alterazioni significative del sistema immunitario in un campione di mitili a 4 mesi di distanza dall'esposizione al petrolio fuoriuscito dalla Prestige (Laffon et al., 2006; Novas et al., 2007; Ordas et al., 2007).

Una forte decrescita è stata osservata anche nella popolazione di patelle (*Patella spp.*) sulle scogliere imbrattate dalla marea nera scaturita dalla Prestige. L'elevata mortalità in questi molluschi potrebbe essere stata causata da vari fattori, fra cui il soffocamento, la carenza di cibo disponibile e dalle stesse operazioni di pulizia delle aree contaminate. Una situazione simile è stata osservata sia in seguito al disastro della Exxon Valdez, sia in studi che hanno valutato le conseguenze dell'incidente della Torrey Canyon, dove, in seguito alla scomparsa di questi erbivori, è stata osservata un'importante crescita di alghe che hanno colonizzato le aree precedentemente occupate dalle patelle (Southward and Southward, 1978; Highsmith et al., 1996; Urgorri et al., 2004).

11. CROSTACEI

I crostacei (*Crustacea*) costituiscono un subphylum degli Artropodi che comprende principalmente animali acquatici marini, sebbene siano ampiamente presenti anche nelle acque dolci e sia nota qualche specie terrestre. Formano un gruppo molto eterogeneo, i cui membri più evoluti presentano il tronco suddiviso in due parti, il torace e l'addome. Fra le varie classi in cui sono suddivisi i crostacei, la più importante, dal punto di vista commerciale, è sicuramente quella dei decapodi, nella quale si ritrovano molte specie largamente usate nell'alimentazione umana, come granchi, aragoste, gamberi e altre ancora.

Come tutti gli organismi acquatici, anche i crostacei sono sensibili alla tossicità degli idrocarburi. Come già detto in precedenza, gli effetti tossici diretti dati dalla contaminazione con petrolio sono principalmente dovuti al suo contatto con forme adulte, giovanili o addirittura con sperma e uova di crostacei. Anche l'ingestione di petrolio causa effetti tossici diretti su questi artropodi, mentre per quanto riguarda gli effetti indiretti questi sono principalmente dati dalle alterazioni del pH e della quantità di ossigeno disciolto nelle acque contaminate.

Un esempio degli effetti che può avere uno sversamento petrolifero sulle comunità di crostacei è stato evidenziato sulla popolazione di *Chtamalus montagui*, un cirripide che vive sulle coste della Galizia (Spagna), costituite principalmente da scogliere rocciose; in seguito alla marea nera scatenata dall'incagliamento della Prestige, sono state ricoperte da uno strato più o meno spesso di petrolio. Le colonie di questi cirripedi, prima dell'incidenti, ricoprivano la maggior parte della costa, mentre successivamente all'episodio è stato evidenziato che nelle aree rocciose ricoperte di petrolio, la popolazione di *Chtamalus montagui* era calata sino ad arrivare al 10% della popolazione pre-incidente, dimostrando come questi crostacei risultino estremamente sensibili alla contaminazione da petrolio, per via di una mortalità acuta (Urgorri et al., 2004).

12. TUTELA DELLA SALUTE UMANA

La tossicità degli idrocarburi nell'uomo è stata comprovata da molti studi ed è determinata, come negli altri organismi, soprattutto dai PAHs presenti nell'ambiente o negli alimenti. Tuttavia, risulta difficile che la presenza di tali composti nei prodotti alimentari sia direttamente correlata agli incidenti petroliferi. Normalmente le attività di pesca vengono sospese nelle aree in cui tali disastri avvengono, così come vengono sospese nei tratti di mare ricoperti dalle chiazze di petrolio fuoriuscito nei suddetti incidenti.

È tuttavia certamente possibile che alcuni prodotti ittici contaminati finiscano sul mercato, questo soprattutto grazie al fenomeno della biomagnificazione; in poche parole, tramite la predazione, gli organismi possono accumulare nei loro tessuti le sostanze tossiche ingerite assieme alle loro prede. Va inoltre considerato che un prodotto ittico contaminato da idrocarburi derivanti da una fuoriuscita di petrolio, non necessariamente sarà catturato nei pressi dell'incidente: un esemplare di tonno pinna gialla (*Thunnus albacares*) potrebbe nutrirsi di diversi organismi contaminati presenti vicino ad una fonte di idrocarburi, per poi spostarsi e venire catturato a svariati chilometri di distanza da quell'area.

È stata tuttavia dimostrata la presenza di elevati livelli di almeno 10 PAHs nei tessuti edibili di alcuni pesci prelevati da aree molto contaminate del Golfo Persico, nel periodo seguente alla prima Guerra del Golfo, che ha portato all'immissione di immense quantità di petrolio ed altri idrocarburi durante gli scontri bellici. I PAHs più comunemente riscontrati sono stati il pirene ed il fenantrene, presenti in circa il 75% dei pesci campionati, mentre le concentrazioni e la frequenza di riscontro di quei PAHs riconosciuti come altamente cancerogeni, come il crisene o il benzo[a]pirene, si sono dimostrate estremamente basse. (Al-Yakoob et al., 1993).

12.1 Tossicità nell'uomo

Come per tutti gli organismi, i PAHs sono i composti idrocarburici dotati di maggior tossicità verso gli esseri umani. La loro presenza negli alimenti può essere dovuta a vari fattori, come le contaminazioni ambientali, i processi di lavorazione o i trattamenti termici di cottura.

L'interesse sanitario per i PAHs è legato alla cancerogenicità e alla genotossicità sperimentalmente mostrata da vari di essi, in particolare dal benzo[a]pirene (BaP). Esso rappresenta il composto più studiato e generalmente usato come indicatore della classe. I singoli PAHs sono comunemente presenti negli alimenti a livelli che variano da <0,1 µg/kg a circa 100 µg/kg. L'assunzione giornaliera media di BaP attraverso gli alimenti viene stimata approssimativamente tra 50 e 300 ng/persona, superiore a quella per inalazione (stimabile intorno a 20 ng/persona) (Bocca et al., 2003).

12.2 Fonti alimentari di PAHs

Vi sono diversi alimenti in cui il contenuto di queste sostanze può risultare particolarmente elevato. I livelli più alti di PAHs sono stati riscontrati negli alimenti grigliati, nel pesce affumicato, nei mitili provenienti da acque inquinate e nei vegetali a foglia larga coltivati in aree fortemente esposte ad inquinamento atmosferico. I crostacei e i molluschi bivalvi non metabolizzano apprezzabilmente questi composti e possono dunque accumulare elevate quantità di PAHs.

Negli alimenti non sottoposti a trasformazione, la presenza di PAHs è essenzialmente dovuta alla contaminazione ambientale: deposizione di materiale particolato atmosferico, assorbimento da suolo contaminato, assorbimento da acque di fiume e di mare contaminate. Sorgenti comuni negli

alimenti trasformati o lavorati sono i trattamenti termici (in particolare la cottura alla griglia, arrosto e al forno, nonché la frittura) e i processi di lavorazione. Questi ultimi riguardano specialmente i processi di essiccazione attraverso i fumi di combustione (ad esempio nel caso degli oli vegetali) e i processi di affumicatura con i metodi tradizionali.

Pertanto, per quanto gli sversamenti petroliferi possano rappresentare una possibile fonte di contaminazione dei prodotti ittici, solitamente sono altre le fonti da cui derivano i PAHs presenti negli alimenti e dipendono soprattutto dai processi di cottura e trasformazione cui sono sottoposti gli alimenti stessi.

12.3 Normative europee sulla sicurezza e l'igiene degli alimenti

La sicurezza alimentare rappresenta uno degli obiettivi prioritari delle politiche comunitarie. Questo fondamento è nato a seguito delle gravi crisi alimentari che si sono verificate in Europa a partire dal 1996, come quella della BSE o degli alimenti contaminati da diossina, e che hanno fatto emergere sia un'applicazione disomogenea delle norme sanitarie da parte degli Stati Membri, sia un'organizzazione carente nel sistema dei controlli. Oggi la sicurezza degli alimenti è regolamentata a livello europeo da un insieme di 4 Regolamenti Comunitari (852, 853, 854 e 853 del 2004) che formano il cosiddetto "Pacchetto Igiene".

Il Regolamento 852/2004 stabilisce norme generali in materia di igiene di qualunque prodotto alimentare ed è quindi rivolto a tutti gli operatori del settore alimentare (OSA), a prescindere dall'alimento che producono o dal loro ruolo nella filiera alimentare. Il Regolamento 853 definisce poi i requisiti specifici (in aggiunta a quelli dell'852) che devono essere assicurati dagli OSA per la produzione di determinati prodotti di origine animale. Il Regolamento 854/2004

stabilisce norme specifiche su come devono essere organizzati i controlli ufficiali sui prodotti di origine animale ed è diretto all'autorità competente che li effettua. Infine, il Regolamento 882/2004 stabilisce le regole generali per l'esecuzione dei controlli ufficiali su tutti gli alimenti che vengono prodotti o commercializzati sul territorio dell'UE (non sono quelli di origine animale).

13. Conclusioni

L'attenzione e la sensibilità dell'opinione pubblica verso le tematiche ambientali sono cresciute enormemente nel corso degli anni, portando un'attenzione sempre maggiore verso questo genere di problematiche. In effetti, nel corso degli anni, il numero degli incidenti petroliferi è andato via via diminuendo, nonostante il trasporto via nave del petrolio e dei suoi derivati sia aumentato a causa della richiesta sempre maggiore di combustibili fossili. Tuttavia, la minaccia delle maree nere è ancora presente, ed è necessario ridurre sempre di più il rischio che incidenti, come quelli della Exxon Valdez o della piattaforma Deepwater Horizon, possano nuovamente accadere, per evitare gli immensi danni ecologici che ne conseguono. Interi ecosistemi sono stati devastati nel corso degli anni a causa dei vari disastri petroliferi. I danni causati dal petrolio, sia diretti, sia indiretti, hanno fatto sì che le varie comunità coinvolte impiegassero anni, talvolta decenni, per riprendersi dai suoi effetti tossici (e non sempre l'esito è stato favorevole).

Questa minaccia, però, non riguarda solo gli organismi marini, ma anche l'uomo. Sebbene le attività di pesca commerciale vengano normalmente sospese nelle aree in cui sono rilevati degli sversamenti, è stato dimostrato che sia il petrolio, sia i suoi metaboliti, sono in grado di accumularsi nei tessuti edibili dei prodotti ittici. Gli idrocarburi sono dannosi tanto per la salute animale, quanto per quella umana, sebbene le principali fonti di queste sostanze, nell'alimentazione dell'uomo, non derivino tanto dalla contaminazione delle acque, quanto da alcuni processi di cottura e di conservazione cui possono venir sottoposti gli alimenti, quali, ad esempio, la cottura alla brace o l'affumicatura.

Appare pertanto imprescindibile mantenere alto il livello di attenzione e attuare un monitoraggio costante dell'ecosistema.

BIBLIOGRAFIA

- Al-Yakoob, S., Saeed, T. and Al-hashes, H. (1993). Polycyclic aromatic hydrocarbons in edible tissue of fish from the Gulf after the 1991 oil spill. *Mar. Pollut. Bull.*, **27**, pp 297-301.
- Albers, P.H. (1984). Effects of oil and dispersants on birds, in Proc. 1984 Region 9 Oil Dispersants Workshop, U.S. Coast Guard, Santa Barbara, California, USA, pp 101-121.
- Albers P.H. (2003). Petroleum and individual polycyclic hydrocarbons in: "Handbook of ecotoxicology" (Hoffman D.J., Rattner B.A., Burton G.A. and Cairns J. Eds.) Lewis Publisher, Boca Raton, FL, USA, pp-342-360.
- American Petroleum Institute (API), National Oceanic and Atmospheric Administration (NOAA), U.S. Coast Guard, Environmental Protection Agency (EPA). (2010). "Characteristics of response strategies: a guide for spill response planning in marine environments".
- Anderson J.W. et al. (1987). Toxicity of dispersed and undispersed Prudhoe Bay crude oil fractions to shrimp and fish, in: "*Proc. 1987 Oil Spill Conf.*" Publ. 4452, American Petroleum Institute, Washington, D.C., USA, pp 235-240.

- Arfsten, D.P., Schaeffer, D.J., and Mulveny, D.C. (1996). The effects of near ultraviolet radiation on the toxic effects of polycyclic aromatic hydrocarbons in animals and plants: A review, *Ecotox. Environ. Saf.*, **33**, pp 1-11.
- Atlas R.M. and Bartha R. (1973). Fate and effects of polluting petroleum in the marine environment, *Residue Rev.*, pp 49-50.
- Baca B.J., Lankford, T.E., and Gundlach, E.R. (1987). Recovery of Brittany coastal marshes in the eight years following the *Amoco Cadiz* incident, in: “*Proc. 1987 Oil Spill Conf.*” Publ. 4452, American Petroleum Institute, Washington, D.C., USA, pp 1-10.
- Ballou, T.T. et al. (1989). Tropical oil pollution investigations in coastal systems (tropics): The effects of untreated and chemically dispersed Prudhoe Bay crude oil on mangroves, seagrasses, and corals in Panama, in *Oil Dispersants: New Ecological Approaches*, Flaherty, L.M. (Ed), American Society for Testing and Materials STP 1018, Philadelphia.
- Barnett, J. and Toews, D. (1978). The effects of crude oil and the dispersant Oilperse 43 on respiration and coughing rates in Atlantic salmon (*Salmo salar*), *Can. J. Zool.*, **56**, pp 305-308.
- Batten, S.D., Allen R.J.S. and Wotton C.O.M. (1998). The effects of the *Sea Empress* oil spill on the plankton of the southern Irish Sea. *Mar. Pollut. Bull.*, **36**, pp 764-774.
- Baumann, P.C. (1989). PAHs, metabolites, and neoplasia in feral fish populations, in *Metabolism of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in the Aquatic Environment*, Varanasi, U., (Ed.), CRC Press, Boca Raton, FL, USA, Chap. 8.
- Baumann, P.C., Smith, W.D., and Ribick, M. (1982). Hepatic tumor rates and polynuclear aromatic hydrocarbon levels in two populations of brown bullhead (*Ictalurus nebulosus*), in:

“Polynuclear Aromatic Hydrocarbons: Physical and Biological Chemistry” (Cooke, M.W., Dennis, A.J., and Fisher, G.L., Eds.) Battelle Press, Columbus, Ohio, USA.

- Beiras, R. and Saco-Alvarez, L. (2006). Toxicity of seawater and sand affected by the *Prestige* fuel-oil spill using bivalve and sea urchin embryogenesis bioassays. *Water. Soil. Air. Pollut.*, **177**, pp 457-466.
- Bernatowicz, J.A., Schempf, P.F., and Bowman, T.D. (1996). Bald eagle productivity in south-central Alaska in 1989 and 1990 after the Exxon Valdez oil spill, in: “*Proc. Exxon Valdez Oil Spill Symp*” Symposium 18, *American Fisheries Society*, Bethesda, pp 785-790.
- Bocca, B., Crebelli, R., Menichini E. (2003). Presenza degli idrocarburi policiclici aromatici negli alimenti. Istituto Superiore di Sanità, rapporto ISTISAN 03/22.
- Bourne, W.R.P. (1968) Oil pollution and bird populations, in: “The Biological Effects of Oil Pollution on Littoral Communities” (McCarthy, J. D. and Arthur, D. R., Eds.) *Field Studies* 2 (Suppl.).
- Bowman, R.E. and Langton, R.W. (1978) Fish predation on oil-contaminated prey from the region of the Argo Merchant oil spill, in: “In the Wake of the Argo Merchant”. University of Rhode Island, Kingston, USA.
- Briggs, K.T., Gershwin, M.E., and Anderson, D.W. (1997). Consequences of petrochemical ingestion and stress on the immune system of seabirds, *ICES J. Mar. Sci.*, **54**, pp 718-722.
- Brown, E.D. et al. (1996). Injury to the early life history stages of Pacific herring in Prince William Sound after the *Exxon Valdez* oil spill, in. “*Proc. Exxon Valdez Oil Spill Symp.*”, Symposium 18, *American Fisheries Society*, Bethesda, pp 448-450.

- Brunstrom, B., Broman, D., and Naf, C. (1990) Embryotoxicity of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in three domestic avian species, and of PAHs and coplanar polychlorinated biphenyls (PCBs) in the common eider, *Environ. Pollut.*, **67**, pp 133-143.
- Bue, B.G., Sharr, S., and Seeb, J.E. (1998). Evidence of damage to pink salmon populations inhabiting Prince William Sound, Alaska, two generations after the *Exxon Valdez* oil spill, *Trans. Am. Fish. Soc.*, **127**, pp 35-40.
- Cabioch, L. (1981). Subtidal and pelagic ecological impact. In “Amoco Cadiz Fate and Effects of the Oil Spill” pp 475-480. Proceedings of the International Symposium, Centre National pour l’Exploration des Oceans, Paris.
- Cairns, D.K. and Elliot, R.D. (1987). Oil spill impact assessment for seabirds: The role of refugia and growth centres, *Biol. Conserv.*, **40**, pp 1-10.
- Cajaraville M.P., Garmendia, L., Orbea, A., Werding, L., Gomez-Mendikute, A., Izagirre, U., Soto, M., and Marigomez, I. (2006). Signs of recovery of mussels health two years after *Prestige* oil spill. *Mar. Environ. Res.*, **62**, pp 337-342.
- Carls, M.G., Rice, S.D., and Hose, J.E. (1999) Sensitivity of fish embryos to weathered crude oil: Part I. Low-level exposure during incubation causes malformations, genetic damage, and mortality in larval Pacific herring (*Clupea pallasii*), *Environ. Toxicol. Chem.*, **18**, pp 481-500.
- CEDRE (Centre de documentation, de recherche et d’experimentations sur le pollution accidentales des eaux) (2009): Spills caused by sea transports around the Iberian peninsula since 1950.
- Chambers, J.E. et al. (1979). Enzyme activities following chronic exposure to crude oil in a simulated ecosystem, *Environ. Res.*, **20**, pp 140-150.

- Chang, S., Zdanowicz, V.S., and Murchelano, R.A. (1998). Associations between liver lesions in winter flounder (*Pleuronectes americanus*) and sediment chemical contaminants from north-east United States estuaries, *ICES J. Mar. Sci.*, **55**, pp 954-960.
- Clark, R.B. (2001). "Marine Pollution". Oxford University Press, Oxford.
- Clement, L.E., Stekoll, M.S. and Shaw, D.G. (1980). Accumulation, fractionation and release of oil by the intertidal clam *Macoma balthica*, *Mar. Biol.*, **57**, pp 41-50.
- Cronin, M.A and Bickham, J.W. (1998). A population genetic analysis of the potential for a crude oil spill to induce heritable mutations and impact natural populations, *Ecotoxicology*, **7**, pp 259-270.
- Davenport, J. (1982). Oil and planktonic ecosystems, *Phil. Trans. R. Soc. Lond.*, B297, pp 369-371.
- Dauvin, J.C. (1998). The fine sand *Abra alba* community of the Bay of Morlaix twenty years after the Amoco Cadiz oil spill, *Mar. Pollut. Bul.*, **36**, pp 669-700.
- Day, R.H., Murphy, S.M., Wiens, J.A., Hayward, G.D., Harder, E.J. and Smith, L.N. (1997). Effects of the *Exxon Valdez* Oil spill on habitat use by birds in Prince William Sound, Alaska. *Ecol. Appl.*, **7**, pp 593-613.
- De la Huz, R., Lastra, M., Junoy, J., Castellanos, C., and Vieteiz, J.M. (2005). Biological impact of oil pollution and cleaning in the intertidal zone of exposed sandy beaches; Preliminary study of the *Prestige* oil spill. *Estuar. Coastal. Shelf Sci.*, **65**, pp 19-29.
- Driskell, W.B. et al. (1996). Recovery of Prince William Sound intertidal fauna from Exxon Valdez oiling and shoreline treatments, 1989 through 1992, in: "proc. *Exxon Valdez* oil spill Symp," (Rice, S. D. et al. Eds.,) *Symposium 18, American Fisheries Society*, Bethesda.

- Duffy, L.K. et al. (1994) Evidence for recovery of body mass and haptoglobin values of river otters following the *Exxon Valdez* oil spill, *J. Wildl. Dis.*, **30**, pp 421-425.
- Dunnet, G.M., (1982). Oil pollution and seabird populations, *Phil. Trans. R. Soc. Lond.*, B297, pp 413-415.
- Engelhardt, E.R. (1983). Petroleum effects on marine mammals, *Aquat. Toxicol.* **4**, pp 1-99.
- Eisler, R. (2000). Polycyclic aromatic hydrocarbons, in: "Handbook of Chemical Risk Assessment, Vol 2" Lewis Publishers, Boca Raton, FL, USA.
- Esler, D. (2000). Winter survival of adult female harlequin ducks in relation to history of contamination by the *Exxon Valdez* oil spill, *J. Wildl. Management*, **64**, pp 8-39.
- Fernandez N., Cesar, A., Salamanca, M.J., and Del Valls, T.A. (2006). Level of contamination in sediments affected by the *Prestige* oil spill and impact on the embryo development of the sea urchin. *Cien. Mar.*, **32**, pp 421-427.
- Franco, M.A., Vinas, L., Soriano, J.A., De Armas, D., Gonzalez J.J., Beiras, R., Salas, N., Bayona J. M., and Albaiges J. (2006). Spatial distribution and ecotoxicity of petroleum hydrocarbons in sediments from the Galicia continental shelf (NW Spain) after the *Prestige* oil spill, *Mar. Pollut. Bull.*, **53**, pp 260-271.
- Freire, J., and Labarta, U. (2003). Impactos sobre los recursos y ecosistema marinos. In "La Huella del Fuel. Ensayos sobre el *Prestige*" (U. Labarta, P. Arias and C. Lamela, eds.), pp 104-135. Fundaciòn Santiago Rey Fernàndez-Latorre, La Coruna, Espana.
- Frost, K.J., Lowry, L.E, and Ver Hoef, J.M. (1999). Monitoring the trend of harbor seals in Prince William Sound, Alaska, after the *Exxon Valdez* oil spill, *Mar. Mammal Sci.*, **15**, pp 494-505.

- Ford, R.G. et al. (1982) Modelling the sensitivity of colonially breeding marine birds to oil spills: Guillemot and kittiwake populations on the Pribilof Islands, Bering Sea, *J. Appl. Ecol.*, **19**, pp 1-15.
- Fu, P.P. (1999). Halogenated-polycyclic aromatic hydrocarbons: A class of genotoxic environmental pollutants, *Environ. Carcino. Ecotox. Revs.*, **C17**, pp 71-75.
- Goldberg, E.D. (1975). The mussel watch: a first step in global marine monitoring. *Mar. Pollut. Bull.*, **6**, pp 111-121.
- Guzman del Proò, S.A., Chavez E.A., Alatrìste F.M., De la Campa S., De la Cruz G., Gomez, L., Guadaramma R., Guerra, A., Mille, S. and Torruco, D. (1986). The impact of the *Ixtoc-1* oil spill on zooplankton. *J. Plankton Res.*, **8**, pp 557-581.
- Hansen, D.J. (1985). The Potential Effects of Oil Spills and Other Chemical Pollutants on Marine Mammals Occurring in Alaskan Waters, Minerals Management Service Outer Continental Shelf Rep. MMS 850031, Anchorage, Alaska, USA.
- Hedtke, S.F. and Puglisi, F.A. (1982). Short-term toxicity of five oils to four freshwater species, *Arch. Environ. Contam. Toxicol.*, **11**, pp 425-430 .
- Highsmith, R.C., Rucker, T.L., Stekoll, M.S., Saupe, S.M., Lindberg M.R, Jenne, R.N., and Erickson, W.P. (1996). Impact of the *Exxon Valdez* oil spill on intertidal biota. *Am. Fish. Soc. Symp.* **18**, pp 212-237.
- His, E., Beiras, R. and Seaman, M.N.L. (1999). The assesment of marine pollution- Bioassays with bivalve embryos and larvae. *Adv. Mar. Biol.*, **37**, pp 1-178.
- Hoffman, D.J. (1990). Embryotoxicity and teratogenicity of environmental contaminants to bird eggs, *Rev. Environ. Contam. Toxicol.*, **115**, 39-50.

- Istituto Superiore per la Protezione e la Ricerca Ambientale (2011) Sversamenti di prodotti petroliferi: sicurezza e controllo del trasporto marittimo (Marco Faticanti, Fabio Rizzi, Luigi Alcaro, Cecilia Silvestri).
- Jenssen, B.M. (1994). Review article: Effects of oil pollution, chemically treated oil, and cleaning on the thermal balance of birds, *Environ. Pollut.*, **86**, pp 207-220
- Jenssen, B.M. (1996). An overview of exposure to, and effects of, petroleum oil and organochlorine pollution in Grey seals (*Halichoerus grypus*), *Sci. Total Environ.*, **186**, pp 109-130.
- Johansson, S., Larsson, U. and Boehm, P. (1980). The Tsesis of oil spill, *Mar. Pollut. Bull.*, **11**, pp 284-292.
- Khan, R.A. (1999). Study of pearl dace (*Margariscus margarita*) inhabiting a stillwater pond contaminated with diesel fuel, *Bull. Environ. Contam. Toxicol.*, **62**, pp 638-650.
- Kingston, P.F. (1992). Impact of offshore oil production installations on the benthos of the North Sea, *ICES J. Mar. Sci.*, **49**, pp 45-60.
- Kennish, M.J. (1992). "Ecology of Estuaries: Anthropogenic effects" CRC Press, Boca Raton, FL, USA.
- Kuehn, R.L. et al. (1995). Relationships among petroleum refining, water and sediment contamination, and fish health, *J. Toxicol. Environ. Health*, **46**, pp 1-10.
- Labarta U., Fernandez-Reriz M.J., Garrido J.L., Babarro J.M.F., Bayona J.M., and Albaiges, J. (2005). Response to mussel recruits to pollution from the *Prestige* oil spill along the Galicia coast. A biochemical approach. *Mar. Prog. Ecol. Ser.*, **302**, pp 135-145.

- Laffon, B., Rabade, T., Pasaro, E., and Mendez, J., (2006). Monitoring of the impact of the *Prestige* oil spill on *Mytilus galloprovincialis* from galician coast. *Environ. Int.* **32**, pp 342-348.
- Lipscomb, T.P. et al. (1993). Histopathologic lesions in sea otters exposed to crude oil, *Vet. Pathol.*, **30**, pp 1-20.
- Little, E.E. et al. (2000). Assessment of the photoenhanced toxicity of a weathered oil to the tidewater silverside, *Environ. Toxicol. Chem.*, **19**, pp 926-930.
- Loughlin, T.R., Ballachey, B.E., and Wright, B.A. (1996). Overview of studies to determine injury caused by the *Exxon Valdez* oil spill to marine mammals, in *Proc. Exxon Valdez Oil Spill Symp.*, Symposium 18, *American Fisheries Society*, Bethesda.
- Lutcavage, M.E. et al. (1995). Physiologic and clinicopathologic effects of crude oil on loggerhead sea turtles, *Arch. Environ. Contam. Toxicol.*, **28**, pp 417-427.
- Malins, D.C. and Hodgins, H. (1981). Petroleum and marine fishes: A review of uptake, disposition, and effects, *Environ. Sci. Technol.*, **15**, pp 12-72.
- Mankki, J. and Vauras, J. (1974). Littoral fish populations after an oil tanker disaster in the Finnish SW archipelago, *Ann. Zool. Fennici*, **11**, pp 120-125.
- Marino-Balsa, J.C., Perez, P., Estevez-Blanco, P., Saco-Alvarez, L., Fernandez, E. and Beiras, R. (2003). Assesment of the toxicity of sediment and seawater polluted by the *Prestige* fuel spill using bioassays with clams (*Venerupis pullastra*, *Tapes decussatus* and *Venerupis rhomboideus*) and the microalga *Skeletonema costatum*. *Cien. Mar.*, **29**, pp 115-122
- Marty, G.D. et al. (1997). Histopathology and cytogenetic evaluation of Pacific herring larvae exposed to petroleum hydrocarbons in the laboratory or in Prince William Sound, Alaska, after the *Exxon Valdez* oil spill, *Can. J. Fish. Aquat. Sci.*, **54**, pp 18-46.

- Mayura, K. et al. (1999). Multi-bioassay approach for assessing the potency of complex mixtures of polycyclic aromatic hydrocarbons, *Chemosphere*, **38**, pp 17-21.
- McElroy, A.E, Farrington, J.W and Teal, J.M. (1989). Bioavailability of polycyclicaromatic hydrocarbons in the aquatic environment, in: “Metabolism of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in the Aquatic Environment” (Varanasi, D., Ed.,) CRC Press, Boca Raton, FL, USA, pp 1-20.
- McFadzen, I.R.B. (1992). Growth and survival of cryopreserved oysters and clams larvae along a pollution gradient in the German Bight. *Mar. Ecol. Prog. Ser* **91**, 215-220.
- Miller M.C., Alexander V., Barsdate R.J (1978). The effects of oil spills on phytoplankton in an arctic lake and ponds, *Artic*, **31(3)** pp 192-218.
- Miller, D.S., Hallett, D.J., and Peakall, D.B. (1982). Which components of crude oil are toxic to young seabirds? *Environ. Toxicol. Chem.*, **1**, pp 39-50.
- Myers, M.S. et al. (1998). Toxicopathic hepatic lesions as biomarkers of chemical contaminant exposure and effects in marine bottomfish species from the Northeast and Pacific Coasts, USA, *Mar. Pollut. Bull.*, **37**, pp 92-100.
- Naf, C., Broman, D., and Brunstrom, B. (1992). Distribution and metabolism of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) injected into eggs of chicken (*Gallus domesticus*) and common eider duck (*Somateria mollissima*), *Environ. Toxicol. Chem.*, **11**, pp 16-53.
- Neff, J.M. (1985). Polycyclic aromatic hydrocarbons, in: “Fundamentals of Aquatic Toxicology” (Rand, G.M. and Petrocilli, S.R., Eds.) Hemisphere, New York, USA. Chap. 14.

- Nieto, O., Aboigor, J., Bujan, R., N'Diaye, N., Grana, J., Saco-Alvarez, L., Franco, A., Soriano, J.A., and Beiras, R. (2006). Temporal variation on the level of Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) off the Galician Coast after *Prestige* oil spill. *Mar. Ecol. Prog. Ser.* **328**, pp 41-49.
- NOAA (National Oceanic and Atmospheric Administration) (1992): "An introduction to Coastal habitats and Biological Resources for Oil Spill Response" Report No. HMRAD 92-4. National Oceanic and Atmospheric Administration; Hazardous Material Response and Assessments Division, Seattle, Washington DC.
- Novas, A., Barcia, R., and Ramos-Martinez, J. I., (2007). After the *Prestige* oil spill modifications in NO production and other parameters related to the immune response were detected in emocytes of *Mytilus galloprovincialis*. *Aquat. Toxicol.*, **85**, pp 285-290.
- NRC (National Research Council) (1985). "Oil in the sea. Inputs, Fates and Effects." National Academy Press, Washington, DC.
- NRC (National Research Council) (2003). "Oil in the sea. III. Inputs, Fates and Effects." National Academy Press, Washington, DC.
- Orbea, A., Gamenidia, L., Marigomez, I., and Cajaraville, M.P. (2006). Effects of the *Prestige* oil spill on cellular biomarkers in intertidal mussels. Results of the first year of studies. *Mar. Ecol. Prog. Ser.*, **306**, pp 177-189.
- Ordas, M. C., Albaiges, J., Bayona, J.M., Ordas, A., and Figueras, A., (2007). Assessment of *in vivo* effects of the *Prestige* fuel-oil spill on the Mediterranean mussel immune system. *Arch. Environ. Contamin. Toxicol.*, **52**, pp 200-206.
- Oritsland, N.A. et al. (1981). Effect of Crude Oil on Polar Bears, Environmental Studies No. 24, Northern Affairs Program, Ottawa, Canada.

- Parnell, J.F., Shields, M.A., and Frierson, D. (1984). Hatching success of brown pelican eggs after contamination with oil, *Colonial Waterbirds*, **7**, pp 22-25.
- Patton, J.E. and Dieter, M.P. (1980). Effects of petroleum hydrocarbons on hepatic function in the duck, *Comp Biochem. Physiol.*, **65C**, pp 33-40.
- Peakall, D.B. et al. (1982). Toxicity of Prudhoe Bay crude oil and its aromatic fractions to nestling herring gulls, *Environ. Res.*, **27**, pp 206-210.
- Pelletier, M.C. et al. (2000). Importance of maternal transfer of the photoreactive polycyclic aromatic hydrocarbon fluoranthrene from benthic adult bivalves to their pelagic larvae, *Environ. Toxicol. Chem.*, **19**, pp 26-91.
- Penela-Arenaz M., Bellas J. and Vazquez E. (2009). Effects of the Prestige oil spill on the biota of NW Spain: 5 years of learning. *Adv. Mar. Biol.*, **56**, pp 365-397.
- Peterson, C.H. (2001). The *Exxon Valdez* Oil Spill in Alaska: Acute, indirect and chronic effects on the ecosystem. *Adv. Mar. Biol.* **39**, pp 1-103.
- Peterson, C.H., Rice, S.D., Short, J.W., Esler, R.D., Bodkin, J.L., Ballachey, B.E., and Irons, D.B. (2003). Long term ecosystem response to the *Exxon Valdez* oil spill. *Science*. **302**, pp 2082-2086.
- Piatt, J.F. and Anderson, P. (1996). Response of common murrelets to the *Exxon Valdez* oil spill and long-term changes in the Gulf of Alaska marine ecosystem, in *Proc. Exxon Valdez Oil Spill Symp.*, Symposium 18, *American Fisheries Society*, Bethesda, Maryland, USA.
- Piatt, J.F., Carter, H.R., and Nettleship, D.N. (1991). Effects of oil pollution on marine bird populations, in: "The Effects of Oil on Wildlife" (White, J. et al., Eds.) The Sheridan Press, Hanover, PA.

- Piatt, J.F. and Gord R.G. (1996). How many seabirds were killed by the *Exxon Valdez* oil spill?, in *Proc. Exxon Valdez Oil Spill Symp.*, Symposium 18, *American Fisheries Society*, Bethesda, Maryland, USA.
- Piatt, J.F. and van Pelt, T. (1997). Mass-mortality of guillemots (*Uria aalge*) in the Gulf of Alaska in 1993, *Mar. Pollut. Bull.*, **34**, pp 6-56.
- Pierce, V. (1991). The effects of the Arabian Gulf oil spill on wildlife, in “1991 *Proc. Am. Assoc. Zoo Veterin.*” (Junge, R.E., Ed.,) Calgary, Canada.
- Reed, M. et al. (1984). Oil spill fishery impact assessment modeling: The fisheries recruitment problem, *Estuar. Coastal Shelf Sci.*, **19**, pp 5-91.
- Ren, L. (1994). Photoinduced toxicity of three polycyclic aromatic hydrocarbons (fluoranthene, pyrene, and naphthalene) to the duckweed (*Lemna gibba*). G-3, *Ecotox. Environ. Saf*, **28**, pp 160-170.
- Roberts, M.H. et al. (1989). Acute toxicity of PAHs contaminated sediments to the estuarine fish, *Leiostomus xanthurus*, *Bull. Environ. Contam. Toxicol.*, **42**, pp 142-145.
- Roberts, L (1989). Long, slow recovery predicted for Alaska. *Science*, **244**, pp 22-24
- Rousseau, C. (2003). Accidents du *Prestige*, 13 novembre 2002, Cape Finisterre (Galice), les premieres operations, *Bull. Information Cedre*, **18**, pp 15-20.
- Saco-Alvarez, L., Bellas, J., Nieto, O., Bayona, J.M., Albaiges, J., and Beiras, R. (2008). Toxicity and phototoxicity of water-accomodated fraction obtained from *Prestige* fuel-oil and marine fuel-oil evaluated by marine bioassays. *Sci. Total. Envirom.*, **394**, pp 275-282.

- Samuels, W.B. and Lanfear, K.J. (1982). Simulations of seabird damage and recovery from oilspills in the northern Gulf of Alaska, *J. Environ. Manage.*, **15**, pp 169-179.
- Samain, J.F., Moal, J., Coum, A., Le Coz, J.R. and Daniel, J.Y. (1980). Effects of the *Amoco Cadiz* oil spill on the zooplankton. A new possibility of ecophysiological survey. *Helgolander Meree.*, **33**, pp 225-235.
- Santodonato, J., Howard, P. and Basu, D. (1981). Health and ecological assessment of polynuclear aromatic hydrocarbons, *J. Environ. Pathol. Toxicol.*, **1**, pp 1-36.
- Simonich, S.L. and Hytes, R.A. (1994). Importance of vegetation in removing polycyclic aromatic hydrocarbons from the atmosphere, *Nature*, **370**, pp 49-51.
- Smith, S.B., Blouin, M.A, and Mac, M.J. (1994). Ecological comparisons of Lake Erie tributaries with elevated incidence of fish tumors, *J. Great Lakes Res.*, **20**, pp 701-710.
- Solè, M., Buet, A., Ortiz, L., Manyou, F., Bayona, J.M., Albaiges, J. (2007). Bioaccumulation and biochemical response in mussels exposed to the water-accomodated fraction of *Prestige* oil spill. *Sci. Mar.*, **71**, pp 373-382.
- Soler, M., Grimalt, J.O. and Albaiges, J. (1989) Vertical distribution of aliphatic and aromatic hydrocarbons in mussels from the Amposta offshore oil production platform (western Mediterranean). *Chemosphere*, **18**, pp 18-30
- Southward A.J., and Southward E.C. (1978). Recolonization of rocky shores in Cornwall after use of toxic disperdants to clean up the *Torrey Canyon* spill. *J. Fish. Board Can.* **35**, pp 682-706.
- Spaulding, M.L. et al. (1983). Oil-spill fishery impact assessment model: Application to selected Georges Bank fish species, *Estuar. Coastal Shelf Sci.*, **16**, pp 5-11.

- Steyermark, A.C. et al. (1999). Biomarkers indicate health problems in brown bullheads from the industrialized Schuylkill River, Philadelphia, *Trans. Am. Fish. Soc.*, **128**, pp 328-340.
- Straughan, D. and Hadley, D. (1978). Experiments with *Littorina* species to determine the relevancy of oil spill data from southern California to the Gulf of Alaska, *Mar. Environ. Res.*, **1**, pp 135-150.
- Squire, L. (1992). Effects of the Santa Barbara, Calif., oil spill on the apparent abundance of pelagic fishery resources, *Mar. Fish. Rev.*, **54**, pp 7-15.
- Swedmark, M., Granmo, A. and Kolberg, S. (1973) Effects of oil disperdants and oil emulsion on marine animals. *Water Res.*, **7**, pp 1649-1672.
- Teal, J.M. and Howarth, R.W. (1984). Oil spill studies: A review of ecological effects, *Environ. Manage.*, **8**, pp 27-40.
- Tilseth, S., Soldberg, T.S., and Westheim, K. (1984). Sublethal effects of the water-soluble fraction of Ekofisk crude oil on the early larval stages of cod (*Gadus morhua*), *Mar. Environ. Res.*, **11**, pp 1-10.
- Trust, K.A., Fairbrother, A., and Hooper, M.J. (1994) Effects of 7,12-dimethylbenz[a]anthracene on immune function and mixed-function oxygenase activity in the European starling, *Environ. Toxicol. Chem.*, **13**, pp 821-831.
- Urgorri, V., Besteiro, C., Fernandez-Pulpeiro, E., Cristobo, F. J., Freire, J., Barbara, I., Gonzalez-Gurriaran, E., Cremades, J., Vazquez, E., Souza-Troncoso, J., Gonzalez-Castro, B., Fernandez, E. (2004). "Evaluaci3n del impacto en las comunidades y especies de interese comercial y ecologico en las zonas costeras. Periodo Primavera." Informe Final. Acci3n Urgente Prestige Recursos Naturales Ministerio de Ciencia y Tecnologia, Spain.

- Varanasi, U., Stein, J.E., and Nishimoto, M. (1989). Biotransformation and disposition of PAHs in fish, in: "Metabolism of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in the Aquatic Environment" (Varanasi, U., Ed.) CRC Press, Boca Raton, FL, USA. Chap. 4.
- Varela M. (2006) "The effect of the *Prestige* oil spill on the plankton of the N-NW Spanish coast". *Mar. Pollut. Bull.*, **253(5-7)** pp 272-286.
- Vargo, S. et al. (1986). Effects of Oil on Marine Turtles, Minerals Management Service Outer Continental Shelf Rep. MMS 86-0070, Vienna, VA.
- Vermeer, K. and Vermeer, R. (1975). Oil threat to birds on the Canadian coast, *Can. Field-Nat.*, **89**, pp 278-290.
- Wiens, J.A. et al. (1996). Effects of the *Exxon Valdez* oil spill on marine bird communities in Prince William Sound, Alaska, *Ecol. Appl.*, **6**, pp 828-850.
- Waldichuk, M. (1990). Sea otters and oil pollution, *Mar. Pollut. Bull.*, **21**, pp 10-20.
- Williams, D.E., Lech, J.J., and Buhler, D.R. (1998) Xenobiotics and xenoestrogens in fish: Modulation of cytochrome P450 and carcinogenesis, *Mutation Res.*, **399**, pp 179-192.
- Williams, T.M., O'Connor, D.J., and Nielsen, S.W. (1995). The effects of oil on sea otters: Histopathology, toxicology, and clinical history, in: "Emergency Care and Rehabilitation of Oiled Sea Otters: A Guide for Oil Spills Involving Fur-Bearing Marine Mammals" (Williams, T. M. and Davis, R. w., Eds.). University of Alaska Press, Fairbanks.
- Woelke, C. E. (1972). Development of a receiving water quality bioassay criterion based on the 48-hour Pacific Oyster, *Crassostrea gigas* embryo. *Wash. dept. Fish. Tech. Rep.* **9**, pp 1-93.

- Woodward, D.F., Riley, R.G., and Smith, C.E. (1983). Accumulation, sublethal effects, and safe concentration of a refined oil as evaluated with cutthroat trout, *Arch. Environ. Contam. Toxicol.*, **12**, pp 455-460.

RIFERIMENTI INTERNET

- <http://edition.cnn.com/2010/US/05/25/deepwater.horizon.memorial/index.html>
- <http://news.bbc.co.uk/2/hi/8679090.stm>
- http://news.bbc.co.uk/2/hi/uk_news/magazine/8664684.stm
- <https://vilda.alaska.edu/digital/collection/cdmg41/id/1007/rec/34>
- http://www.amsa.gov.au/Marine_Environment_Protection/National_plan/General_Information/Oiled_Wildlife/Oil_Spill_Effects_on_Wildlife_and_Non-Avian_Marine_Life.as
- http://www.ansa.it/web/notizie/rubriche/mondo/2010/05/06/visualizza_new.html_1789361006.html
- <https://www.bird-rescue.org/success-stories/saving-20,000-penguins.aspx>
- <http://www.cedre.fr>
- <http://www.evostc.state.ak.us/index.cfm?FA=facts.photo>
- <https://www.itopf.org/>

- <https://www.ladepeche.fr/article/2018/03/15/2760291-40e-anniversaire-nauffrage-amoco-cadiz-pires-marees-noires-histoire.html>
- <https://www.noaa.gov/>
- https://www.repubblica.it/ambiente/2010/07/15/news/golfo_del_messico_perdita_fermata_la_prima_volta_da_aprile-5616936/?ref=HRER1-1
- https://www.repubblica.it/ambiente/2010/08/03/news/marea_nera_il_giorno_di_static_kill-6032657/?ref=HREC1-5
- https://www.repubblica.it/esteri/2010/09/19/news/chiuso_definitivamente_il_pozzo_macondo_s_i_chiude_una_catastrofe_durata_cinque_mesi-7231329/?ref=HREC1-11
- <https://response.restoration.noaa.gov/oil-and-chemical-spills/oil-spills/largest-oil-spills-affecting-us-waters-1969.html>
- <https://www.telegraph.co.uk/news/worldnews/europe/spain/10447185/Prestige-oil-tanker-sinking-Spanish-court-finds-nobody-responsible.html>
- <https://www.timescolonist.com/entertainment/scientist-links-crude-oil-to-fish-deformities-closed-federal-research-facility-1.103207>
- <https://www.usgs.gov/media/images/oiled-kemps-ridley-sea-turtle-after-deepwater-horizon-oil-spill>
- <https://www.washingtonpost.com/news/achenblog/wp/2016/09/29/deepwater-horizon-movie-gets-the-facts-mostly-right-but-simplifies-the-blame/>