

**Titolo**
**CICLO DI VITA DEL CLORO IN AMBIENTE GEOCHIMICO**
**Descrittori**

**Tipologia del documento:** rapporto tecnico

**Collocazione contrattuale:** contratto per il servizio di ricerca relativo allo "studio del ciclo di vita del cloro in ambiente geochimico e di una metodologia di campionamento del perclorato in acque sotterranee"

**Argomenti trattati:** ciclo del cloro e approfondimento sul cloro-36

**Sommario**


Questo rapporto analizza il ciclo del cloro nelle diverse matrici ambientali focalizzandosi sulle applicazioni del  $^{36}\text{Cl}$  per studi paleoclimatici ed ambientali, per la datazione di processi geologici nel quaternario, per studi antropologici e per l'analisi del ciclo dell'acqua.

Sono state raccolte le esperienze eseguite da vari autori nell'analisi del ciclo del  $^{36}\text{Cl}$  per valutare l'efficienza dello stoccaggio del cloro nei suoli e nella biomassa, quantificando la perdita della biomassa stessa, questo consente di affinare i bilanci di rilascio dei gas a effetto serra in atmosfera. Infine, in contesto di deposito di scorie nucleari, il possibile assorbimento biologico del  $^{36}\text{Cl}$  richiede l'analisi delle dinamiche di dispersione nelle matrici ambientali indotte da possibili dispersioni a causa di incidenti.

**Note**

**Autori:** *Antonietta Rizzo, Chiara Telloli, Elena Marrocchino, Carmela Vaccaro*

<b>2</b>			<b>NOME</b>			
			<b>FIRMA</b>			
<b>1</b>			<b>NOME</b>			
			<b>FIRMA</b>			
<b>0</b>	<b>EMISSIONE</b>	11/01/2021	<b>NOME</b>	Chiara Telloli	Paride Meloni	Paride Meloni
			<b>FIRMA</b>			
<b>REV.</b>	<b>DESCRIZIONE</b>	<b>DATA</b>		<b>REDAZIONE</b>	<b>CONVALIDA</b>	<b>APPROVAZIONE</b>

 <b>Ricerca Sistema Elettrico</b>	<b>Sigla di identificazione</b>	<b>Rev.</b>	<b>Distrib.</b>	<b>Pag.</b>	<b>di</b>
	SICNUC – P000 – 036	0	L	2	62

## Sommario

<b>Premessa.....</b>	<b>4</b>
<b>Abbreviazioni utilizzate.....</b>	<b>7</b>
<b>1. Introduzione.....</b>	<b>8</b>
<b>2. Geochimica del cloro, suoi rapporti isotopici e sorgenti di <sup>36</sup>Cl.....</b>	<b>10</b>
2.1. Geochimica del cloro.....	10
2.1.1. Cloro inorganico (Cl <sup>-</sup> ).....	12
2.1.2. Sali e composti del cloro inorganico (Cl <sup>-</sup> ).....	14
2.1.3. Cloro organico.....	18
2.2. Gli isotopi del cloro.....	20
2.3. Frazionamento degli isotopi stabili del cloro.....	21
2.4. Isotopi radiogenici.....	22
2.5. Isotopo radioattivo <sup>36</sup> Cl.....	24
<b>3. Cloro nelle varie matrici ambientali.....</b>	<b>28</b>
3.1. Emissioni di cloro antropogeniche nella troposfera.....	28
3.2. Cloro nei sistemi magmatici.....	29
3.3. Lisciviazione del cloro da sedimenti marini in ambiente continentale.....	34
3.3.1. Cloro nei sedimenti marini.....	35
3.3.2. Cloro nel suolo.....	35
3.3.3. Cloro nell'acqua.....	36
3.3.4. Utilizzo di Sali per sbrinamento delle strade.....	36
3.3.5. Efflusso gassoso da sorgenti naturali in sistemi terrestri.....	36
3.4. Serbatoi terrestri di cloro.....	37
3.4.1. Biomassa.....	37
3.4.2. Cloro contenuto nel legno.....	38
<b>4. Traslocazione all'interno di sistemi ed esportazione idrologica.....</b>	<b>38</b>
4.1. Attività microbica nel suolo e nelle lettiere.....	39
4.1.1. Clorazione.....	39
4.1.2. Declorurazione.....	40
<b>5. Processi di trasformazione del cloro.....</b>	<b>42</b>


<b>ENEA</b> Ricerca Sistema Elettrico	<b>Sigla di identificazione</b>	<b>Rev.</b>	<b>Distrib.</b>	<b>Pag.</b>	<b>di</b>
	SICNUC – P000 – 036	0	L	3	62

**6. Cloro negli organismi.....44**

6.1. Assorbimento generale da parte di piante e microrganismi ..... 44

6.2. Composti clorurati con tempo di permanenza potenzialmente lungo nel biota  
..... 45

**Bibliografia.....49**

 <b>Ricerca Sistema Elettrico</b>	<b>Sigla di identificazione</b>	<b>Rev.</b>	<b>Distrib.</b>	<b>Pag.</b>	<b>di</b>
	SICNUC – P000 – 036	0	L	4	62


## Premessa

Questa monografia analizza il ciclo del cloro nelle matrici ambientali focalizzandosi sulle applicazioni del  $^{36}\text{Cl}$  per studi paleoclimatici ed ambientali, per la datazione di processi geologici nel quaternario, per studi antropologici e per l'analisi del ciclo dell'acqua.

In dettaglio, l'analisi del ciclo del cloro nelle matrici ambientali e nei manufatti eseguita in questa monografia analizza le molteplici ricadute che riguardano:

- a) datazione delle morfologie glaciali e stima dell'esposizione superficiale di elementi geomorfologici quali i blocchi morenici e spianate di abrasione delle paleo-linee di costa (Cerling e Craig, 1994);
- b) analisi dell'evoluzione delle emissioni gassose in ambiente vulcanico;
- c) analisi di speleotemi;
- d) quantificazione dei tassi di erosione in base ai tempi di esposizione: più lunghi sono i tempi di permanenza di un minerale o roccia vicino alla superficie più elevate saranno le concentrazioni di  $^{36}\text{Cl}$  (Liu et al., 1994; Granger et al., 1996; Phillips, 2003; Ivy-Ochs e Kober, 2008);
- e) neotettonica (Phillips, 2003);
- f) irraggiamento solare (Muscheler et al., 2007);
- g) flusso delle acque sotterranee (Lehmann et al., 2003);
- h) rischi da radio esposizione: il cloro essendo un elemento a grande mobilità, se presente nelle scorie nucleari, può essere rimosso per "watering" in caso di incidente ed essendo altamente solubile deve essere mobilizzato per non venire rapidamente immesso nei cicli dell'idrosfera e biosfera. Il rilascio di  $^{36}\text{Cl}$  dai depositi di rifiuti radioattivi deve quindi essere preso in considerazione per sviluppare strategie di efficace messa in sicurezza e per la valutazione dei rischi e condizioni di sicurezza dei depositi stessi;
- i) datazione di contesti archeologici, in quanto copre esattamente il periodo di maggior interesse per gli antropologi che hanno difficoltà a datare contesti riferiti a periodi che vanno da 350 mila a 12 mila anni. Questo metodo soddisfa la necessità negli studi antropologici e paleoclimatici di estendere la capacità di datare materiali organici fossili oltre l'intervallo di 50.000 anni, che è il limite coperto dalle datazioni con l'isotopo cosmogenico  $^{14}\text{C}$ .

Gli elementi alogeni, tra cui il cloro, sono relativamente rari se si considerano le varie sfere petrologiche ad eccezione dell'idrosfera o dei serbatoi superficiali della Terra. Gli alogeni si concentrano, infatti, negli oceani per la loro spiccata preferenza per i fluidi (Cl = 19.353 ppm e Br = 67 ppm) e nelle rocce sedimentarie evaporitiche (Cl = 607.000 ppm e Br = 151 ppm) (Eggenkamp, 2014; Clay et al., 2017).

 <b>Ricerca Sistema Elettrico</b>	<b>Sigla di identificazione</b>	<b>Rev.</b>	<b>Distrib.</b>	<b>Pag.</b>	<b>di</b>
	SICNUC – P000 – 036	0	L	5	62

Nell'acqua e nelle matrici ambientali il cloro può essere presente come cloro inorganico (Cl<sup>-</sup>), ma anche come cloro organico e perclorato (ClO<sub>4</sub><sup>-</sup>), che produce sulla biosfera un importante impatto.


Nella superficie terrestre, il cloro inorganico si concentra negli oceani (Graedel e Keene, 1996), mentre nella crosta la sua concentrazione è modesta; leggermente più elevata è la concentrazione nei magmi basici e in particolare nei magmi alcalini ed alcalino-carbonatici. Nel ciclo inorganico su larga scala, l'erosione dei minerali contribuisce al rilascio di cloro inorganico nelle acque dolci e, attraverso processi di accumulo legati agli elevati tempi di residenza, si concentra e si accumula nelle acque marine.

Per quanto riguarda l'atmosfera, la concentrazione di cloro presente è estremamente bassa ad eccezione delle aree marine, dove i primi metri dell'atmosfera ricevono un significativo contributo di cloro inorganico per la produzione di aerosol di sale marino. A sua volta, il cloro inorganico in atmosfera darà luogo a deposizione umida o anidra.

Viceversa, il cloro organico è il principale elemento dei composti organoalogeni (OHC), naturali e sintetici, contenenti uno o più alogeni combinati con carbonio e altri elementi ed ampiamente distribuiti nella biosfera. Nella pedosfera i livelli di cloro organico possono variare da 11 a quasi il 100% del totale di pool di cloro (cloro stoccato nella matrice ambientale) in relazione alla tipologia di terreno (Johansson et al., 2003; Gustavsson et al., 2012; Redon et al., 2011; 2013). Recenti lavori hanno, infatti, rilevato che il pool di cloro nella pedosfera potrebbe essere il doppio di quello proposto da Graedel & Keene (1996). Analizzando a scala globale la perdita di cloro dalla pedosfera, alcuni autori hanno stimato una perdita annuale di 30 Tg anno<sup>-1</sup> (equivalente a 1,25 ‰ del serbatoio della pedosfera); dato che questo dato è chiaramente irrealistico, in quanto porterebbe a un rapido esaurimento dello stock di cloro nella pedosfera, si evince la necessità di incrementare la conoscenza sui flussi di questo elemento, su larga e piccola scala, utili a comprendere i meccanismi di formazione di cloro organico negli ambienti terrestri e il loro ruolo nella biochimica della massa vegetale e animale.

I valori di concentrazione del cloro e la determinazione dell'isotopo <sup>36</sup>Cl sono state utilizzate per la datazione delle interazioni suolo / acqua (White e Broadley, 2001; Campbell et al., 2003) e nel caso di anomalie dovute a incidenti nucleari possono aiutare a valutare i rischi di esposizione all'assimilazione dei radionuclidi grazie alla stima dei tempi di residenza (Limer et al., 2009). Sebbene i livelli di <sup>36</sup>Cl siano in genere bassi, l'assorbimento attivo degli organismi e i rapporti di alta concentrazione nelle piante relative al suolo (White e Broadley, 2001; Kashparov et al., 2007a, b) forniscono informazioni sulla ciclicità del cloro nei suoli e negli strati di sedimenti, compresa la sua biodisponibilità.

L'analisi dello stato di avanzamento della ricerca sul ciclo del <sup>36</sup>Cl riguarda tutti i sistemi naturali terrestri con attenzione alla biosfera, le applicazioni per il


 <b>Ricerca Sistema Elettrico</b>	<b>Sigla di identificazione</b>	<b>Rev.</b>	<b>Distrib.</b>	<b>Pag.</b>	<b>di</b>
	SICNUC – P000 – 036	0	L	6	62

monitoraggio e tutela delle matrici ambientali e l'impiego della geochimica del  $^{36}\text{Cl}$  per la valutazione degli impatti climatici ed antropici nei processi erosivi.

Questo rapporto tecnico raccoglie le esperienze eseguite da vari autori nell'analisi del ciclo del  $^{36}\text{Cl}$  per valutare l'efficienza dello stoccaggio del cloro nei suoli e nella biomassa, quantificando la perdita della biomassa stessa, questo consente di affinare i bilanci di rilascio dei gas a effetto serra in atmosfera. Infine, in contesto di deposito di scorie nucleari, il possibile assorbimento biologico del  $^{36}\text{Cl}$  richiede l'analisi delle dinamiche di dispersione nelle matrici ambientali indotte da possibili dispersioni a causa di incidenti.

## Abbreviazioni utilizzate

Cl	cloro
Cl <sup>-</sup>	ione cloruro
Cl <sub>org</sub>	cloro organico totale
CO <sub>2</sub>	anidride carbonica
VO Cl	cloro organico volatile
<sup>36</sup> Cl	36 cloro - radioisotopo di Cl che emette principalmente radiazioni beta
<sup>36</sup> Cl <sup>-</sup>	isotopo 36 dello ione cloruro
<sup>36</sup> Cl <sub>org</sub>	isotopo 36 del cloro organico totale
<sup>35</sup> Cl	isotopo 36 stabile di Cl
<sup>37</sup> Cl	isotopo 37 stabile di Cl
ε	decadimento per cattura elettronica (EC)
β <sup>-</sup>	decadimento β negativo
TX	alogeni totali; definizione operativa basata su un metodo di analisi per rilevare rigorosamente cloro, bromo e iodio
TOX	alogeni organici totali; una definizione operativa basata su un metodo di analisi che rigorosamente definito rilevare cloro, bromo e iodio
AOX	alogeni organici adsorbibili; una definizione operativa basata sull'adsorbimento su attivato carbonio prima dell'analisi.
EOX	alogeni organici estraibili
D.M.	massa secca
HCl	acido cloridrico

 <b>Ricerca Sistema Elettrico</b>	<b>Sigla di identificazione</b>	<b>Rev.</b>	<b>Distrib.</b>	<b>Pag.</b>	<b>di</b>
	SICNUC – P000 – 036	0	L	8	62

## 1. Introduzione

Il cloro è un elemento chimico del gruppo degli alogeni, ha numero atomico 17 e simbolo Cl. Ha alta affinità elettronica ed elettronegatività, infatti, occupa sulla scala Pauling il terzo valore più elevato, inferiore solo all'ossigeno e al fluoro. Essendo un elemento fortemente solubile, ha un elevato tempo di residenza nei corpi idrici, questo fa sì che si concentri nel tempo nei bacini idrici recettori. Per tale motivo, il più grande deposito di cloro sono gli oceani, dove è il terzo elemento per abbondanza in massa, dopo ossigeno e idrogeno. Nella crosta terrestre è poco abbondante nelle rocce silicatiche, mentre nelle rocce sedimentarie terrigene e biochimiche è raro. Costituisce, invece, giacimenti nelle serie sedimentarie di origine evaporitica, soprattutto nei casi in cui il processo di evaporazione sia stato completo e abbia consentito di produrre depositi sfruttabili per l'approvvigionamento di sale (es. serie evaporitica triassica e serie gessoso solfifera messiniana). Nei suoli di zone aride può concentrarsi creando problemi di desertificazione. In queste zone aride alcune piante si sono adattate all'elevata concentrazione di cloro ed elementi alcalini, per cui assimilando selettivamente il sodio, vengono coltivate per estrarre i fondenti sodici per la produzione del vetro.

Il cloro è caratterizzato da due isotopi stabili il  $^{35}\text{Cl}$  e il  $^{37}\text{Cl}$  presenti nel nostro sistema planetario con rapporto 3:1, a cui si aggiungono 10 isotopi instabili con numeri di massa che variano da 32 a 40, dei quali solo l'isotopo radioattivo  $^{36}\text{Cl}$  ha una concentrazione significativa nei sistemi naturali grazie alla emivita breve (301.000 anni), ma significativa per descrivere i cicli geologici del quaternario e in particolare per datare contesti ed insediamenti antropologici.

Fino a pochi anni fa, si riteneva che il cloro fosse presente nella terra solamente con la forma  $\text{Cl}^-$  in tutti gli ambienti e che, essendo uno ione non reattivo, seguisse semplicemente l'acqua (Schlesinger, 1997; Kirchner et al., 2000). La presenza di composti organici clorurati ( $\text{Cl}_{\text{org}}$ ) era ritenuta di origine antropica, per tale motivo erano considerati tossici per la biosfera e quindi indicatori di inquinamento antropico. Negli ultimi anni, invece, è stato rivalutato il ruolo del  $\text{Cl}_{\text{org}}$  nei cicli vegetativi e da questi studi è emerso che non sempre alte concentrazioni misurate nel suolo e nelle piante sono indice di inquinamento, dato che sono parte dei processi pedologici e biochimici. I composti organici del cloro sono biosintetizzati da quasi tutti gli organismi animali e vegetali, terrestri e marini, per cui ritroviamo composti organoclorurati nei tessuti di funghi, licheni, spugne, coralli, alghe, meduse, insetti, piante e anche nei mammiferi compreso l'uomo. Le analisi di questi composti nei cicli bio-geochimici a scala di bacino, hanno prodotto bilanci di massa che indicano nel suolo concentrazioni di  $\text{Cl}_{\text{org}}$  che possono superare ampiamente i livelli cloro inorganico nelle stesse matrici (Keppler & Biester, 2003; Biester et al., 2004; Svensson et al., 2007a).


Questa rassegna bibliografica analizza il ciclo del cloro ponendo attenzione anche al ciclo del Cl<sub>org</sub> in ambienti naturali e antropogenici (Öberg et al., 1996, 1998; Öberg & Grøn, 1998; Öberg, 2002; Öberg et al., 2005; Öberg & Sandén, 2005). Le concentrazioni di Cl<sub>org</sub> variano molto di più di quelle del Cl<sup>-</sup> in relazione all'ambiente geomorfologico e climatico, per cui la capacità di stoccaggio del cloro nel suolo e nella matrice organica è stata recentemente analizzata per mettere in luce quali sono i numerosi fattori che impattano sui tempi di residenza nelle varie matrici. Questi studi richiedono approfondimenti sulla rilevanza dei fattori che agiscono sul ciclo del cloro e in particolare del ruolo svolto dalle condizioni climatiche, dalla natura dei minerali argillosi, da pH, Eh e concentrazione dei Sali nelle acque (Rodstedth et al., 2003).

Per comprendere la geochimica del cloro, in accordo con il lavoro di Bastviken et al. (2013), viene fornita una dettagliata rassegna delle analisi dei sistemi naturali e la raccolta dei risultati di letteratura è stata sviluppata nelle seguenti sezioni:

- 1) Applicazioni di isotopi cosmogenici per eseguire l'analisi della genesi di nuclidi per interazione di raggi cosmici con focus sul <sup>36</sup>Cl;
- 2) Sintesi delle conoscenze sul ciclo del cloro negli ambienti terrestri;
- 3) Studi sulla mobilità geochimica del cloro in relazione al ciclo litogenetico, ciclo dell'acqua nelle sue tre componenti (ghiaccio, liquido e vapore), ciclo del suolo e cicli della biosfera in ambiente terrestre e marino. Questa analisi viene affrontata nell'ambito dei vari contesti geologici, geomorfologico-strutturale e paleo ambientale;
- 4) Trasporto ed esportazione del cloro per emissioni di alogeni organici volatili totali.

Per quanto riguarda la presenza ubiquitaria del cloro nella materia organica di ecosistemi terrestri e marini si fa presente che le analisi dei processi biogeochimici di bio-accumulo (Bastviken et al., 2013) hanno messo in evidenza che:

- L'abbondanza di composti organici clorurati di forma naturale (Cl<sub>org</sub>) supera spesso l'abbondanza della componente inorganica (Cl<sup>-</sup>), in particolare nei suoli. Nei terreni superficiali ricchi di torbe, il Cl<sup>-</sup> non può essere utilizzato come tracciante in quanto si accumula come Cl<sub>org</sub> nella biomassa. Inoltre alcune molecole di Cl<sub>org</sub> possono essere molto persistenti e resistere al degrado rispetto alla sostanza organica media. Ciò può portare alla conservazione selettiva di Cl<sub>org</sub> (con bassa biodisponibilità associata). Questo da un lato prolunga i tempi di permanenza del cloro nel sistema e fa sì che le acque fossili a lunga interazione acqua-sedimento siano spesso ricche in cloro.
- Cl<sup>-</sup> domina l'importazione e l'esportazione dagli ecosistemi terrestri, mentre Cl<sub>org</sub> è dominante all'interno degli ecosistemi terrestri. Si stima che fino al 60% del cloro presente all'interno di un bacino idrografico sia ospitato dalla biomassa terrestre.

 <b>Ricerca Sistema Elettrico</b>	<b>Sigla di identificazione</b>	<b>Rev.</b>	<b>Distrib.</b>	<b>Pag.</b>	<b>di</b>
	SICNUC – P000 – 036	0	L	10	62

- Entrambi i sistemi di accumulo (terrestre e marino) devono essere considerati separatamente nei futuri programmi di monitoraggio indirizzati alla analisi del ciclo del cloro, e deve essere approfondita la relazione fra i fattori ambientali che regolano e influenzano la concentrazione di cloro e i rapporti fra componenti organici ed inorganici.
- La comunità scientifica è interessata a definire i fattori ancora non completamente indagati sul ciclo del cloro quali:
  - eventuali frazionamenti nei processi di assorbimento di  $\text{Cl}^-$  da parte degli organismi e in particolare fra varie tipologie di piante (es. piante verdi);
  - modelli che descrivono l'accumulo di  $\text{Cl}_{\text{org}}$  e  $\text{Cl}^-$  nei tessuti di piante e animali (acidi grassi clorurati negli organismi) ed i fattori che ne producono il successivo rilascio;
  - i ruoli ecologici del ciclo del cloro in generale;
  - il ruolo ecologico della clorazione microbica in particolare;
  - Il ciclo del cloro in ambienti acquatici e i processi di accumulo di  $\text{Cl}^-$  e  $\text{Cl}_{\text{org}}$  nei sedimenti in relazione alla concentrazione nell'acqua di mare.

## 2. Geochimica del cloro, suoi rapporti isotopici e sorgenti di $^{36}\text{Cl}$

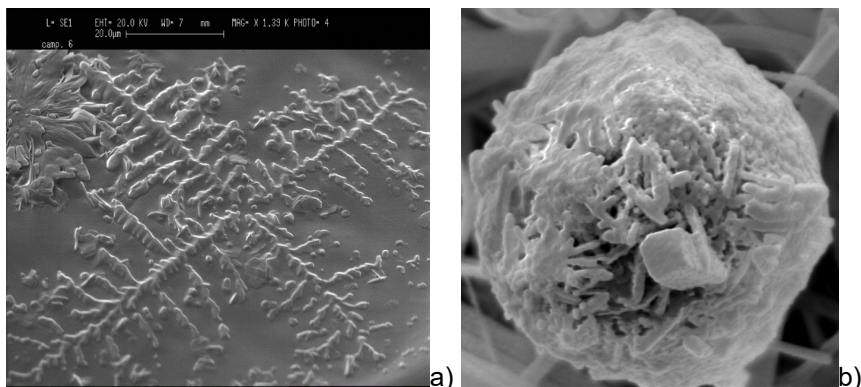
### 2.1. Geochimica del cloro

Il nome "cloro" fu attribuito da Humphry Davy (Siegfried, 1959) in base al colore verde pallido dell'elemento chimico puro (dal greco  $\chi\lambda\omega\rho\acute{o}\varsigma$ , chloròs). Era stato scoperto nel 1774 da Carl Wilhelm Scheele che, a causa della reattività del gas, lo aveva classificato come ossido.

Il cloro ha numero atomico 17, appartiene al gruppo degli alogeni, ha peso atomico 35,453 e rappresenta il 20° elemento più abbondante sulla Terra (Winterton, 2000). Per la sua elevata affinità elettronica ed elettronegatività si trova prevalentemente nella forma di anione cloruro ( $\text{Cl}^-$ ) ed essendo un forte ossidante è raro in natura nella forma molecolare.

A causa della sua elevata densità ( $3,214 \text{ kg/m}^3$  a  $20^\circ\text{C}$ ) partecipa poco ai processi di evaporazione e sotto forma di spray marino tende rapidamente a depositarsi, infatti essendo la densità circa due volte e mezzo più elevata di quella dell'aria ha bassi tempi di residenza in atmosfera e quando l'acqua di condensa evapora, si deposita

sulle superficie e sulle particelle di particolato dando luogo a cristalli scheletrici (come mostrano le foto di figura 1).



**Figura 1.** Foto ottenute al microscopio elettronico a scansione (SEM) dell'Università di Ferrara: a) cristalli scheletrici di cloruro di sodio precipitati dall'evaporazione dell'acqua di condensa su nastro di plastica; b) cristalli di cloruro su una cenosfera o particella di carbonio incombusto ricoperta da cristalli scheletrici di cloruro di sodio, depositati per evaporazione dei fumi emessi da una centrale a metano.

In condizioni di spray marino, il cloro presente in soluzione nell'acqua può dare rilasci diretti di cloro nell'ambiente: trasferimento acqua-aria.

Si distingue un cloro inorganico che è presente come ione  $\text{Cl}^-$  e cloro organico che è il prodotto della biosintesi di composti organoclorurati che sono un gruppo di composti organici a struttura chimica notevolmente diversificata e che hanno in comune uno o più atomi di cloro nella molecola attraverso un processo metabolico che avviene in natura. Il cloro è infatti un componente comune necessario a quasi tutte le forme di vita, compreso l'organismo umano (il sangue umano contiene infatti una discreta quantità di anione cloruro).

Oggi, a questi composti naturali, si aggiungono composti costituiti dalle stesse molecole e/o da molecole di nuova formulazione, prodotte in processi industriali, come ad esempio clorofenoli, policloropirroli, bifenili policlorurati, tetraclorodibenzodiossine e solo grazie alle analisi isotopiche è possibile distinguere la loro origine.

Ai composti organoclorurati naturali si aggiungono quelli prodotti dall'uomo che spesso costituiscono inquinanti ambientali pericolosi. La loro pericolosità è incrementata dalla loro lunga permanenza nell'ambiente dato che essendo stabili hanno bassissima degradabilità e la loro presenza può perdurare nell'ambiente per tempi molto lunghi, esponendo le matrici ambientali a lunghi tempi di esposizione e processi di interazione. Fra i principali composti organoclorurati si annoverano i


pesticidi, il cui impiego è risultato estremamente efficace come insetticida (vengono assorbiti attraverso la cuticola chitinoso degli insetti).

Purtroppo, dopo anni di utilizzo, per molti di questi composti è emersa la loro cancerogenità ed effetti negativi sulla biodiversità. In aggiunta, la lunga emivita (da 10 anni a oltre 100 anni negli ambienti anossici) rende complessa la bonifica e i piani di disinquinamento. Alcune delle metodologie di bonifica si avvalgono della fotosensibilità delle molecole per cui risultano efficaci interventi per dispersioni in superficie, mentre contaminazioni di acquiferi e suoli possono risultare complesse. La sospetta cancerogenicità nell'uomo e negli animali è dovuta alla interazione che essi hanno con molti tessuti organici e la notevole affinità per lipidi fa sì che si accumulino nei tessuti dei mammiferi. Fenomeni di tossicità cronica possono essere aggravati da condizioni di dimagrimento rapido, dato che le molecole clorurate accumulate possono essere rilasciate troppo rapidamente e quindi tendono ad indurre gravi intossicazioni e reazione per intolleranza. La constatazione della tossicità di questi agenti ha indotto il legislatore a limitarne l'uso. Purtroppo, anche dopo numerosi decenni dalla soppressione dell'impiego, alcune di queste molecole sono ancora presenti in concentrazioni elevate nelle matrici ambientali e la loro presenza per bioaccumulo viene spesso rilevata nella biomassa con concentrazioni superiori al grado di tolleranza previsto per la catena trofica terrestre e marina.

### 2.1.1. Cloro inorganico (Cl<sup>-</sup>)

Il cloro inorganico è fortemente solubile in acqua e si concentra nell'idrosfera marina (o oceano globale), che copre circa il 71% della superficie terrestre e comprende il 96% dell'acqua disponibile sulla Terra, per cui è considerato componente caratteristico e fondamentale dei cicli naturali del nostro pianeta. L'elemento, infatti, a contatto con l'acqua va in soluzione per cui nella troposfera si osserva come anione cloruro (Cl<sup>-</sup>) in percentuali variabili associato al vapore acqueo proveniente dalla spray marino che ne favorisce la solubilizzazione.

I primi studi che utilizzano il Cl<sup>-</sup> e il solfato per descrivere gli ambienti idrogeologici risalgono a metà degli anni '50, quando fu suggerito che la composizione chimica dei fiumi rispecchiasse la composizione chimica delle precipitazioni (Eriksson, 1955), mentre Cl<sup>-</sup> e il solfato si originano dagli oceani, poiché gli oceani producono l'aerosol di sale marino quando le onde infrangono l'oceano in superficie (Eriksson, 1960). Gli aerosol trasportati con i venti si depositano sulla terra e successivamente le precipitazioni meteoriche lo dilavano riconcentrandolo nel mare. Modelli di diminuzione della deposizione umida di Cl<sup>-</sup>, con l'aumentare della distanza dal mare e in considerazione delle direzioni prevalenti del vento, furono proposti da vari autori (Clarke et al., 2009; Svensson et al., 2012). Il Cl<sup>-</sup> partecipa solo a processi geochimici, e viene trasportato agli oceani attraverso il ciclo litogenetico delle rocce


 <b>Ricerca Sistema Elettrico</b>	<b>Sigla di identificazione</b>	<b>Rev.</b>	<b>Distrib.</b>	<b>Pag.</b>	<b>di</b>
	SICNUC – P000 – 036	0	L	13	62

sedimentarie da cui derivano suolo e sedimenti che rilasciano il cloro radiogenico consentendone il trasporto attraverso l'acqua dolce agli oceani. Per il suo alto fattore di arricchimento nell'acqua di mare, ha concentrazioni dell'ordine di 2.500 volte maggiore nell'acqua dolce (Winterton, 2000). Il Cl<sup>-</sup> inorganico è influenzato, solo in modo trascurabile, dal processo biologico o interazioni con la materia organica. Esistono analisi limitate di Cl<sup>-</sup> in rocce, mentre una significativa mole di dati riguarda l'analisi del Cl<sup>-</sup> nei vetri vulcanici e nelle emissioni gassose, in quanto la sua solubilità nei fusi silicatici e la determinazione dei rapporti di concentrazione del cloro nei gas e nel fuso silicatico fornisce informazioni sul magma. Per tale motivo è considerato un transiente utile e mettere in relazione l'entità del degassamento con possibili meccanismi di innesco delle eruzioni (Allard et al., 2005; Aiuppa et al., 2009; Oppenheimer et al., 2011; Liotta et al., 2017).

La stima del <sup>36</sup>Cl è, quindi, un marker utile ai bilanci dei contributi superficiali alle emissioni gassose, dato che i substrati rocciosi felsici, come il granito, contengono basse quantità di Cl<sup>-</sup>, e le quantità più elevate sono associate ai substrati rocciosi mafici e a origine profonda del degassamento (Melkerud et al., 1992). Inoltre, la presenza di serie evaporitiche ricche di alogenuri nei settori di scollamento delle strutture tettoniche orogeniche superficiali può produrre un forte contributo di alogenuri nelle manifestazioni gassose di origine endogena connessa a pianure impattogeniche attive (es. fossa Catania-Gela, Fossa Bradanica e Pianura Padana). Infine, Cl<sup>-</sup> è presente nelle acque iperacide dei crateri vulcanici, per questo viene inserito nei protocolli di sorveglianza delle acque dei laghi craterici nei vulcani attivi. La natura conservativa del Cl<sup>-</sup> produce nel tempo accumulo ed il suo allontanamento dalla soluzione acquosa (precipitazione di fasi, adsorbimento, degassamento, ecc.) è considerato un transiente vulcanico. Questo utilizzo oggi è in discussione, in quanto è stato osservato che, in condizioni di estrema acidità, il cloro cambia comportamento geochimico e tende a degassare come acido cloridrico (HCl) in forma gassosa.

A prima vista Cl<sup>-</sup> sembra non essere reattivo nell'ambiente e per molto tempo è stato visto come un tracciante economico e adatto per il suolo e per i movimenti delle acque sotterranee (White e Broadley, 2001; Herczeg e Leaney, 2011; Hruška et al., 2012). Studi che utilizzano Cl<sup>-</sup> come tracciante d'acqua sono stati la base per i modelli di trasporto di contaminanti (Kirchner et al., 2000).

Per quanto riguarda l'uomo, Cl<sup>-</sup> è il principale anione nel sangue ed è presente a concentrazioni di circa 100 mmol L<sup>-1</sup> nel plasma e nel fluido interstiziale (Yunos et al., 2010). Cl<sup>-</sup> partecipa all'osmoregolazione delle cellule (White e Broadley, 2001) ed è un elettrolita importante per la regolazione della funzione muscolare e della trasmissione sinaptica nel sistema neurale. Nell'essere umano adulto, l'assunzione dietetica di Cl<sup>-</sup> varia da 6 a 12 g d<sup>-1</sup> (Yunos et al., 2010).

 <b>Ricerca Sistema Elettrico</b>	<b>Sigla di identificazione</b>	<b>Rev.</b>	<b>Distrib.</b>	<b>Pag.</b>	<b>di</b>
	SICNUC – P000 – 036	0	L	14	62

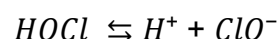
Cl<sup>-</sup> funziona anche come essenziale cofattore negli enzimi coinvolti nella fotosintesi correlata all'ossidazione dell'acqua da parte del fotosistema PSII (Winterton, 2000). Pertanto, Cl<sup>-</sup> è un nutriente critico e un requisito minimo suggerito di Cl<sup>-</sup> per colture è 1 g kg<sup>-1</sup> massa secca (d.m.) (White e Broadley, 2001).

### 2.1.2. Sali e composti del cloro inorganico (Cl<sup>-</sup>)


Il cloro costituisce numerosi Sali noti come cloroderivati, che hanno la peculiare caratteristica di essere in grado di abbattere i batteri e di rimuovere le sostanze azotate ammoniacali, che sono la principale fonte di inquinamento apportata dal bagnante (urea, creatinina, ecc...).

- a) **Ipocloriti.** Sono costituiti da due prodotti, precisamente da ipoclorito di sodio (NaClO) o da ipoclorito di calcio solido (Ca(ClO)<sub>2</sub>) Questi composti immessi nell'acqua si idrolizzano formando acido ipocloroso, che è una delle sostanze chimiche maggiormente usate come igienizzanti per i seguenti motivi:
- capacità di disattivare la maggior parte dei microorganismi patogeni (virus e batteri);
  - costi relativamente bassi;
  - essendo persistente nell'acqua, agisce per tempi prolungati e quindi può essere dosato in modo da garantire la sua azione dove l'eventuale inquinamento microbico ha origine;
  - azione disinfettante molto efficace anche a modeste concentrazioni da 0,5 a 1 mg/l.

Il cloro uccide gli agenti patogeni per la sua capacità di rompere i legami chimici delle loro molecole. A seconda del valore del pH, i Sali di Cl o prodotti cloroderivati disciolti in acqua, per effetto dell'idrolisi, si trasformano in ioni ipoclorito per le seguenti reazioni di equilibrio:



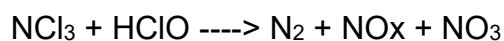
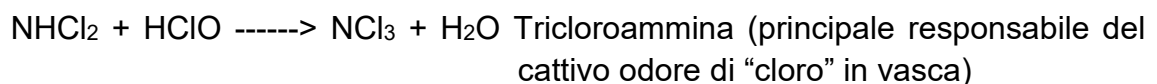
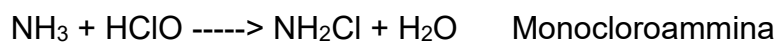
La specie HClO è circa ottanta volte più efficace come disinfettante della specie ClO<sup>-</sup> (White, 1974) e dato che condizioni di pH acido favoriscono la ripartizione in acqua dell'acido ipocloroso rispetto allo ione ipoclorito, queste condizioni vengono perseguite per ottenere la massima azione battericida. Inoltre, i gradi di reattività o concentrazione di cloro attivo dipendono da una serie di reazioni di decadimento con

 <b>Ricerca Sistema Elettrico</b>	<b>Sigla di identificazione</b>	<b>Rev.</b>	<b>Distrib.</b>	<b>Pag.</b>	<b>di</b>
	SICNUC – P000 – 036	0	L	15	62

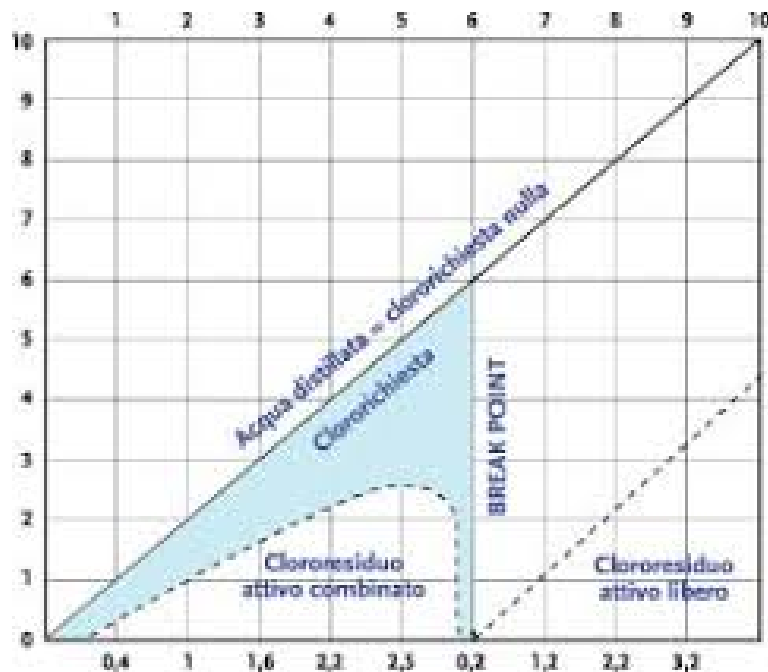
i composti inorganici ed inorganici presenti nelle acque che producono, attraverso reazioni di ossidoriduzione, specie chimiche meno attive e i trattamenti possono modificare la loro efficacia e i tempi di reazione in base alle condizioni ambientali (Clark e Sivaganesan, 2002).

L'ipoclorito di calcio noto come cloruro di calcio ( $\text{Ca}(\text{ClO})_2$ ), è una polvere bianca, igroscopica, utilizzata come polvere decolorante o sbiancante al "cloro". All'aria tende ad alterarsi ed è identificabile per un caratteristico odore di cloro. Il prodotto industriale cloruro di calcio è una miscela di cloruro ed ipoclorito di calcio a contenuto variabile.

- b) **Cloroammine.** Ammine clorate che possono migliorare l'odore ed il sapore dell'acqua potabile agendo anche come disinfettante dell'acqua stessa. Nei processi di potabilizzazione e depurazione delle acque, l'inattivazione dei microrganismi patogeni spesso avviene con l'utilizzo di cloro o di cloro-derivati che sono in grado di reagire direttamente con gli amminoacidi nella disattivazione del DNA batterico e quindi di distruggere i virus (Freese e Nozaic, 2004). Il valore di pH non interferisce sull'efficacia delle cloroammine. La serie di reazioni che illustrano come i composti ammoniacali vengano rimossi dall'acqua attraverso una serie di reazioni chiamate di "break point" che producono cloroammine sono di seguito descritte:



Aggiunte all'acqua formano composti tra cloro e azoto ammoniacale, da cui il nome cloroammine. Hanno attività biocida sensibilmente inferiore a quella del "cloro libero" e sono responsabili dello sgradevole odore di cloro. L'aggiunta progressiva di cloro produce la distruzione di tutte le molecole organiche che è nota come "break point" (Fig. 2).




**Figura 2.** Il grafico descrive la relazione fra la dose di cloro conferita nell'acqua e la quantità specifica di cloro utile ad abbattere la carica batterica attraverso la formazione di cloroammine "cloro residuo attivo", che ha luogo finché tutti i contaminanti organici vengono abbattuti (Yeh et al., 2008).

La concentrazione di cloro utilizzata per sanificare gli ambienti e i corpi idrici (es. piscine) è regolato dal diagramma di figura 2 ed è proporzionale al grado di inquinamento organico, per cui si parla di trattamento dell'acqua con cloro adeguato. L'ossidazione, che inizialmente provoca i clorammiti, superato il "punto di rottura" o "break-point", non agisce più ed il cloro libero rimane disponibile o/a "guardia" contro eventuali contaminanti, stabilizzandosi in un tasso che oscilla tra 0,6 e 1,00 ppm, garantendo la massima igienicità. Inoltre si fa presente che le reazioni al "break-point" sono più lente all'aumentare del pH, però col vantaggio di non formare la tricloramina.

Riassunto in base al cloro dosato si identificano 4 zone:

- i) il cloro conferito viene consumato dai composti organici presenti senza che si abbia produzione di cloro residuo, per cui non produce impatti sulla carica batterica inferiore a 0,1 mg/l;
- ii) il cloro reagisce con le sostanze presenti nell'acqua formando cloro-composti instabili (clorammine) che presentano potere ossidante e stabili (cloro-fenoli);
- iii) con cloro compreso tra 0,5 e 0,7 mg/l, dove le clorammine e composti cloridrici si formano vengono distrutti fino al break-point;

- iv) zona in cui non si ha produzione di cloro attivo libero (cloro-dose > 0,7 mg/l). Per cloro attivo libero si intende la concentrazione di cloro che possiede un alto potere ossidante elevato in grado di distruggere gli esseri viventi.
- c) **Diossido di cloro** usato come candeggiante è un efficace disinfettante anche a basse concentrazioni grazie alla sua elevata solubilità relativa nell'acqua, soprattutto in quella fredda. Non si idrolizza quando entra nell'acqua, ma rimane un gas dissolto in soluzione e risulta essere circa 10 volte più solubile in acqua rispetto al cloro. Una delle applicazioni principali del diossido di cloro è il trattamento dell'acqua potabile. È usato anche in altri settori industriali, come per esempio produzione e trattamento di derrate alimentari e ossidazione degli scarichi industriali. Agisce sulle cellule batteriche inibendone parecchi processi cellulari; in particolare reagisce direttamente con gli amminoacidi e l'RNA nelle cellule. Per la preossidazione e la riduzione delle sostanze organiche sono necessari da 0,5 a 2 mg/l di diossido di cloro ed un tempo di contatto compreso fra i 15 ed i 30 minuti; la qualità dell'acqua determina il tempo di contatto necessario. Per la post disinfezione, si applicano invece concentrazioni fra 0,2 e 0,4 mg/l. La concentrazione residua dei sottoprodotti è molto bassa e non sussistono rischi per la salute umana.
- d) **Alometani e clorofluorocarburi** influenzano la chimica atmosferica e quindi il clima terrestre. L'esposizione attraverso la dieta, l'esposizione ambientale o gli incidenti, può causare morte e malattie, compresa l'interruzione del sistema endocrino (Hileman, 1994), riproduttivo e immunitario (Colborn et al., 1993) per la fauna selvatica e gli esseri umani. Tuttavia, mentre le emissioni antropiche dirette nell'atmosfera e nella biosfera sono spesso facili da valutare quando sono legate a grandi attività industriali, l'attribuzione di emissioni ad attività umane (es. combustione di biomasse), fonti diffuse (es. scarichi atmosferici, deflusso) e / o produzione naturale (es. suolo, alghe, funghi e altri microrganismi) e la loro quantificazione sono generalmente difficili perché l'inquinamento da fonte puntuale o non puntuale continua a livello globale e sono spesso presenti più fonti.
- e) **Tricloruro ferrico** ( $\text{FeCl}_3$ ) e **tricloruro di alluminio** ( $\text{AlCl}_3$ ) utilizzati per l'abbattimento dei fosfati contenuti nei liquami di scarichi civili e industriali. I fosfati sono infatti estremamente pericolosi in quanto sostanze capaci di stimolare la crescita di microrganismi e alghe e spesso causano una proliferazione incontrollata di mucillagini. Sono ottimi agenti flocculanti in grado di far precipitare i fosfati dalle acque che li contengono portandoli a galleggiare sulla superficie della stessa da cui possono essere separati per semplice filtrazione. I cloruri, a loro volta, sono poi facilmente separabili dal resto delle acque reflue.

 <b>Ricerca Sistema Elettrico</b>	<b>Sigla di identificazione</b>	<b>Rev.</b>	<b>Distrib.</b>	<b>Pag.</b>	<b>di</b>
	SICNUC – P000 – 036	0	L	18	62

Essendo entrati a far parte dei cicli naturali, le misure per ridurre la presenza di questi inquinanti richiede la comprensione delle fonti e dei processi di trasformazione dei composti organoalogeni nell'ambiente. E su tale base, osservando gli impatti di questi contaminanti sugli habitat naturali e sulle specie presenti compreso l'uomo, è necessario analizzare il ciclo del cloro.

### 2.1.3. Cloro organico

Quasi 5.000 composti organici clorurati prodotti naturalmente sono stati identificati e chimicamente caratterizzati. La loro produzione è stata associata a funghi, licheni, piante, organismi marini di tutti i tipi, insetti e animali superiori compresi gli umani (Öberg, 2002; Gribble 1999; 2003; 2010). Alcuni di questi hanno funzioni fisiologiche ben note, tra cui diversi importanti antibiotici (es. vancomicina). Altri hanno importanti effetti sull'ambiente, come ad esempio i composti organoclorurati volatili (VOCl) che migliorano la distruzione dell'ozono atmosferico (Winterton, 2000). Tuttavia, le funzioni ecologiche della maggior parte di Cl<sub>org</sub> in natura, e le ragioni della sua produzione, sono in gran parte sconosciute e per questo di grande interesse scientifico. Sebbene i composti organici alogenati naturali siano noti dalla fine del XIX secolo (Gribble, 2003), solo recentemente il dibattito ambientale ha preso in considerazione il ruolo fondamentale del ciclo organico del suolo a causa di una opinione dominante che classificava i composti organici clorurati (organoclorurati) nell'ambiente come principale sorgente di inquinamento di origine antropica pericolosi per la loro tossicità. Il Cl<sub>org</sub> è stato inserito nella lista della "sporca dozzina", che mette a bando i venti inquinanti altamente tossici o inquinanti organici persistenti vietati a livello internazionale (Godduhn e Duffy, 2003). Solo recentemente è risultato evidente che esiste anche una grande produzione naturale di Cl<sub>org</sub>, il cui ruolo è fondamentale per i cicli biogeochimici del suolo. Negli ultimi decenni c'è stato un rapido sviluppo verso una migliore comprensione qualitativa del ciclo del cloro sia in ambiente terrestre che marino. Nonostante i due cicli devono essere trattati separatamente per le loro forti differenze nelle aree di transizione, occorre procedere con analisi integrate che tengono conto dei due contributi e delle continue interazioni fra ambiente terrestre e marino.

I modelli bio-geochimici del cloro in ambiente terrestre devono contemplare entrambi i cicli di Cl<sup>-</sup> e Cl<sub>org</sub> (Enell & Wennberg, 1991; Grimvall et al., 1991; Laniewski et al., 1995). L'analisi del ciclo del Cl<sub>org</sub> deve tener conto della distribuzione delle aree boschive rispetto alle terre aperte a causa dal ruolo della vegetazione nello stoccaggio di questo elemento. Un censimento della ricorrenza di Cl<sub>org</sub> ha riconosciuto più di 3.700 composti organoalogeni (Gribble, 2010), contenenti principalmente cloro e bromo, da semplici alogenuri metilici gassosi a strutture molto più grandi e talvolta molto complesse, che sono naturalmente prodotte da organismi

viventi o formate durante l'abiotico naturale di processi come vulcani, incendi boschivi e altri processi geotermici (Gribble, 1999; 2010).

Altri serbatoi che influiscono sui flussi di  $Cl_{org}$  nell'ambiente terrestre sono le biomasse, i rifiuti organici naturali (sottobosco, paludi, ecc...) ed antropici e gli strati di terreno superficiale (spesso caratterizzati dal contenuto più elevato di materia organica / umica rispetto agli strati sottostanti), agli strati di terreno minerale e all'acqua del suolo. Tuttavia notevoli sono le lacune conoscitive del ciclo biogeochimico e la loro regolamentazione.

I modelli biogeochimici del ciclo del cloro negli ambienti oceanici sono più complessi rispetto a quelli terrestri essendo questo ambiente la più importante riserva per diversità e concentrazione di composti organoalogenati prodotti da micro e macro organismi marini a cui si aggiungono i contributi delle emissioni di gas endogeni (fumarole sottomarine legate all'attività vulcanica e i vulcani di fango).

Si può inoltre affermare che, in natura, il metabolismo del cloro negli organismi viventi rappresenta una "normale" via metabolica alla pari di quelle di altri micro e macroelementi e nutrienti e che la natura ha "scelto" il cloro alla stessa maniera di altri elementi come ossigeno, idrogeno, carbonio, azoto, fosforo, zolfo e altri da utilizzare come "mattoni" per costruire le proprie biomolecole.

Misure dei singoli alogeni nella materia organica nelle precipitazioni hanno rivelato che la maggior parte degli alogeni legati organicamente sono Alogeni Organici Assorbibili (AOX) (Laniewski et al., 1999). La caratterizzazione del cloro presente nella pioggia e nella neve ha dimostrato che la maggior parte del  $Cl_{org}$  si rileva come composto relativamente polare da non volatile a semi-volatile, in particolare sono stati rilevati acidi cloroacetici (~ 6% di  $Cl_{org}$  nelle precipitazioni) (Laniewski et al., 1995; Laniewski et al., 1999; Von Sydow et al., 1999; Svensson et al., 2007a), mentre di solito sono molto bassi i Composti Organoclorurati Volatili (COV) le cui concentrazioni spesso sono di pochi ppt ( $ng\ L^{-1}$ ) (Schleyer, 1996; Svensson et al., 2007b).

I composti organoalogeni (OHC) sono sostanze chimiche naturali e sintetiche, contenenti uno o più alogeni combinati con carbonio e altri elementi, differiscono ampiamente nella reattività chimica, a seconda dell'alogeno e della classe a cui appartengono. Gli OHC più semplici includono clorometano ( $CH_3Cl$ ), bromometano ( $CH_3Br$ ), diclorometano ( $CH_2Cl_2$ ), cloroformio ( $CHCl_3$ ) e tetracloruro di carbonio ( $CCl_4$ ). Gli organoalogeni sono indicati come inquinanti organici persistenti (POP) e bioaccumulabili, con effetti tossici sulla riproduzione, lo sviluppo e la funzione immunologica degli animali. Molti di questi composti oggi sono vietati per la loro tossicità e, grazie alla firma della Convenzione di Stoccolma sui POP nel 2001, entrata in vigore nel 2004 (UNEP, 2001), sono stati messi a bando i seguenti idrocarburi clorurati: diclorodifenil-tricloroetano (DDT), esaclorobenzene (HCB),

clordano, eptaclor, toxafene, aldrin, dieldrin, endrin, mirex, bifenili policlorurati (PCB) e dibenzo-p-diossine e furani clorurati (PCDD/F).

## 2.2. Gli isotopi del cloro

Sono 12 gli isotopi del cloro, con numeri di massa che variano da 32 a 43, di cui due sono isotopi stabili presenti con rapporto di abbondanza:  $^{35}\text{Cl}$  (75,77%) e  $^{37}\text{Cl}$  (24,23%) (Coplen et al., 2002; Coplen, 2002). Gli altri isotopi, ad eccezione del  $^{36}\text{Cl}$ , sono presenti in ultratraccia essendo la loro emivita inferiore ad un'ora.

La composizione isotopica del cloro è elencata nella seguente tabella:

Nuclide	Isotopo padre	Isotopo figlio	Abbondanza	Massa	Spin	Emivita	Decadimento
$^{28}\text{Cl}$		$^{27}\text{S}$		28,02,851 mila			$\mu$
$^{29}\text{Cl}$		$^{28}\text{S}$		29,01,411 mila		< 20 ns	P
$^{30}\text{Cl}$		$^{29}\text{S}$		30,00,477 mila (21)		< 30 ns	P
$^{31}\text{Cl}$	Ar (p, n)	$^{31}\text{S}$	Ultratraccia	31,9857	1	298 ms	$\beta^+$
		$^{30}\text{P}$					p (0,7%)
$^{32}\text{Cl}$	$^{32}\text{S}$ (p, n)	$^{32}\text{S}$	Ultratraccia	31,9857	1	298 ms	$\beta^+$ (99,92%)
		$^{28}\text{Si}$					$\beta^+$ , $\alpha$ (0,054%)
		$^{31}\text{P}$					$\beta^+$ , p (.026%)
$^{33}\text{Cl}$		$^{33}\text{S}$	Ultratraccia	32,9775	3/2	2,51 s	$\beta^+$
$^{34}\text{Cl}$		$^{34}\text{S}$	Ultratraccia	33,9738	0	1,53 s	$\beta^+$
$^{35}\text{Cl}$			75,77	34,9689	3/2	Stabile	—
$^{36}\text{Cl}$		$^{36}\text{Ar}$	Traccia	35,9683	2	301000 anni	$\beta^-$ (98,1%)
		$^{36}\text{S}$					$\epsilon$ (1,9%)
$^{37}\text{Cl}$			24,23	36,9659	3/2	Stabile	—
$^{38}\text{Cl}$		$^{38}\text{Ar}$	Ultratraccia	37,9680	2	37,2 min	$\beta^-$
$^{39}\text{Cl}$		$^{39}\text{Ar}$	Ultratraccia	38,9680	3/2	55,6 min	$\beta^-$
$^{40}\text{Cl}$		$^{40}\text{Ar}$	Ultratraccia	39,9704	2	1,38 min	$\beta^-$
$^{41}\text{Cl}$		$^{41}\text{Ar}$	Ultratraccia	40,9707	n.m.	34s	$\beta^-$

<sup>42</sup> Cl		<sup>42</sup> Ar	Ultratraccia	41,9732	n.m.	6,8 s	β <sup>-</sup>
<sup>43</sup> Cl		<sup>43</sup> Ar	Ultratraccia	42,9742	n.m.	3,3 s	β <sup>-</sup> (> 99,9%)
		<sup>42</sup> Ar	Ultratraccia				
<sup>44</sup> Cl		<sup>44</sup> Ar		43,97,828 mila		0.56s	β <sup>-</sup> (92%)
		<sup>43</sup> Ar					
<sup>45</sup> Cl		<sup>45</sup> Ar		44,98,029 mila		400 ms	β <sup>-</sup> (76%)
		<sup>44</sup> Ar					
<sup>46</sup> Cl		<sup>45</sup> Ar		45,98,421 mila		232 ms	β <sup>-</sup> , n (60%)
		<sup>46</sup> Ar					

ε = cattura elettronica (EC)

### 2.3. Frazionamento degli isotopi stabili del cloro

Gli isotopi di un elemento partecipano alle stesse reazioni chimiche, ma reagiscono a velocità leggermente diverse a causa della loro differenza di massa. Nei sistemi naturali questa differenza nelle velocità di reazione tra gli isotopi è trascurabile per isotopi pesanti (non apprezzabile con gli attuali sistemi di misura dei rapporti isotopici), mentre per isotopi con numero di massa inferiore a 40 può essere rilevata e viene indicata come frazionamento isotopico.

Questo frazionamento può differire ampiamente tra reazioni diverse, pertanto i confronti di rapporti isotopici stabili, prima e dopo le reazioni, possono essere molto utile per identificare ruoli e contributi di diversi processi nei cicli elementari. Questo approccio è ampiamente utilizzato per elementi leggeri, in cui la differenza di massa relativa tra gli isotopi sulla massa totale è elevata (come H, C e N). La differenza di massa tra gli isotopi stabili del cloro è bassa, ma nei sistemi naturali le variazioni del rapporto isotopico dei due isotopi stabili è apprezzabile (Holmstrand et al., 2010).

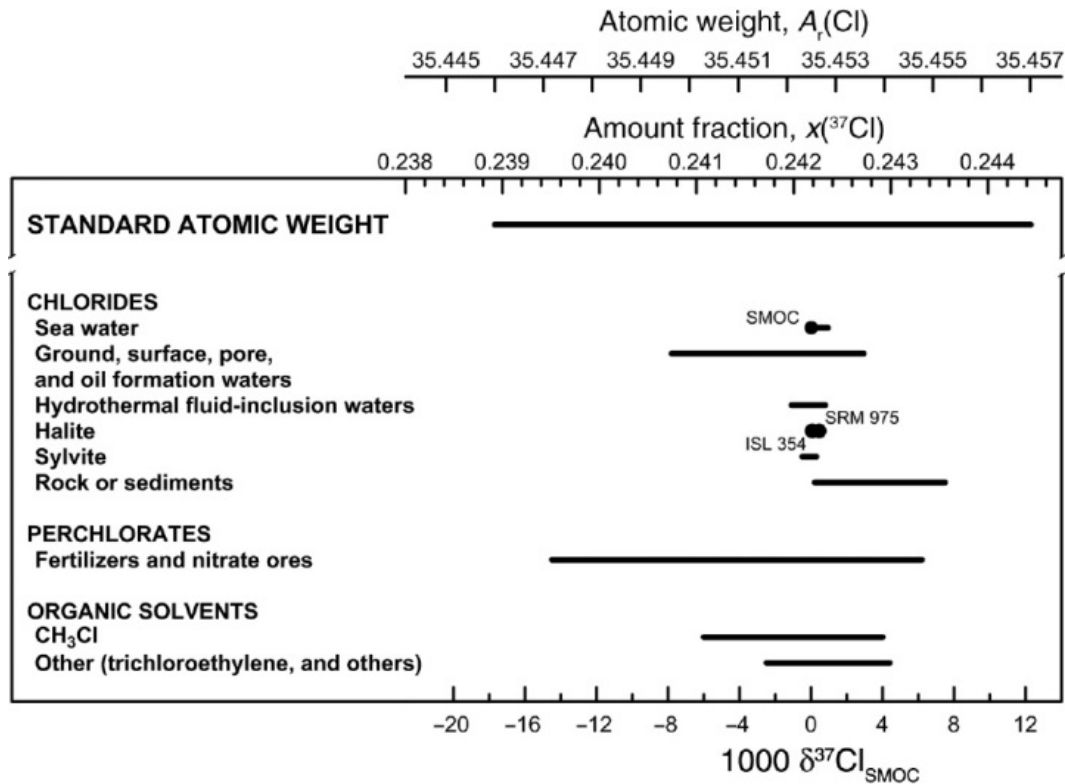
Convenzionalmente questa differenza è espressa come percentuale del <sup>37</sup>Cl sul cloro totale (Fig. 3):

$$\delta^{37}\text{Cl} (\text{‰}) = (\text{R}_{\text{sample}} / \text{R}_{\text{reference}}^{-1}) \cdot 1000$$

dove R è il rapporto di abbondanza di <sup>37</sup>Cl/<sup>35</sup>Cl nel campione e nel materiale di riferimento.

Lo Standard Mean Ocean Chloride – SMOC è caratterizzato da un rapporto <sup>37</sup>Cl:<sup>35</sup>Cl = 0,324

Grazie ai moderni spettrometri, la misura delle variazioni di questo rapporto è promettente per descrivere le condizioni ambientali di fonti naturali e antropogeniche di alcuni composti clorati.



**Figura 3.** *Variazione della composizione isotopica e del peso atomico dei materiali contenenti cloro. SMOC è lo Standard Mean Ocean Chloride definite da Coplen e Shrestha (2016). I materiali isotopici di riferimento sono designati da cerchi neri pieni. La scala  $\delta^{37}\text{Cl}$  e la scala quantità-frazione  $^{37}\text{Cl}$  sono state confrontate da Coplen e Shrestha (2016), utilizzando i dati di Shields et al. (1962) e Xiao et al. (2002). L'incertezza estesa nelle scale del peso atomico e della quantità-frazione di  $^{37}\text{Cl}$  con la scala  $\delta^{37}\text{Cl}$  è equivalente a 2,5 ‰.*

## 2.4. Isotopi radiogenici

Nell'Universo, particelle e nuclei provenienti principalmente da fonti astrofisiche al di fuori del sistema solare, come le supernove, sono chiamate raggi cosmici galattici primari e sono composti principalmente da protoni (H), particelle alfa (He), neutroni e altri nuclei più pesanti. Ai raggi cosmici galattici si aggiungono le particelle energetiche solari ed insieme possono raggiungere la terra. I raggi cosmici solari hanno energie inferiori (fino a circa  $10^{10}\text{eV}$  per particella) rispetto ai raggi cosmici galattici, che hanno energie che variano da circa  $10^{10}$  a  $10^{18}$  eV (Patrignani et al.,

2016). Queste particelle, quando incontrano la Terra, penetrano nell'atmosfera interagendo con gli elementi che incontrano. Le particelle neutre raggiungono la Terra senza deviazioni, mentre le particelle cariche vengono deviate dal campo magnetico terrestre. Solo una parte di queste particelle riescono a superare lo scudo dell'ambiente elettromagnetico dinamico nell'eliosfera, la cui efficacia varia con l'attività solare e il campo geomagnetico, e possono quindi raggiungere la stratosfera e la troposfera. In questi due ambienti i raggi cosmici e le particelle energetiche solari interagiscono con i nuclei atmosferici che, in base al flusso, gli isotopi degli elementi costituenti vengono in parte trasformati per spallazione e in alcuni casi per attivazione nucleare in nuclidi radioattivi di nuovi elementi. Le suddette reazioni producono molte nuove particelle leptoniche e adroniche secondarie e radiazioni elettromagnetiche che attraversano l'atmosfera trasformandosi.

Le particelle di raggi cosmici galattici con energie  $> 100$  MeV attraversano ed interagiscono con l'atmosfera terrestre (Cerling e Craig, 1994), all'interno della stratosfera e della troposfera, dove producono una cascata di particelle secondarie, nuclidi cosmogenici e muoni. I nuclidi cosmogenici terrestri vengono creati per reazioni di spallazione (Gosse e Phillips, 2001). Il flusso di nucleoni (principalmente protoni e particelle alfa) è modulato dalla variazione nel tempo dell'intensità del campo magnetico terrestre per cui, durante periodi di forza magnetica più debole, il flusso è più elevato, inoltre i tassi di produzione variano in base a latitudine, longitudine ed elevazione. Esiste, infatti, un'energia critica al di sotto della quale le particelle di raggi cosmici non possono penetrare nell'atmosfera terrestre, per cui si ha un massimo di produzione a latitudini polari ( $> 65^\circ$  di latitudine) e un minimo di produzione all'equatore (Lal, 1988; Masarik and Beer, 1999).

Da queste reazioni, tre diverse tipologie di nuclidi radiogenici vengono prodotti:


a) leggeri con  $Z < 10$ ;

b) con  $10 < Z < 20$ ;

c)  $Z > 20$ . Quest'ultimo caso genera  $^{36}\text{Cl}$  da  $^{37}\text{Cl}$ . Gli elementi con  $Z > 20$  sono in genere ospitati nella struttura cristallina dei minerali presenti sulla superficie terrestre e subiscono reazioni nucleari dai muoni che inducono, per spallazione, reazioni nucleari trasformando gli elementi presenti in radionuclidi radioattivi (es.  $^{36}\text{Cl}$ ) o stabili. Queste reazioni di spallazione sono indotte da neutroni ad alta energia con un intervallo di energia che va da un minimo di 30 MeV a 1 GeV.

I nuclidi radiogenici possono essere rimossi dalle interazioni acqua roccia per azione degli agenti biodeteriogeni in base alla resistenza al degrado dei minerali e rocce e alla mobilità degli elementi.

Per tutti gli elementi radiogenici, accertata l'assenza della loro rimozione per interazione acqua roccia, viene calcolato il tasso di produzione che è dipendente dalla profondità della produzione di nuclidi cosmogenici. È noto che la produzione da

 <b>Ricerca Sistema Elettrico</b>	<b>Sigla di identificazione</b>	<b>Rev.</b>	<b>Distrib.</b>	<b>Pag.</b>	<b>di</b>
	SICNUC – P000 – 036	0	L	24	62

nucleoni domina a basse profondità, mentre i muoni veloci e fermi sono il principale agente di produzione a profondità maggiori (Braucher et al., 2003). Se il tasso di produzione di un nuclide cosmogenico è noto e la sua concentrazione può essere misurata, allora può essere determinato il tasso di erosione di una superficie in costante erosione (Lal, 1991). Allo stato stazionario, la produzione di nuclidi cosmogenici è uguale alla perdita di nuclidi da denudazione e decadimento radioattivo.

I nuclidi cosmogenici, tra cui  $^{36}\text{Cl}$ , hanno notevoli potenzialità per il monitoraggio ambientale, ad esempio vengono utilizzati per identificare l'esposizione e la formazione di morene, terrazzi fluviali, terrazzi marini con età compresa tra 104 e 105 anni in modo da stimare i tassi di movimento tettonico verticale e/ o per studiare i processi di denudazione in aree carsiche.

## 2.5. Isotopo radioattivo $^{36}\text{Cl}$


Il  $^{36}\text{Cl}$  rappresenta circa il  $7 \times 10^{-15}$  % del cloro totale. È il prodotto della rapida spallazione dei neutroni su  $^{40}\text{Ar}$  e/o  $^{40}\text{Ca}$ , dell'assorbimento di neutroni epitermici e termici da parte di  $^{35}\text{Cl}$  e della cattura di muoni lenti negativi su  $^{40}\text{Ca}$  (White e Broadley, 2001; Akcar et al., 2009). Per questo motivo il  $^{36}\text{Cl}$  ha livelli rilevabili in minerali come calcite e feldspato di calcio esposti sulla superficie terrestre. Indipendentemente dalla reazione che lo ha generato, è caratterizzato da un'emivita lunga, pari a circa 301.000 anni.

$$^{36}\text{Cl } t_{1/2} = (3.01 \pm 0.04) \times 10^5 \text{ yr}$$

Una così lunga emivita rende questo isotopo utile per la datazione geologica di reperti di età compresa tra i 60.000 anni ed un milione di anni.

Gli isotopi cosmogenici sono prodotti dalle seguenti interazioni:

- I) Radionuclidi a vita brevissima, come  $^{24}\text{Na}$  ( $T_{1/2} = 15.02$  h),  $^{28}\text{Mg}$  (210 h),  $^{31}\text{Si}$  (2.62 h) e  $^{38}\text{S}$  (2.82 h), i radioisotopi del cloro  $^{34}\text{Cl}$  ( $T_{1/2} = 31.99$  min),  $^{38}\text{Cl}$  (37.29 min) e  $^{39}\text{Cl}$  (56.2 min) prodotti dall'interazione di muoni negativi,  $\mu^-$  della componente mesonica di radiazione cosmica con argon atmosferico, Ar ( $Z = 18$ ), nascono in uno stato molto eccitato e perdono la loro energia per emissione di raggi gamma, e sono usati come traccianti di processi di miscelazione e precipitazione atmosferica a breve termine (Papastefanou, 2006);
- II) Radionuclidi di breve durata, come  $^7\text{Be}$  ( $T_{1/2} = 53.3$  d),  $^{22}\text{Na}$  (2.6 y),  $^{32}\text{P}$  (14.3 d),  $^{33}\text{P}$  (25.3 d) e  $^{35}\text{S}$  (87.4 d);
- III) Radionuclidi a vita lunga, come  $^3\text{H}$  ( $T_{1/2} = 12.5$  y),  $^{10}\text{Be}$  ( $1.6 \times 10^6$  anni),  $^{14}\text{C}$  (5730 anni),  $^{26}\text{Al}$  ( $7.3 \times 10^5$  anni),  $^{32}\text{Si}$  (153 anni),  $^{39}\text{Ar}$  (269 anni) e  $^{81}\text{Kr}$  (2.1 x

 <b>Ricerca Sistema Elettrico</b>	<b>Sigla di identificazione</b>	<b>Rev.</b>	<b>Distrib.</b>	<b>Pag.</b>	<b>di</b>
	SICNUC – P000 – 036	0	L	25	62

$10^5$  y), che si verificano anche nell'atmosfera. Solo la caratterizzazione di questi radionuclidi è interessante per le applicazioni in ambito ambientale e di radio esposizione.

IV) Grandi quantità di  $^{36}\text{Cl}$  si sono inoltre formate per irraggiamento delle acque marine durante le esplosioni nucleari condotte in atmosfera negli anni tra il 1952 ed il 1958.

Fra questi il  $^{36}\text{Cl}$  decade con la massima energia di 709,6 keV emettendo una particella beta (98,1%) o mediante cattura elettronica (1,9%) con conseguenti prodotti finali  $^{36}\text{Ar}$  e  $^{36}\text{S}$  rispettivamente (Rodríguez et al., 2006; Peterson et al., 2007).

$^{36}\text{Cl}$  viene prodotto nei seguenti ambienti:

1) Nell'atmosfera terrestre si hanno le seguenti reazioni con i raggi cosmici:


i) prevalentemente spallazione dei raggi cosmici con  $^{40}\text{Ar}$  a seguito della reazione  $^{40}\text{Ar}(\text{N}, \text{X}') \rightarrow ^{36}\text{Cl}$ ;

ii) in misura minore attivazione neutronica di  $^{36}\text{Ar}$  e  $^{35}\text{Cl}$ ;

iii) in maniera subordinata reazioni con particelle energetiche solari emesse da eventi sporadici di protoni solari (Alanko-Huotari et al., 2006; Usoskin & Kovaltsov, 2006).

Queste particelle hanno una rigidità magnetica inferiore e quindi accedono prevalentemente alle regioni polari ( $\text{N}65^\circ$ ). Alle alte latitudini ( $\text{N}60^\circ$ ), il tasso di produzione  $^{36}\text{Cl}$  è circa cinque volte maggiore che all'equatore a causa dall'effetto schermante del campo magnetico terrestre che devia le particelle di raggi cosmici incidenti in funzione della loro energia, carica elettrica e angolo di incidenza. Masarik e Beer (1999) hanno stimato che la produzione di  $^{36}\text{Cl}$  avviene per il 54% nella stratosfera e il restante 46% nella troposfera. Essendo la sua emivita relativamente lunga, ogni 11 anni il ciclo solare favorisce la miscelazione atmosferica fra stratosfera-troposfera e di conseguenza il trasferimento di  $^{36}\text{Cl}$  nell'atmosfera inferiore da cui viene dalle precipitazioni di pioggia e neve e persino grandine. Infine, cambiamenti del vento solare producono una variazione della concentrazione dei raggi cosmici galattici, dato che un vento solare più forte devia più raggi cosmici galattici dalla terra, diminuendone così la produzione. Per questo motivo il  $^{36}\text{Cl}$  può essere utilizzato come proxy per monitorare l'irradiazione solare (McCracken et al., 2002). Dalla stratosfera, durante gli episodi di miscelazione atmosferica, il  $^{36}\text{Cl}$  si trasferisce nella troposfera dove, essendo fortemente idrofilo, forma la specie anionica ( $\text{Cl}^-$ ) che va in soluzione nelle nubi sotto forma di cloruro. Il  $^{36}\text{Cl}$ , grazie alle precipitazioni, viene rimosso rapidamente dalla troposfera ed il suo tempo di permanenza è stato stimato in circa una settimana (Bentley et al., 1986).

- 2) Nelle rocce della superficie terrestre. La radiazione cosmica secondaria (muoni), quando raggiunge la superficie terrestre per spallazione con il calcio (atomo bersaglio) ospitato all'interno di reticoli minerali, produce  $^{36}\text{Cl}$  (Lal, 1991; Akcar et al., 2009). I nuclidi di  $^{36}\text{Cl}$  diminuiscono esponenzialmente con la profondità. La concentrazione del  $^{36}\text{Cl}$  è correlata alla percentuale di calcio ospitato nelle rocce e negli scheletri di organismi e con la profondità del campione nel sottosuolo. Essendo questo elemento particolarmente abbondante nei calcari, negli apparati scheletrici di organismi terrestri e nei silicati di calcio, la sua presenza viene rilevata prevalentemente in tali rocce. I tassi di produzione di  $^{36}\text{Cl}$  sono stati misurati su rocce carbonatiche (cattura negativa di muoni in calcite) esposte naturalmente alle radiazioni cosmiche, le cui storie di esposizione possono essere dedotte in modo affidabile sulla base di prove geologiche e fisiche (Duk-Rodkin et al., 1996; Stone et al., 1998). A livello del mare i raggi cosmici sono, infatti, costituiti da una componente morbida (fotoni, elettroni e positroni), una componente nucleonica (neutroni e protoni) e una componente dura (muoni). Le reazioni da nucleoni ad alta energia producono nuclidi cosmogenici, di cui Gosse e Phillips (2001) distinguono due tipologie: i) nuclidi spallogenici dovuti alle reazioni di spallazione (secondarie) di cattura di neutroni termici ed epitermici (meccanismo dominante con cui i nuclidi cosmogenici vengono prodotti nelle rocce sulla superficie terrestre); ii) muogenici dovuti a reazioni indotte da muoni. Queste ultime reazioni sono di due tipologie: cattura negativa del muone da parte del nucleo bersaglio e reazioni nucleari di muoni veloci. Negli ultimi anni, i radionuclidi prodotti dai muoni stanno acquisendo sempre maggiore importanza come traccianti nei processi geologici e geomorfologici, in quanto penetrando nella terra consentono di indagare sequenze stratigrafiche e quindi utili a stimare i tassi di erosione o ablazione.
- 3) Contesti antropici di attività nucleare quali: i) centrali nucleari dove  $^{36}\text{Cl}$  antropogenico viene prodotto per cattura neutronica da  $^{35}\text{Cl}$  presente nella grafite, nell'acqua di raffreddamento e nei materiali da costruzione come acciaio e cemento (Fréchou & Degros, 2005; Hou et al., 2007). Inoltre,  $^{36}\text{Cl}$  può essere prodotto in quantità considerevoli tramite reazioni di spallazione di altri componenti in calcestruzzo, come potassio e calcio, principalmente nei reattori veloci dove sono presenti particelle ad alta energia come i neutroni veloci (Aze et al., 2007). In questo contesto si hanno due problematiche e precisamente la valutazione dell'esposizione all'interazione con radiazioni emesse che può essere valutata con l'analisi del  $^{36}\text{Cl}$  nei materiali da costruzione contenenti calcio prossimi alla centrale e l'altra problematica riguarda la gestione di rifiuti radioattivi. La presenza di  $^{36}\text{Cl}$  nei rifiuti radioattivi e nei materiali provenienti dallo smantellamento degli impianti nucleari pone, quindi, il problema di isolare questi materiali in quanto i processi di interazione acqua – rifiuti possono causare la dispersione di cloro radioattivo nell'ambiente; ii) test sulle armi nucleari tra il 1952 e il 1958 (Peterson


 <b>Ricerca Sistema Elettrico</b>	<b>Sigla di identificazione</b>	<b>Rev.</b>	<b>Distrib.</b>	<b>Pag.</b>	<b>di</b>
	SICNUC – P000 – 036	0	L	27	62

et al., 2007), che hanno prodotto un picco di  $^{36}\text{Cl}$  che ha superato la produzione naturale di circa tre ordini di grandezza (Synal et al., 1990).

La lunga emivita del  $^{36}\text{Cl}$  in combinazione con un'elevata mobilità nella geosfera e il potenziale di assorbimento biologico sostanziale crea la necessità di valutazioni del rischio a lungo termine correlate alla manipolazione e allo stoccaggio di rifiuti radioattivi (Limer et al., 2009). La dose radiologica è calcolata dal rapporto tra  $^{36}\text{Cl}$  e cloro stabile nell'ambiente superficiale, essa varia tra le diverse aree geografiche. Il rapporto naturale è di  $10 < ^{36}\text{Cl}/\text{Cl} < 15$  (Campbell et al., 2003). La dose differisce per diversi ordini di grandezza tra le zone costiere e interne a causa della differenza in concentrazione di cloro stabile.

Il  $^{36}\text{Cl}$  è coinvolto nel ciclo biogeochimico complesso che coinvolge il suolo (Öberg, 2002, Svensson et al., 2012). Il suolo è un importante serbatoio per gli input di cloro, in particolare a causa dei processi naturali di clorazione della materia organica del suolo (SOM), che si verificano principalmente negli strati superficiali durante la degradazione della lettiera delle piante e mediati in larga misura dall'attività microbica (Öberg, 2002; Bastviken et al., 2009; Leri e Myneni, 2010). Il tempo medio di permanenza di cloro nei suoli forestali calcolato per  $\text{Cl}^-$  e  $\text{Cl}_{\text{org}}$  insieme era 5 volte più lungo rispetto al  $\text{Cl}^-$  da solo (Redon et al., 2011) e non è stata verificata la capacità di stoccaggio del  $^{36}\text{Cl}$  nella biomassa. È ormai chiaro che un ciclo organico coesiste con il ciclo inorganico del cloro, che comporta la formazione, la degradazione, la percolazione e la volatilizzazione simultanee del cloro organico (Öberg et al., 2005). Dato che l'equilibrio tra questi diversi processi dipende da varie variabili ambientali che non sono ancora chiaramente comprese, l'applicazione del  $^{36}\text{Cl}$  come tracciante potrebbe aiutare a definire il processo biogeochimico di accumulo. Sembra che una combinazione di fattori quali il contenuto di materia organica, tipo di vegetazione, temperatura, condizioni redox,  $\text{Cl}^-$  concentrazione / deposizione, pH, variazioni stagionali e disponibilità di nutrienti possano influenzare la velocità di trasformazione nel suolo (Redon et al., 2011; Öberg e Bastviken, 2012). Ad esempio, a scala locale, è stato dimostrato che le conifere aumentano l'abbondanza e i tempi di residenza di  $\text{Cl}^-$  e  $\text{Cl}_{\text{org}}$  nel suolo della foresta, molto probabilmente in relazione al tipo di lettiera e al ricambio microbico (Montelius et al., 2015) e dato che la massima produttività di  $^{36}\text{Cl}$  è nei primi strati di suolo in aree caratterizzate da suolo ricco in carbonati si potrebbe applicare questo tracciante per comprendere le interazioni cloro – sostanza vegetale.

Data la grande variazione spaziale osservata nei livelli di  $\text{Cl}^-$  e  $\text{Cl}_{\text{org}}$  negli ambienti terrestri e la mancanza di budget di cloro affidabili per varie condizioni ambientali (Clarke et al., 2009), un approccio di modellazione può fornire utili informazioni di base per razionalizzare i principali termini del ciclo del cloro, inclusi gli effetti della trasformazione chimica (Van den Hoof e Thiry, 2012). Questo approccio di modellazione può anche essere utile per chiarire più precisamente l'origine e la persistenza di  $^{36}\text{Cl}$  negli ecosistemi terrestri, in modo da definire l'impatto antropico

 <b>Ricerca Sistema Elettrico</b>	<b>Sigla di identificazione</b>	<b>Rev.</b>	<b>Distrib.</b>	<b>Pag.</b>	<b>di</b>
	SICNUC – P000 – 036	0	L	28	62

prodotto dall'uso indiscriminato di cloro per la sanificazione di ambienti e linee produttive. Questo problema è attuale, data la forte richiesta di sostanze clorate prodotta dalla pandemia Covid 19.


### 3. Cloro nelle varie matrici ambientali

Attualmente il rapporto  $^{36}\text{Cl}/\text{Cl}$  totale nei diversi ambienti terrestri sono poco noti e una valutazione richiede la conoscenza del ciclo geochimico del cloro nelle varie matrici ambientali, in modo da valutare quanto di alterazioni ed anomalie di concentrazioni di  $^{36}\text{Cl}$  nei sedimenti, fiumi, laghi e paludi è legato all'impatto antropico.

Alcuni autori, analizzando l'immagazzinamento e la trasformazione di  $^{36}\text{Cl}$  nella biosfera e nella troposfera derivato dal picco bellico, hanno osservato anomalie che possono essere spiegate con la riemissione di  $^{36}\text{Cl}$  sotto forma di  $\text{CH}^3\text{Cl}$  (Blinov et al., 2000) come anomalie in acquiferi e in acque superficiali nel rapporto tra  $^{36}\text{Cl}/\text{Cl}$  rispetto alla concentrazione attesa per produzione cosmogenica (squilibri temporali), che, invece, sono da attribuire al lento rilascio di  $^{36}\text{Cl}$  apportato da eventi bellici degli anni 50-60 (Bulathsinghala e Shaw, 2014). Anche se squilibri temporali nel rapporto  $^{36}\text{Cl}/\text{Cl}$  possono essere dovuti a bioaccumulo di cloro organico e sua mineralizzazione nel suolo, in risposta ai cambiamenti nell'uso del suolo e nella gestione agricola.

#### 3.1. Emissioni di cloro antropogeniche nella troposfera

La combustione del carbone e l'incenerimento dei rifiuti sono una delle principali fonti di emissioni di HCl e  $\text{Cl}_2$  (Fu et al., 2018; Liu et al., 2018). HCl può essere ossidato dai radicali OH e generare radicali Cl (Singh e Kasting, 1988; Graedel e Keene, 1996). Il  $\text{Cl}_2$  è fotosensibile agli UV e per fotolisi può rilasciare i radicali Cl direttamente durante il giorno (Finlayson-Pitts, 2003). Inoltre, le particelle di gas a contatto con le molecole di vapore acqueo tendono a formare particolato di Cl<sup>-</sup> che può reagire con gli ossidi di azoto sulle superfici degli aerosol (Hong et al., 2020). La reazione tra NOx e particolato Cl<sup>-</sup> impatta sulla concentrazione di ozono, in quanto lo stato di ossidazione degli ossidi di azoto incide sulla concentrazione di ozono in atmosfera. La reazione varia in base allo stato di ossidazione dell'ossido di azoto che può essere fotolizzato rilasciando radicali Cl durante il giorno (Abe et al., 2009). Studi precedenti hanno incorporato questa reazione eterogenea in modelli di trasporto chimico e hanno riconosciuto che potrebbe migliorare la capacità di ossidazione

 <b>Ricerca Sistema Elettrico</b>	<b>Sigla di identificazione</b>	<b>Rev.</b>	<b>Distrib.</b>	<b>Pag.</b>	<b>di</b>
	SICNUC – P000 – 036	0	L	29	62

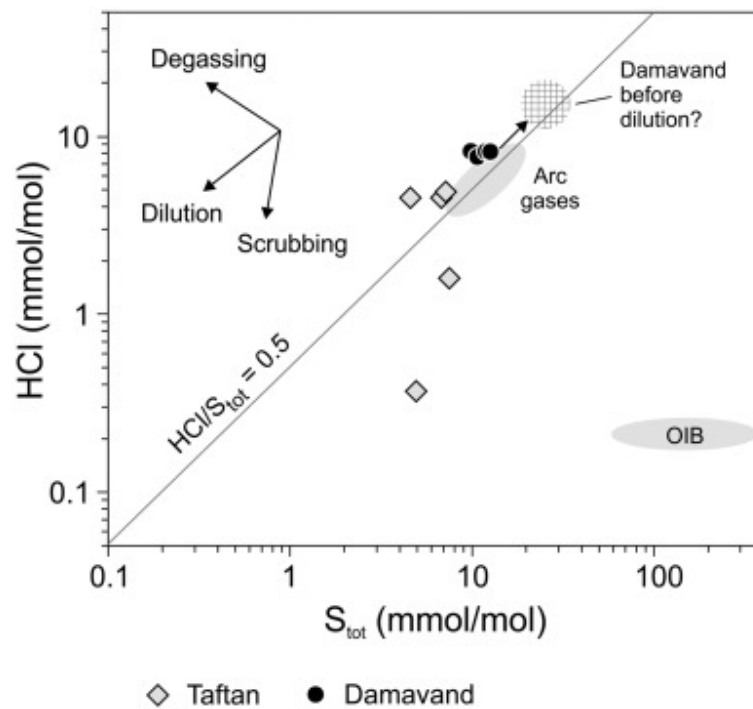
atmosferica e aumentare i livelli di ozono superficiale (Sarwar et al., 2014; Hong et al., 2020). NO<sub>2</sub> e NO<sub>3</sub> possono anche essere assorbiti su superfici di aerosol e reagire con il particolato Cl, ma le ricerche su di essi sono state relativamente limitate (Hong et al., 2020). Le reazioni di NO<sub>2</sub> e particolato Cl<sup>-</sup> possono produrre cloruro di nitrosile (ClNO), mentre le reazioni di NO<sub>3</sub> con il particolato Cl<sup>-</sup> possono rilasciare direttamente i radicali Cl (Hong et al., 2020). Studi precedenti hanno dimostrato che queste due reazioni eterogenee potrebbero essere importanti fonti di radicali Cl (Finlayson-Pitts, 2003) e la fotolisi di Cl<sub>2</sub> è il principale contributore ai radicali Cl durante il giorno, seguita dalla fotolisi di ClNO<sub>2</sub> e ClNO.

L'atomo di cloro è quindi un radicale altamente reattivo che svolge un ruolo significativo nella chimica ossidativa della troposfera e con comportamento simile al radicale idrossile (OH). Il radicale Cl può anche degradare i composti organici volatili (COV) contribuendo alla formazione di ozono superficiale (O<sub>3</sub>).

Le misure degli isotopi cosmogenici nei campioni terrestri hanno inoltre rivelato che la loro concentrazione dipende dalla composizione del campione, dall'altitudine, dalla latitudine geomagnetica e dalla geometria di esposizione e dal tempo dato che il decadimento ne riduce la presenza (Lal, 1991; Masarik et al., 2007).

### ***3.2. Cloro nei sistemi magmatici***

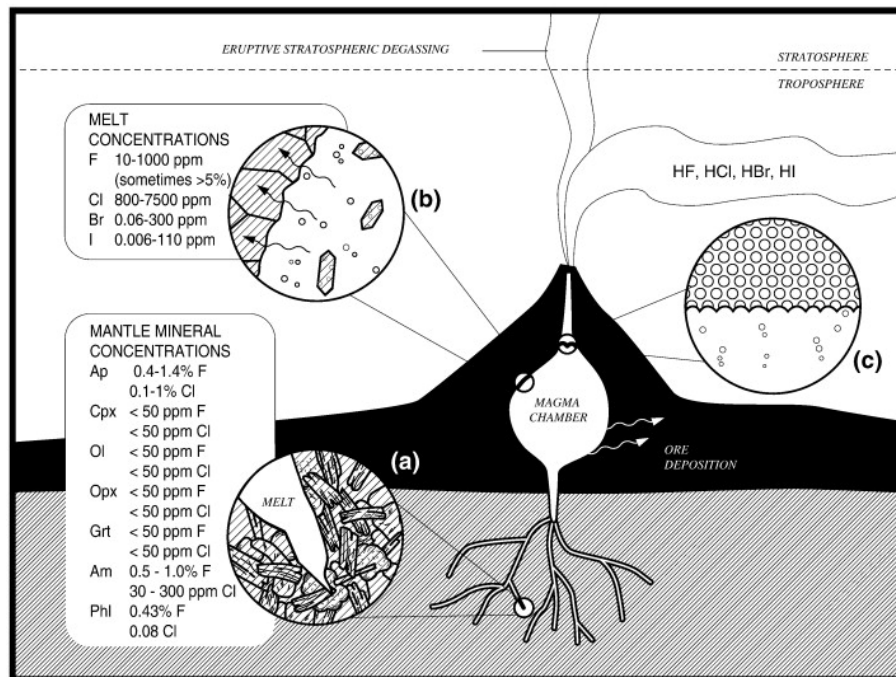
Le aree vulcaniche sono quasi sempre caratterizzate da aree di degassamento che includono non solo i condotti principali ma anche un complesso sistema di fumarole. In base alle variazioni della temperatura delle manifestazioni idrotermali si hanno variazioni della composizione e gli alogeni sono importanti traccianti geochimici. In particolare, sublimati o fasi solide precipitano in corrispondenza delle bocche o condotti di emissione, chiamati “fumarole di degassamento” (Fig. 4).



**Figura 4.** HCl vs  $S_{tot}$  in fumarole dei vulcani Taftan e Damavand (Zelensky et al., 2020).

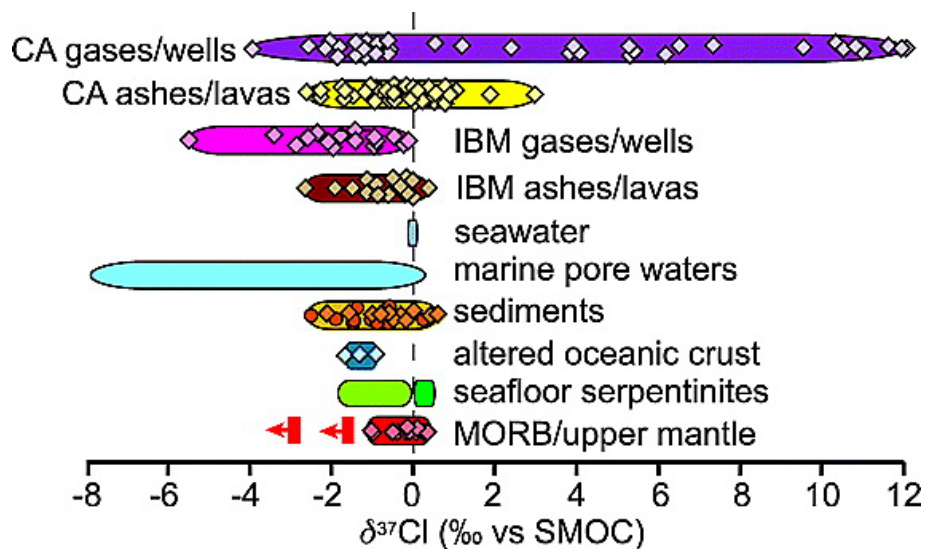
I processi di gassamento sono parziali in base al grado di saturazione della fase vapore e della sua composizione. In termini di rapporto  $H_2O/CO_2$  si ha una significativa variazione delle concentrazioni degli alogeni, presenti sia in soluzione nel fuso come componenti minori e/o come elementi ospitati nella fase vapore. Sono considerati minori i componenti chimici presenti in percentuali comprese fra 1 e 0,1%, mentre sono componenti in traccia quelli presenti con percentuali inferiori a 0,1%. Fluoro e cloro, determinati come elementi in soluzione nel magma, raramente superano 5.000 ppm (0,5%), mentre bromo e iodio sono presenti come elementi in traccia dato che raramente superano 250 ppm (0,025%) (Schauble et al., 2003).

Aiuppa et al. (2009) hanno schematizzato il modello concettuale di distribuzione degli alogeni nei sistemi magmatici nell'area di fusione parziale, in seguito al processo di cristallizzazione magmatica, nella interazione tra i gas vulcanici le rocce incassanti e come rilascio in atmosfera (Fig. 5).



**Figura 5.** Alogeni nel sistema magmatico (Aiuppa et al., 2009)

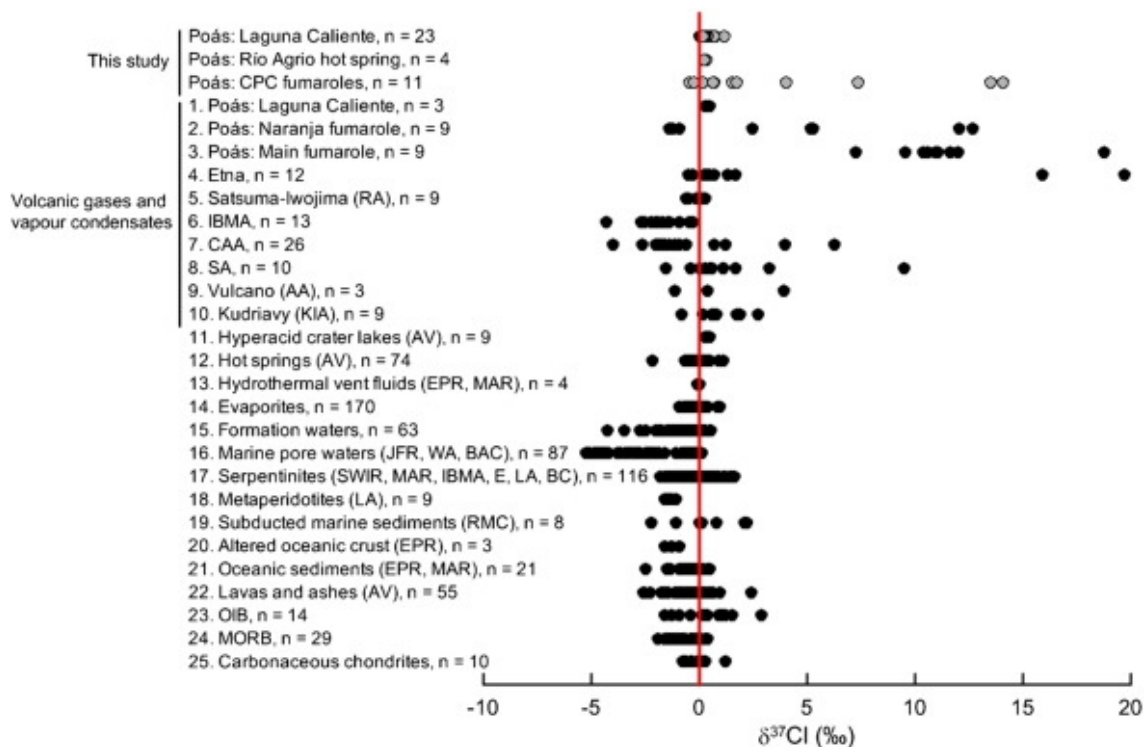
L'analisi di alogeni nei condensati e nelle fumarole di vulcani attivi ha messo in luce variabilità nei rapporti Br/Cl, attribuibile ad un'eterogeneità della sorgente del mantello e alla variazione dei rapporti fra fluidi magmatici e acque meteoriche nelle fasi pre e sin-eruttive. Dato che alogeni durante la differenziazione e il degassamento del magma hanno comportamento solitamente conservativo (Balcone-Boissard et al., 2010), viene mantenuta la sua impronta primaria e, nel caso di campioni interessati da interazione di fluidi acquosi a diversa impronta geochimica con analisi isotopiche si può procedere nella stima sia del grado di contaminazione sia della tipologia di sorgente. In queste analisi un ruolo importante è svolto dal confronto del rapporto isotopico del cloro con quello degli isotopi stabili di O, D e C nei nodulli di mantello. Similmente a quanto ottenuto per gli isotopi radiogenici il mantello di ogni ambiente geodinamico ha una sua impronta caratteristica che viene ereditata dal magma da esso generato. Un esempio è il recente studio condotto sulle carote ODP dell'America Centrale e su quelle prelevate al largo della catena Izu - Bonin - Mariana (Fig. 6 - Barnes et al., 2009; 2010).



**Figura 6.** Valori  $\delta^{37}\text{Cl}$  in alcuni potenziali serbatoi di fluidi e ceneri vulcaniche in una zona di subduzione.

Figura 7 mostra valori di  $\delta^{37}\text{Cl}$  relativi a ceneri vulcaniche / lava e gas (Giggenbach, 1992); pozzi geotermici (Barnes et al., 2009, 2010); pozzi idrotermali gas (Sharp et al. 2009); fluidi dei pori (Ransom et al., 1995; Hesse et al., 2000; Spivack et al., 2002; Godon et al., 2004a; Bonifacie et al., 2007b); crosta oceanica alterata (Bonifacie et al., 2007a); serpentiniti (Barnes and Sharp, 2006; Bonifacie et al., 2008a); sedimenti (Arcuri e Brimhall, 2003; Barnes et al., 2008).

I valori di  $\delta^{37}\text{Cl}$  del mantello vanno da vicino a 0 ‰ (Sharp et al., 2007) a  $\leq -1,6$  ‰ (Bonifacie et al., 2008b) a  $\leq -3,0$  ‰ (Layne et al., 2009).




**Figura 7.** Dati relativi al rapporto isotopico di  $\delta^{37}\text{Cl}$  da materiali solidi e fluidi da vari contesti geologici. MORB = basalti della dorsale medio-oceanica, OIB = basalti delle isole oceaniche, AV = archi vulcanici, EPR = East Pacific Rise, MAR = Mid-Atlantic Ridge, RMC = Raspas Metamorphic Complex, LA = Ligurian Alps, SWIR = Southwest Indian Ridge, IBMA = Izu-Bonin Mariana Arc, E = Isola d'Elba, BC = Beltic Cordillera, JFR = Juan de Fuga Ridge, WA = West Atlantic, BAC = Barbados Accretionary Complex, KIA = Arco delle Isole Curili, AA = Arco delle Eolie, SA = Arco della Sonda, CAA = Arco dell'America Centrale, RA = Arco di Ryukyu. Si fa presente che la barra di errore per  $\delta^{37}\text{Cl}$  non supera la dimensione dei simboli, per cui non è riportata.

Soprattutto il cloro, essendo un elemento mobile affine alla fase fluida, acquisisce rapporti isotopici stabili caratteristici della tipologia di serbatoi terrestri e può essere utilizzato per tracciare fluidi derivati dal mantello terrestre e di quelli introdotti da sistemi crostali e/o superficiali.

L'analisi degli alogeni nel mantello e nei magmi da essi derivati deve quindi essere effettuata in relazione all'ambiente geodinamico:

- a) **Ambiente di soprasubduzione.** Il cloro potrebbe servire da tracciante di diverse sorgenti di cloro che contaminano il cuneo del mantello. Sulla base di calcoli teorici (Schauble et al., 2003) e lavori sperimentali (Liebscher et al., 2006), è stato descritto il grado di frazionamento degli isotopi di cloro tra silicati e NaCl a varie temperature, che simulano i vari stadi del processo di


 <b>Ricerca Sistema Elettrico</b>	Sigla di identificazione	Rev.	Distrib.	Pag.	di
	SICNUC – P000 – 036	0	L	34	62

subduzione. A  $T > 300^{\circ}\text{C}$  si osserva un frazionamento limitato, ciò implica che il cloro non dovrebbe essere frazionato durante la disidratazione della placca in subduzione (John et al., 2011). Il cloro degli archi varia da  $-2,6$  a  $+ 3,0$  ‰ (Barnes et al., 2009, Manzini et al. 2017), ciò indica che il cloro potrebbe essere derivato da crosta oceanica alterata, serpentiniti o sedimenti, a seconda della profondità di estrazione del fluido, che porta a un cambiamento nella concentrazione di cloro attraverso un arco (Barnes et al., 2010). Clay et al. (2017) hanno misurato le abbondanze di Cl e Br nelle condriti ottenendo valori molto inferiori (da 6 a 9 volte) alle stime pubblicate in precedenti lavori (McDonough, 2003), ciò è probabilmente dovuto alla loro natura idrofila che, durante i processi di subduzione, può far sì che le acque fossili intrappolate nei sedimenti vengano reimmesse nel mantello realizzando un'azione di ricarica (Clay et al., 2017). Inoltre, i rapporti Br / Cl misurati nelle condriti ( $\text{Br} / \text{Cl} = 0,3 - 4,7 \times 10^{-3}$ ; Clay et al., 2017) rientrano nell'intervallo di quelli misurati nei basalti della dorsale oceanica centrale ( $\text{Br} / \text{Cl} = 0,9 - 10 \times 10^{-3}$ ) e quelli stimati per la BSE ( $\text{Br} / \text{Cl} = 2,9 - 4 \times 10^{-3}$ ; McDonough, 2003), ciò implica che il meccanismo di consegna di Cl e Br sulla terra e il loro degassamento in superficie si è verificato con un frazionamento elementare trascurabile (Clay et al., 2017).

- b) **Alogeni in basalti MORB** (dorsale medio oceanica). La determinazione del contenuto volatile nei basalti di dorsale oceanica sono ben esaminate (Soule et al., 2012).
- c) **Alogeni in basalti di isola oceanica**. Numerosi studi sono stati condotti in magmi di contesti di isola oceanica, quali le Isole Haway e le Isole Canarie, focalizzando l'attenzione alle lave che testimoniano la provenienza da diversi domini del mantello astenosferico e litosferico (Lundstrom et al., 2003). Gli elementi in traccia incompatibili e le concentrazioni delle fasi volatili in soluzione nei magmi sono influenzati dalle differenze nel grado di fusione parziale dei magmi primitivi.

### ***3.3. Lisciviazione del cloro da sedimenti marini in ambiente continentale***

Le variazioni del livello del mare indotte dai cicli regressivi glaciali e trasgressivi interglaciali producono emersione e sommersione delle aree di transizione terra/acqua. Nella fase trasgressiva si assiste alla deposizione di sedimenti marini che intrappolano acque salate fossili e successivamente, quando si ha emersione per fase regressiva, i sedimenti marini esposti alla interazione con agenti meteorici vengono dilavati dai Sali che migrano e si riconcentrano nelle acque dei bacini marini. La liberazione di cloro da tali depositi marini fornisce un significativo contributo di  $\text{Cl}^-$  a suoli, acqua e organismi. Dagli ultimi 50 anni, eventi di

 <b>Ricerca Sistema Elettrico</b>	<b>Sigla di identificazione</b>	<b>Rev.</b>	<b>Distrib.</b>	<b>Pag.</b>	<b>di</b>
	SICNUC – P000 – 036	0	L	35	62

riscaldamento globale stanno accelerando la fase trasgressiva, per cui il cloro tende ad essere intrappolato nei sedimenti meno permeabili con le acque fossili.


### 3.3.1. Cloro nei sedimenti marini

La letteratura scientifica nell'analisi del  $Cl_{org}$  nei sedimenti si è concentrata sulla contaminazione da attività industriali, nonostante negli ultimi anni emerge il suo ruolo nel ciclo biogeochimico. La maggior parte delle analisi degli alogeni organici adsorbibili nei sedimenti sono state finalizzate a comprendere le relazioni fra questi inquinanti organici e l'adsorbimento nelle superfici attive del suolo e nella descrizione dei plume di inquinamento e le interazioni acque – sedimenti, al fine di formulare modelli di diffusione nei pori dei sedimenti. Negli ultimi anni l'uso dei rapporti isotopici degli elementi stabili accoppiati all'analisi del cloro radiogenico si stanno rilevando utili strumenti per discriminare gli alogeni organici naturali da quelli antropogenici (Müller, 2003). La genesi antropica di queste sostanze dipende dai sistemi di disinfezione dell'acqua: in tutto il mondo per proteggere la salute umana dai patogeni che causano malattie trasmesse dall'acqua, come il colera e il tifo, sono stati utilizzati disinfettanti che possono reagire ulteriormente con altri componenti presenti nelle acque naturali (es. materia organica naturale, alogenuroioni) e formano involontariamente sottoprodotti di disinfezione.

### 3.3.2. Cloro nel suolo

Il cloro totale generalmente varia da 20 a  $> 1.000 \text{ mg Cl kg}^{-1} \text{ d.m.}$  in terreni non salini. Le concentrazioni di cloro negli strati superficiali del suolo sono nella maggior parte dei casi superiori ai livelli di  $Cl^-$ . Il cloro nella frazione di massa secca nei suoli superficiali (0,01 – 0,5 %) è grande come per il fosforo (0,03 – 0,2 %) e sono solo leggermente inferiori all'azoto (1 – 5 %) e allo zolfo (0,1 – 1,5 %) (Öberg, 2002). Lo stoccaggio di cloro è generalmente maggiore nello strato di terreno minerale a causa del suo spessore maggiore rispetto allo strato di superficie organico, in aggiunta le concentrazioni di cloro sono in genere 2 - 5 volte più alte nello strato organico del suolo superficiale (Redon et al., 2011). Studi di letteratura, indicano valori di cloro più alti nei suoli con più materia organica e superiore all'80% nei terreni minerali. Sulla base di queste informazioni, le concentrazioni di cloro possono essere collegate al contenuto di sostanza organica del suolo (Gustavsson et al., 2012).

È interessante notare che Redon et al. (2011) hanno scoperto che il rapporto Cl:C nel  $Cl_{org}$  aumenta con la profondità del suolo, spaziando da 0,08 a 2,7 mg di  $Cl_{org} \text{ g}^{-1} \text{ C}$  nello strato di humus e da 0,6 a 61 mg di  $Cl_{org} \text{ g}^{-1} \text{ C}$  nel suolo minerale (0 - 40 cm). Johansson et al. (2001) riportano anche rapporti Cl:C crescenti con la profondità del

 <b>Ricerca Sistema Elettrico</b>	<b>Sigla di identificazione</b>	<b>Rev.</b>	<b>Distrib.</b>	<b>Pag.</b>	<b>di</b>
	SICNUC – P000 – 036	0	L	36	62

suolo. Quindi, alcune delle molecole organiche clorate possono essere resistenti alla degradazione e conservate selettivamente rispetto alla sostanza organica media del suolo.

### **3.3.3. Cloro nell'acqua**


Contrariamente ai suoli, le concentrazioni di  $\text{Cl}^-$  generalmente superano le concentrazioni di cloro in acqua (Eriksson, 1960; Asplund e Grimvall, 1991; Enell e Wennberg 1991; McCulloch 2003). Ciò significa che la deposizione atmosferica di cloro è nell'ordine di 1000 volte inferiore alla deposizione di  $\text{Cl}^-$  e quindi spesso considerato trascurabile da una prospettiva di massa. Mentre le acque sotterranee hanno le più alte concentrazioni di  $\text{Cl}^-$  in confronto con l'acqua piovana e le acque superficiali, le concentrazioni di cloro possono essere più elevate nelle acque superficiali.

### **3.3.4. Utilizzo di Sali per sbrinamento delle strade**

Dall'inizio dello sbrinamento delle strade a metà del XX secolo, gli studi hanno dimostrato un aumento del  $\text{Cl}^-$  nelle acque superficiali e sotterranee in prossimità di strade (Tröjbom et al., 2008). Gli effetti del sale su strada possono essere chimici, ad es. indurre lo scambio di ioni che influisce acidificazione e lisciviazione di metalli e nutrienti (Löfgren, 2001; Bäckström et al., 2004) o biologico ad es. effetti su cozze e reti alimentari per laghetti (Todd e Kaltenecker, 2012; Van Meter et al., 2011).

### **3.3.5. Efflusso gassoso da sorgenti naturali in sistemi terrestri**

Gli organoclorurati volatili (COV) sono prodotti in un'ampia varietà di ecosistemi come zone umide, saline, foreste tropicali, praterie, latifoglie, taiga, tundra e risaie (Khalil et al., 1998; Varner et al., 1999; Laturus et al., 2000; Redeker et al., 2000; Dimmer et al., 2001; Hoekstra et al., 2001; Haselmann et al., 2002; Rhew et al., 2002, 2008; Wang et al., 2007; Albers et al., 2011), e in diverse regioni climatiche comprese le aree boreali, temperate e tropicali (Yokouchi et al., 2002; Rhew et al., 2008; Albers et al. 2011). Nonostante le crescenti conoscenze nel settore, i dati sui tassi di emissione sono sparsi e incoerenti. Le stime di bilancio e dei trasporti su varie scale sono altamente incerte, in parte perché le basse concentrazioni rendono difficili il campionamento e le analisi (Pickering et al., 2013). Studi sugli ecosistemi terrestri hanno considerato principalmente sette diversi COV: clorometano ( $\text{CH}_3\text{Cl}$ ), cloroformio ( $\text{CHCl}_3$ ), tetraclorometano ( $\text{CCl}_4$ ), cloroetilene ( $\text{C}_2\text{H}_3\text{Cl}$ ), diclorometano

 <b>Ricerca Sistema Elettrico</b>	<b>Sigla di identificazione</b>	<b>Rev.</b>	<b>Distrib.</b>	<b>Pag.</b>	<b>di</b>
	SICNUC – P000 – 036	0	L	37	62

(CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>), cloroformio metilico (CH<sub>3</sub>CCl<sub>3</sub>) e tricloroetano (C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>Cl<sub>3</sub>) (Hoekstra et al., 2001; Haselmann et al., 2002; Wang et al., 2007; Mead et al., 2008; Rhew et al., 2008). Inoltre, altri composti alogenati come bromometano, iodometano, triclorofluorometano (freon-11) e diclorodifluorometano (freon-12) sono stati segnalati per essere rilasciati da fonti terrestri (Khalil e Rasmussen, 2000; Rhew et al., 2000; Keppler et al., 2003; Varner et al., 2003).

Le emissioni sono considerate piccole rispetto alla deposizione umida e secca di cloro. Tuttavia, Bastviken et al. (2009) hanno indicato indirettamente un rilascio sostanziale di COV nei suoli corrispondenti a 0,18 g Cl m<sup>-2</sup> anni<sup>-1</sup> o il 44% della deposizione annuale umida. Questo è un numero elevato che necessita di convalida, ma è interessante notare che include tutti i possibili COV in contrasto con altre stime che misurano solo composti VOCl. Precedenti studi hanno mostrato un'emissione media di cloroformio e clorometano corrispondente a 0,13 e 0,04 g Cl m<sup>-2</sup> anni<sup>-1</sup>, rispettivamente, da un terreno forestale di conifere (Dimmer et al., 2001) o < 0,01 g Cl m<sup>-2</sup> yr<sup>-1</sup> per cloroformio proveniente da un terreno forestale di pino silvestre. Anche altri ecosistemi mostrano emissioni di COV, ad esempio le saline costiere stanno rilasciando clorometano indicando flussi di 0,2 – 1,2 g m<sup>-2</sup> anni<sup>-1</sup> (Rhew et al., 2000). Dato questo, la formazione di VOCl non rappresenterebbe solo una parte sostanziale dell'emissione nell'atmosfera ma anche una parte significativa del ciclo del cloro. Inoltre, tali flussi elevati potrebbero spiegare alcuni degli osservati squilibri di cloro trovati nei bacini idrografici in Europa e Nord America (Svensson et al., 2012).


### **3.4. Serbatoi terrestri di cloro**

#### **3.4.1. Biomassa**

Il contenuto di cloro di biomassa vegetale varia tra le specie vegetali. Per la crescita delle piante, un generale fabbisogno di 1 mg g<sup>-1</sup> d.m. di Cl<sup>-</sup> è stato suggerito, ma sono stati osservati sintomi di carenza a 0,1 – 5,7 mg g<sup>-1</sup> d.m., mentre livelli tossici tra 4 – 50 mg g<sup>-1</sup> d.m. sono stati segnalati. Ciò significa che le estrapolazioni tra specie e luoghi sono altamente incerte.

Il contenuto di cloro vegetale è stato stimato tra 0,01 e 0,1 mg g<sup>-1</sup> d.m. (Öberg et al., 2005), ma questo è basato su misurazioni sparse di foglie di faggio, aghi di abete rosso, muschio di stagno e campioni sfusi di erba e la variabilità tra specie e parti di piante sono attualmente sconosciute.

In un altro studio ha riguardato alberi di pini in una foresta in Belgio, dove sulla base di misure di diverse parti delle piante sono state stimate rispettivamente a 4,7 e 5,5 kg di Cl ha<sup>-1</sup> per legno più foglie e radici (Van den Hoof e Thiry, 2012). Questo studio ha anche scoperto che le foglie fresche avevano la più alta concentrazione di cloro

 <b>Ricerca Sistema Elettrico</b>	<b>Sigla di identificazione</b>	<b>Rev.</b>	<b>Distrib.</b>	<b>Pag.</b>	<b>di</b>
	SICNUC – P000 – 036	0	L	38	62

(0,59 mg g<sup>-1</sup> d.m.) corrispondente al 35% del cloro negli alberi e che il cloro rappresentava meno del 10% del Cl nelle foglie, mentre nella corteccia costituiva il 20% della biomassa totale di Cl dell'intero albero. È interessante notare che il monitoraggio del Cl totale in vari compartimenti tra cui suolo, sedimenti, acqua e biomassa nell'area di Forsmark indicavano che il pool di biomassa terrestre dominava rispetto agli altri pool e rappresentati nell'ordine del 60% del totale dei bacini di Cl (Tröjbom e Grolander, 2010). Cl è stato sostanzialmente arricchito in biomassa rispetto ad altri elementi comparabili (es. bromo e iodio) e sostanze nutritive (azoto, fosforo, potassio, calcio).


### 3.4.2. Cloro contenuto nel legno

Di solito è molto basso, ma presenta valori elevati in piante erbacee, granella e residui dei frutti. Dalla combustione si libera un gas con acido cloridrico (HCl), Cl<sub>2</sub> e metalli alcalini del cloro (KCl e NaCl). Grazie al successivo raffreddamento del gas una parte del cloro condensa come sale sugli scambiatori di calore o sulle particelle contenute nei fumi che si possono depositare. Il cloro induce problemi di corrosione o emissione di HCl in atmosfera se la sua concentrazione supera 0,1%. L'incremento nella concentrazione di questo elemento può anche risultare da una contaminazione chimica (es. insetticidi, colla, additivi, vernici e coloranti) (Oberberger, 2006). La percentuale di cloro che viene integrata nella cenere derivanti da combustione dipende dalla presenza di silicio nel combustibile: 40 – 80 % per legno o corteccia; 80 – 85 % per paglia o cereali.

## 4. Traslocazione all'interno di sistemi ed esportazione idrologica

I processi di interazione fra matrici ambientali producono trasferimento di elementi che, nel caso di isotopi con massa inferiore a 40, sono caratterizzati da fenomeni di frazionamento. I principali fenomeni di trasferimento sono di seguito descritti:

- produzione di aerosol marino e precipitazioni secche ed umide;
- interazioni acqua/sedimento o acqua /roccia;
- assorbimento radicale;
- lettiera.

 <b>Ricerca Sistema Elettrico</b>	<b>Sigla di identificazione</b>	<b>Rev.</b>	<b>Distrib.</b>	<b>Pag.</b>	<b>di</b>
	SICNUC – P000 – 036	0	L	39	62


Uno studio che integra i dati provenienti da 27 foreste di diversi tipi in Francia mostra che il passaggio è stato molto variabile tra foreste diverse, ma doppio rispetto alla deposizione atmosferica totale di cloro (rispettivamente 41 e 20 kg ha<sup>-1</sup> anno<sup>-1</sup> - Redon et al., 2011). Per fare un confronto, il cloro medio nella caduta dei rifiuti in questi sistemi variava da 0,1 a 2,5 kg ha<sup>-1</sup> anno<sup>-1</sup>, che indica che l'assorbimento di cloro dell'albero può essere molto maggiore della domanda per fornire nuova biomassa. L'eccesso di cloro viene restituito principalmente come Cl<sup>-</sup> in throughfall. Il throughfall sono i tassi di caduta che descrivono l'acqua in eccesso che interagisce con le foglie bagnate e scorrendo nella matrice vegetale raggiunge il suolo. Queste gocce d'acqua hanno un potere erosivo maggiore, perché sono più pesanti delle gocce di pioggia. Inoltre, dove c'è una chioma alta, le gocce in caduta possono raggiungere la velocità terminale, circa 8 metri (26 piedi), massimizzando così il potenziale erosivo della goccia (Stuart e Edwards, 2006). I tassi di caduta sono più alti nelle aree di foresta dove le foglie sono a foglia larga. Questo perché le foglie piatte permettono all'acqua di raccogliersi, facilitando in seguito la caduta. Tassi di throughfall sono inferiori per le foreste di conifere che possono contenere solo le singole gocce d'acqua sui loro aghi.

Questo ciclo, prolunga i tempi di permanenza del cloro nei sistemi. Le ragioni per l'eccessiva captazione di cloro rispetto ai bisogni sono sconosciute, non è ancora chiaro se l'acqua accumulata sulla superficie della foglia piatta con l'evapotraspirazione, essendo il Cl<sup>-</sup> poco volatile, tende ad entrare nella pianta senza frazionare o se sono presenti fenomeni di frazionamento isotopico.

## **4.1. Attività microbica nel suolo e nelle lettiere**

### **4.1.1. Clorazione**

Bastviken et al. (2009) e Öberg et al. (2005) hanno misurato la frazione di Cl<sup>-</sup> che può essere stoccato nella sostanza organica, stimando che il cloro che viene trasformato in Cl<sub>org</sub> al giorno può variare da 1,4 a 90 ng Cl g<sup>-1</sup> d.m. d<sup>-1</sup> o, espresso come, da 0,0002 a 0,003 d<sup>-1</sup>). A livello annuale questi tassi di clorazione del materiale organico nel suolo e stime sul campo sono rare. Öberg et al. (2005) hanno calcolato con il bilancio di massa un tasso di clorazione di circa 2 kg ha<sup>-1</sup> anno<sup>-1</sup>, mentre misure di laboratorio nella stessa area hanno prodotto tassi di clorazione di 2 – 13 kg ha<sup>-1</sup> anno<sup>-1</sup> (corrispondente al 50 – 300% della deposizione bagnata in questo bacino - Bastviken et al., 2007, 2009). I dati disponibili nella letteratura scientifica indicano tassi di clorazione più elevati in base al peso nella lettiera rispetto a strati di terreno più profondi. Ampia clorazione è stata dimostrata sulla


 <b>Ricerca Sistema Elettrico</b>	<b>Sigla di identificazione</b>	<b>Rev.</b>	<b>Distrib.</b>	<b>Pag.</b>	<b>di</b>
	SICNUC – P000 – 036	0	L	40	62

degradazione dei rifiuti (Myneni, 2002) e modelli stagionali sono stati suggeriti (Leri e Myneni, 2010).

#### 4.1.2. Declorurazione

Trasformazione da  $Cl_{org}$  a  $Cl^-$  mediante decomposizione della materia organica o mediante rimozione selettiva di atomi di cloro da molecole organiche. Il processo riguarda la decomposizione della lettiera che è il termine con cui viene rappresentata la biomassa vegetale morta o morente presente sulla superficie del suolo. Durante il processo di decomposizione, il percolato che si produce prende in carico il  $Cl^-$  e lo trasferisce nella matrice acqua epidermica e al suolo. Si osserva, quindi, un processo simultaneo di produzione di percolato che prende in carico il  $Cl^-$  per lisciviazione e la formazione di  $Cl_{org}$  da parte dei batteri che colonizzano la lettiera (Myneni, 2002). Uno studio condotto da Leri e Myneni (2010) sulle foglie senescenti della quercia bianca ha quantificato, mediante spettroscopia a raggi X per assorbimento (XANES),  $335 \text{ mg kg}^{-1}$  di  $Cl^-$  e  $165 \text{ mg kg}^{-1}$  di  $Cl_{org}$ . Ciò ha permesso di scoprire che (1) il contenuto totale di  $Cl_{org}$  nelle foglie è aumentato durante la senescenza e il graduale degrado, (2) alifatico  $Cl_{org}$  presentava livelli stabili nel tempo e sembra contribuito dai processi vegetali e stabile alla degradazione, (3) il  $Cl_{org}$  aromatico solubile in acqua fu prima lisciviato dalle foglie seguito da un successivo accumulo di  $Cl_{org}$  aromatico non solubile durante la senescenza. Questo processo comprende sia la clorazione che la declorurazione che avviene ciclicamente in base alla stagionalità.

Nonostante siano stati ampiamente studiati i processi in relazione all'inquinamento da organoclorurati e al biorisanamento (Van Pée e Unversucht, 2003), non ci sono ancora studi specifici che riguardano misure dei tassi di declorazione per  $Cl_{org}$  da sostanze vegetali in ambienti terrestri. Nonostante ciò, la comunità scientifica ritiene che la declorazione giochi un ruolo importante per i calcoli del bilancio di massa in condizioni stazionarie. Prove indirette recenti hanno suggerito che l'equilibrio tra clorazione e declorazione è importante nel determinare livelli di  $Cl^-$  nei suoli rispetto alla deposizione di  $Cl^-$  (Gustavsson et al., 2012). La migrazione del cloro interno nei suoli attraverso diverse zone di profondità riflette una variazione dell'attività batterica che, riducendosi nelle aree più profonde, sposta l'equilibrio verso processi di declorurazione a scapito dei processi di clorazione o cattura organica del cloro. Infatti elevati tassi di clorazione sono stati osservati nel suolo superficiale e negli strati di rifiuti vegetali (lettiera), mentre con la profondità nel suolo i livelli di  $Cl_{org}$  diminuiscono e al suo posto si osserva un incremento di  $Cl^-$  che domina nella falda epidermica agendo come pompa di estrazione. Il cloro così accumulato, grazie alla successiva interazione di queste acque con le acque di infiltrazione erogate dalle piogge o dall'irrigazione, entra a far parte del ciclo idrologico.

 <b>Ricerca Sistema Elettrico</b>	<b>Sigla di identificazione</b>	<b>Rev.</b>	<b>Distrib.</b>	<b>Pag.</b>	<b>di</b>
	SICNUC – P000 – 036	0	L	41	62


La mineralizzazione del  $Cl_{org}$  ed il suo trasferimento nell'acqua consente la lisciviazione dai suoli superficiali ed il progressivo accumulo nella falda libera (Rodstedth et al., 2003; Öberg e Sandén, 2005; Svensson et al., 2007b).

#### **4.1.3. Budget del cloro nei sistemi naturali con focus sui sistemi agroforestali**

Attualmente il budget del ciclo del cloro in sistemi agroforestali si basa sulla misura della concentrazione in combinazione con informazioni sul ciclo del carbonio e dell'acqua, che può supportare, con un interconfronto, le stime del trasporto e della trasformazione dei Cl. Mentre tutti convergono per quanto riguarda l'ordine delle magnitudo di questo processo, molti serbatoi e flussi potenzialmente importanti rimangono sconosciuti o incerti a causa della mancanza di dati. I budget netti dell'ecosistema di  $Cl^-$ , cioè il confronto tra la deposizione atmosferica e l'esportazione del flusso, sono comuni perché  $Cl^-$  deve le difficoltà di reperire dati nelle variazioni del ciclo dell'acqua in relazione alle stagioni, ma soprattutto all'annualità. In molte aree si osserva alternanza fra annualità con elevata piovosità ed annualità siccitose: i minori afflussi di acqua allungano i tempi di permanenza del cloro nella falda epidermica e quindi i maggiori tempi di ritenzione di cloro influenzano sia i tempi di permanenza del cloro stesso nei bacini che variazioni di disponibilità di cloro nell'ambiente in qui agiscono i batteri e una maggiore disponibilità per gli apparati radicali delle piante che estraggono i loro nutrienti dal suolo. Pochi studi hanno già affrontato questo problema, le stime di uno studio sul ciclo forestale del cloro hanno consentito di verificare le relazioni dei tempi di residenza del cloro e i flussi di  $Cl^-$  e  $Cl_{org}$ : sono stati osservati valori fino a 5 volte più alti di  $Cl_{org}$  in condizioni di lunghi tempi di residenza del cloro nel suolo (Redon et al., 2011).

Un recente riassunto di tali dati rivela che esiste uno squilibrio in molti bacini (Svensson et al., 2012). Questo non è sorprendente, data la nuova conoscenza di diversi processi che possono conservare (assorbimento delle piante, formazione di  $Cl_{org}$ ) o rilasciare  $Cl^-$  (decadimento della biomassa, dechlorazione): squilibri sono stati più evidenti nelle aree con una deposizione umida di  $Cl < 6 \text{ kg ha}^{-1} \text{ anno}^{-1}$ .

Uno studio sull'utilizzo del tracciante  $^{36}Cl$  su scala di campo è stato condotto da Nyberg et al. (1999), che ha iniettato  $^{36}Cl$  in terreni superficiali profondi. Il recupero del  $^{36}Cl$  era maggiore (83%), ma ancora inferiore rispetto a  $^3H_2O$  (98%). Chiaramente, è stato possibile recuperare solo il 47% in 30 giorni di  $Cl$ , mentre il 78% di acqua radioattiva iniettata contemporaneamente ( $^3H_2O$ ) è stata recuperata. I dati disponibili sono stati raccolti principalmente nelle foreste, pascoli, terreni agricoli e torbiere. Purtroppo sono scarsamente studiate le zone umide, i sedimenti argilloso-limosi delle aree palustri e le aree di scarico in ambiente terrestre e marino dei

 <b>Ricerca Sistema Elettrico</b>	<b>Sigla di identificazione</b>	<b>Rev.</b>	<b>Distrib.</b>	<b>Pag.</b>	<b>di</b>
	SICNUC – P000 – 036	0	L	42	62

potenziali contaminanti da  $^{36}\text{Cl}$ . Per quanto ne sappiamo, nessuno studio sul ciclo del Cl si è focalizzato sui tassi di assorbimento del  $\text{Cl}_{\text{org}}$  da parte di organismi e trasferimento della rete alimentare. Un paio di studi di laboratorio hanno affrontato in modo specifico i bilanci di  $\text{Cl}^-$  irrigando il suolo con acqua addizionata da traccianti a base di cloro. Queste concentrazioni ben note hanno consentito di monitorare il flusso e fornire bilanci (Rodstedth et al., 2003; Bastviken et al., 2006). Entrambi questi studi hanno rilevato notevoli squilibri che indicano sostanziale trasformazione del cloro nel suolo, ma i modelli non erano chiari (a volte una perdita netta e a volte un accumulo netto) e non può essere facilmente spiegato, per questo motivo l'utilizzo del  $^{36}\text{Cl}$  può consentire di migliorare i modelli di interazione suolo – acqua - pianta e fornire bilanci di bioaccumulo al fine di valutare l'impatto della dispersione di sostanze clorurate nell'idro e biosfera.

## 5. Processi di trasformazione del cloro

Risultati recenti mostrano che la maggior parte della clorazione del suolo è guidata da enzimi e quindi da organismi, ma sembra anche essersi verificata una clorazione abiotica a ritmi significativi (Bastviken et al., 2009). Altri studi indicano che oltre alla ritenzione di  $\text{Cl}^-$  bioticamente dominante c'è supporto per ulteriori processi abiotici legati al ciclo del ferro nei suoli (Keppler et al., 2000; Fahimi et al., 2003). Però, poiché il ciclo redox del ferro è di solito una conseguenza dell'attività microbica, l'abiotico proposto può essere indirettamente collegato a processi biologici. È anche chiaro che la capacità di clorazione è diffusa tra vari gruppi di organismi tra cui batteri, funghi, alghe, insetti, muschi e piante vascolari (Clutterbuck et al., 1940; Hunter et al., 1987; De Jong and Field, 1997; Öberg, 2002).


La clorazione della materia organica può avvenire sia all'interno che all'esterno delle cellule. La clorazione intracellulare sembra strettamente regolata da processi enzimatici. Enzimi noti per mediare la clorazione comprendono gruppi di enzimi chiamati alogenasi e peridrolasi dipendenti da  $\text{FADH}_2$  (cofattore necessario per la funzione enzimatica). Il processo di base per la clorazione extracellulare sembra essere una formazione di cloro reattivo (es. acido ipocloroso -  $\text{HOCl}$ ), dalle reazioni tra perossido di idrogeno e  $\text{Cl}^-$ . Il cloro ha una bassa reattività, è un forte ossidante e reagisce con la sostanza organica nell'ambiente circostante che rende una clorazione aspecifica di vari composti organici del suolo (Hoekstra, 1999; van Pée e Unversucht, 2003).

Dati i rapidi tassi di clorazione (cioè la rapida ritenzione di cloro) nel suolo, l'elevata abbondanza di organoclorurati potrebbe essere una spiegazione ecologica fondamentale per la clorazione della materia organica. Tuttavia, ciò è ancora

sconosciuto perché tali processi si verificano nel suolo. I processi di clorazione intracellulare sono stati spiegati come modi di disintossicazione o si ritiene che rappresentino la produzione di composti che fungono da difesa chimica (es. antibiotici), ormoni o feromoni (Hoekstra, 1999). Tuttavia, verifica diretta di queste ipotesi sono limitate. La clorazione extracellulare rappresenta un processo diverso, sebbene sia ben documentato, in quanto le specie reattive di cloro, come l'acido ipocloroso, sono potenti battericidi usati dai fagociti per uccidere i microrganismi invasori (Apel e Hirt, 2004) e che molti microrganismi e piante producono allomoni, ovvero sostanze che dissuadono o uccidono organismi concorrenti o patogeni. Da qui l'abilità di usare cloro reattivo nella guerra chimica tra microrganismi concorrenti potrebbe fornire un vantaggio sostanziale e diventare una strategia generale. A sostegno di ciò, uno screening dei database genetici ha scoperto che molte delle aloperossidasi identificate e provenienti da ambienti terrestri si stanno originando da organismi associati a piante viventi o materiale vegetale in decomposizione (Bengtson et al., 2009). Quindi, la capacità di produrre cloro reattivo potrebbe essere particolarmente comune negli ambienti per la competizione mediata da antibiotici per le risorse (concorrenza sulle interferenze). Eppure, la produzione di aloperossidasi viene anche registrata, ad esempio, per endosimbionti e parassiti delle piante, e ci sono prove empiriche scarse o assenti che suggeriscono che questi organismi sono antagonisti.

Un'altra ipotesi riguarda l'elaborazione microbica di materiale organico che rappresenta i loro substrati. Vi è una percezione generale che la sostanza organica clorata sia meno biodisponibile rispetto a quella non clorurata dei composti organici. Tuttavia, le cloroperossidasi, come molte altre ossidasi, catalizzano la produzione di piccole molecole reattive (acido ipocloroso nel caso della cloroperossidasi), che possono rompere i legami C-C in composti organici complessi e refrattari (Hoekstra, 1999; van Pée e Unversucht, 2003). Pertanto, possono essere formate parti più piccole e più biodisponibili dei composti refrattari. In aiuto di ciò è stato dimostrato che l'esposizione della lignina al cloro reattivo ne migliora la biodegradabilità (Johansson et al., 2000) e che l'attività fungina della cloroperossidasi ha provocato la depolimerizzazione e ripartizione della lignina sintetica (Ortiz-Bermúdez et al., 2003). Allo stesso modo, la lignina dell'effluente candeggiante era maggiore della degradazione della corrispondente lignina priva di cloro (Bergbauer e Eggert, 1994). Dopo la declorazione, questi composti dovrebbero essere altamente preferiti come substrati da microrganismi. Quindi, promuovere la formazione di Cl<sub>org</sub> potrebbe essere un modo per aumentare la fornitura di substrato organico per microrganismi.

Un terzo potenziale motivo della clorazione potrebbe essere collegato alla difesa contro i radicali dell'ossigeno. La formazione di cloro reattivo è correlata al consumo e quindi alla disintossicazione dell'ossigeno reattivo, tra cui perossido di idrogeno e radicali di ossigeno. Pertanto gli enzimi perossidasi ampiamente diffusi sia nel regno vegetale e animale sono ossidoreduttasi che catalizzano l'ossidazione di vari

 <b>Ricerca Sistema Elettrico</b>	<b>Sigla di identificazione</b>	<b>Rev.</b>	<b>Distrib.</b>	<b>Pag.</b>	<b>di</b>
	SICNUC – P000 – 036	0	L	44	62


composti organici ed inorganici sfruttando come donatore di elettroni perossido d'idrogeno, idroperossidi organici, peracidi ed ossidi inorganici come gli ioni periodato o clorito. All'acido ipocloroso viene impedito di entrare nella cellula con una linea di difesa contro le specie reattive dell'ossigeno costituita dalla clorperossidasi extracellulare. È interessante notare che, a sostegno di questa ipotesi, è stato scoperto che un'esposizione ripetuta allo stress ossidativo induce l'espressione dei geni della clorperossidasi e aumenta la produzione di cloro reattivo in alcune alghe e batteri (Bengtson et al., 2013).

Come spiegato sopra, in letteratura sono disponibili le prime stime della clorazione nei suoli e ci sono diverse ipotesi riguardo alle ragioni della clorazione. Però, non è ancora noto come sia regolata la clorazione e come influenzino le variabili ambientali ed i tassi di clorazione. Test con diversi livelli di azoto hanno prodotto risultati ambigui (Rodstedth et al., 2003; Bastviken et al., 2006) e la variabilità locale sembra grande. Alcuni studi hanno scoperto che i tassi sono più lenti in condizioni anossiche (Bastviken et al., 2009), il che è ragionevole dato che la clorazione è un processo ossidativo. Ciò indica una regolamentazione indiretta dell'umidità del suolo, ma a parte questo la regolazione della clorazione naturale non è ancora chiara. La percentuale di clorazione nei sedimenti e in altri ambienti (es. nelle piante) sono ancora sconosciute. Recenti scoperte indicano che i composti clorurati possono essere usati come accettori di elettroni terminali nel metabolismo microbico. È interessante notare che il rendimento energetico gratuito di Gibbs di questo processo è simile alla resa energetica con nitrato come accettore di elettroni, e quindi solo leggermente inferiore all'energia resa della respirazione tossica (Smidt e de Vos, 2004). Quindi, i composti organici clorurati possono essere molto potenti come accettori di elettroni.

La dechlorazione potrebbe quindi essere il risultato di entrambi i degrading della sostanza organica clorata o l'uso microbico di molecole organiche clorate come elettroni accettori e vi è un'ampia letteratura riguardante i processi di delogenazione in termini di biochimica e relativi a composti specifici (Pries et al., 1994; Fetzner, 1998; Dolfing, 2000; Olivas et al., 2002; van Pée e Unversucht, 2003; Smidt e de Vos, 2004). Tuttavia, la regolamentazione della dechlorazione di Cl<sub>org</sub> sfuso in natura è ancora sconosciuta.

## **6. Cloro negli organismi**

### **6.1. Assorbimento generale da parte di piante e microrganismi**

 <b>Ricerca Sistema Elettrico</b>	<b>Sigla di identificazione</b>	<b>Rev.</b>	<b>Distrib.</b>	<b>Pag.</b>	<b>di</b>
	SICNUC – P000 – 036	0	L	45	62


Le piante in crescita assorbono rapidamente grandi quantità di  $\text{Cl}^-$ . Il rapporto tra le concentrazioni di  $\text{Cl}^-$  nelle piante a concentrazioni per massa secca nei primi 20 cm di terreno variavano da 1,5 a 305 per piante agricole (Kashparov et al., 2007b). Recenti prove indicano anche che i microrganismi del suolo assorbono rapidamente  $\text{Cl}^-$  durante le fasi di crescita. Nell'unico esperimento noto che studiava questo, il 20% di  $^{36}\text{Cl}$  aggiunto al terreno veniva incorporato nella biomassa microbica entro 5 giorni (Bastviken et al., 2007). È stato suggerito che la rapida crescita microbica a seguito di disturbi del sistema (ad esempio un evento di pioggia, caduta delle foglie in autunno, ecc.) potrebbe portare ad un rapido assorbimento microbico di  $\text{Cl}^-$  in base alle necessità fisiologiche. Non è chiaro se questo può influenzare i tassi di formazione di  $\text{Cl}_{\text{org}}$ .

## ***6.2. Composti clorurati con tempo di permanenza potenzialmente lungo nel biota***

Lo scopo di questa sezione è identificare possibili meccanismi di  $^{36}\text{Cl}$  per diventare "residente" nel biota.

Oggi è noto un gran numero di prodotti naturali contenenti alogeni organicamente legati (Gribble, 2003; 2010). Solo nelle piante vascolari terrestri, un paio di centinaia di composti clorurati sono stati identificati (Gribble, 2010), ma molti di questi hanno vita relativamente breve con una funzione specifica, come le auxine clorurate ("ormoni della morte"), che innescano la senescenza (Engvild, 1986). Per lo scopo di questo report escludiamo tali composti più o meno effimeri che non subiscono trasferimento attraverso la catena alimentare e probabilmente hanno pochi effetti su tutto tranne che sul loro organismo bersaglio.

Di interesse, invece, sono i composti che hanno caratteristiche che consentono loro di accumularsi e avere una lunga emivita nel biota e che possono essere trasferiti tra gli organismi della catena alimentare. La ragione per questo interesse è identificare possibili composti che potrebbero contribuire a un'esposizione prolungata di organismi alle radiazioni da  $^{36}\text{Cl}$ . Pertanto, l'attenzione si concentrerà su pozze di cloro che potrebbero avere una lunga emivita negli organismi piuttosto che negli ioni cloruro, che in confronto subiscono un turnover abbastanza rapido. Prodotti naturali alogenati (Drechsel, 1896) e ossidazione enzimatica degli ioni alogenuri (Chodat e Baach, 1902) sono noti da oltre un secolo. Tuttavia, essenzialmente a causa di limitazioni analitiche, la comprensione del ruolo dei prodotti naturali alogenati era limitata fino alla metà del 20° secolo. Così, quando la chimica ambientale iniziò come disciplina a sé stante nei primi anni '60 in seguito alla pubblicazione di "Silent Spring", molti ambientalisti furono ignari della presenza di prodotti naturali alogenati (Mu et al., 1997) e ci furono molte discussioni su quali possibili inquinanti antropogenici sconosciuti proliferavano nell'ambiente, poiché solo il 5 - 10% del cloro

 <b>Ricerca Sistema Elettrico</b>	<b>Sigla di identificazione</b>	<b>Rev.</b>	<b>Distrib.</b>	<b>Pag.</b>	<b>di</b>
	SICNUC – P000 – 036	0	L	46	62

estraibile legato organicamente (EOCI) potrebbe essere rappresentato da composti noti (Bernes e Naylor, 1998).


Gli inquinanti organici persistenti (POP) comprendono i pesticidi clorurati e i bifenili policlorurati e sono stati i primi composti a diventare di interesse per i chimici ambientali. Alcuni dei composti che sono stati interessati recentemente, i difenil eteri polibromurati specificamente metossilati (MeO-PBDE), si verificano a livelli molto elevati di concentrazione ad alti livelli trofici (Mwevura et al., 2010; Alonso et al., 2012) e, analizzando gli isotopi del carbonio, è stato dimostrato che sono prodotti naturali. Fra i composti che contengono sono stati identificati sia il cloro che il bromo, e anche se sembra che ne siano noti meno, questi, rispetto ai MeO-PDBE, è probabile che siano prodotti naturali. Un certo numero di bromurati misti bipirroli clorurati e terpenoidi sono stati identificati come probabilmente persistenti e bioaccumulanti prodotti naturali (Tittlemier et al., 1999; Rosenfelder e Vetter, 2012). Si ritiene generalmente che questi composti clorurati bromurati e misti bromurati sono prodotti a bassi livelli trofici nelle alghe e spugne e vengono utilizzati come allomoni (es. per scoraggiare gli animali al pascolo - Gribble, 2010). Come è chiaramente dimostrato dalle altissime concentrazioni di MeO-PBDE che possono trovarsi nei cetacei (Mwevura et al., 2010; Alonso et al., 2012), questi composti subiscono biomagnificazione e sono persistenti a lunga emivita nel biota. Anche se si sa di meno, ad es. dibenzo-p-diossine clorurate bromurate miste (Unger et al., 2009), bipirroli e terpenoidi, hanno proprietà fisico-chimiche tali che generalmente dovrebbero subire la biomagnificazione. Se tali composti si formano in presenza di  $^{36}\text{Cl}$ , il turnover di  $^{36}\text{Cl}$  nell'organismo dipenderà in parte dall'emivita di questi composti. Sebbene questi composti possano accumularsi ad alte concentrazioni, specialmente in omeotermia in organismi ad alti livelli trofici, il principale alogeno è il bromo con un contributo limitato di cloro. Pertanto, questi composti possono avere relativamente poca importanza come pool di  $^{36}\text{Cl}$  in quanto persistenti nel biota. Tuttavia, i lavori in corso su prodotti naturali alogenati persistenti dovrebbero essere seguiti come nuovi composti, in cui il cloro svolge un ruolo più centrale, ed inoltre possono essere trovati in ambienti inaspettati. Diversi tipi di acidi carbossilici alogenati sono noti come prodotti naturali (Dembitsky e Srebniak, 2002). La maggior parte di questi, tuttavia, sono strutturalmente complessi, spesso contenenti funzionalità reattiva che accorciano le loro emivite. Vi sono, tuttavia, alcuni omosquiterpeni polialogenati acidi che sono potenzialmente persistenti, ma non abbiamo trovato studi che studino la catena alimentare, il trasferimento e l'accumulo che avvengono effettivamente con questi acidi complessi.

L'unico gruppo di acidi carbossilici alogenati che ha dimostrato di avere una lunga emivita e subire il trasferimento della catena alimentare riguarda gli acidi grassi clorurati (CIFA). Questi composti diventano soprattutto interessanti in quanto esercitano tossicità, ma non sono generalmente riconosciuti dal biota come xenobiotici (Ewald, 1998). I CIFA sono stati identificati come costituenti la maggior

parte dell'EOCI (fino al 70% o anche di più) in campioni ambientali negli anni '90 (Håkansson et al., 1991; Mu et al., 1997). Ad oggi l'origine dei CIFA non è completamente compresa. Esistono chiaramente influenze antropogeniche come lo sono le concentrazioni di EOCI particolarmente vicine alla fonte. Un importante tipo di fonte puntiforme è stata identificata come produzione di pasta e carta sbiancata con cloro (Håkansson et al., 1991). Durante lo sbiancamento del cloro, la clorazione diretta di FA insaturi ha luogo, per questo i CIFA sono stati identificati nell'effluente da impianti di candeggio. Alcuni rapporti indicano anche che il profilo CIFA dipende dal tipo di inquinanti antropogenici presente (Vereskuns, 1999). Nonostante queste avvertenze sulle concentrazioni e sul profilo, i CIFA sono, come per quanto noto oggi, onnipresenti e presenti anche in aree in cui le concentrazioni antropogeniche di POP sono basse. È anche degno di nota il fatto che lontano dalla fonte puntuale di EOCI, materiale organico clorurato è distribuito in modo relativamente uniforme nell'ambiente acquatico (Bernes e Naylor, 1998). In vista di questa distribuzione generale di EOCI, una sintesi di CIFA negli organismi, anche quelli che non sono soggetti a qualsiasi fonte antropica di cloro legato organicamente, è probabile. Tuttavia, sebbene formazione di CIFA, tramite l'azione della cloroperossidasi, sono state identificate in alcuni organismi marini (Mu et al., 1997), una causa generale per la presenza di CIFA in organismi lontani da fonti puntuali non sembra ancora essere stata identificata. Il trasferimento della catena alimentare e la biomagnificazione dei CIFA sono stati dimostrati in natura in popolazioni di pesci (Mu et al., 2004) e in esperimenti di laboratorio dai chironomidi (moscerini) (Björn, 1999).


Contrariamente ai POP tradizionali, i CIFA non si accumulano principalmente nei tessuti adiposi, ma sono incorporati nei lipidi di membrana. Pertanto, le concentrazioni di CIFA relative ad altri acidi grassi sono più elevate nei tessuti muscolari rispetto ai depositi di grasso, almeno nei mammiferi (Björn, 1999; Åkesson Nilsson, 2004). Ad oggi non ci sono informazioni su alcun ruolo specifico dei CIFA nei lipidi di membrana, ma la tridimensionale struttura dei CIFA è, almeno in alcuni casi, molto simile agli acidi grassi insaturi. Pertanto, i CIFA possono riempire funzioni simili come acidi grassi insaturi nei lipidi di membrana. Tuttavia, ci sono anche rapporti che suggeriscono che un'alta percentuale di CIFA nelle membrane provoca perdite di membrana (Åkesson Nilsson, 2004).

I CIFA vengono metabolizzati tramite  $\beta$ -ossidazione, ma il processo metabolico sembra fermarsi al cloro acido miristico (acido tetradecanoico) (Mu et al., 1997). In effetti, l'acido dicloromiristico si accumula in alcuni sistemi dopo l'aggiunta di CIFA a catena più lunga (Mu et al., 1997). Questo accumulo non è completamente compreso, ma apparentemente gli enzimi responsabili dell'ossidazione  $\beta$  sono ostacolati sterilmente dalla presenza degli atomi di cloro. Un'ulteriore conseguenza di ciò è quella che i CIFA possono essere più recalcitranti nel biota rispetto ad altri acidi grassi insaturi. Pertanto, l'incorporazione di  $^{36}\text{Cl}$  in questi acidi potrebbe portare a

 <b>Ricerca Sistema Elettrico</b>	<b>Sigla di identificazione</b>	<b>Rev.</b>	<b>Distrib.</b>	<b>Pag.</b>	<b>di</b>
	SICNUC – P000 – 036	0	L	48	62


tempi di esposizione alle radiazioni più lunghi di quanto ci si aspetterebbe altrimenti, ma l'attuale mancanza di i dati impedisce la quantificazione di questo effetto.

Di particolare interesse per una discussione sull'esposizione umana alle radiazioni da  $^{36}\text{Cl}$  è quella dell'acido dicloromiristica che si accumula anche nei sistemi umani (Gustafsson-Svärd et al. 2001) e c'è una possibilità di sintesi de-novo di CIFA nei processi infiammatori (Åkesson Nilsson, 2004). I risultati ancora sono preliminari, ma la più ampia implicazione è che se un individuo che, per qualche ragione, ha in corso il processo infiammatorio ed è esposto a  $^{36}\text{Cl}$ , questo radioisotopo potrebbe essere incorporato in composti che sono recalcitranti nell'organismo. Inoltre, esperimenti preliminari hanno indicato che potrebbero essere i CIFA particolarmente inclini ad accumularsi nella guaina mielinica del tessuto nervoso, perché non è possibile escludere danni mirati al sistema nervoso.


 <b>Ricerca Sistema Elettrico</b>	<b>Sigla di identificazione</b>	<b>Rev.</b>	<b>Distrib.</b>	<b>Pag.</b>	<b>di</b>
	SICNUC – P000 – 036	0	L	49	62

## Bibliografia


- Abe Y., Aravena R., Zopfi J., Shouakar-Stash O., Cox E., Roberts J. D., and Hunkeler D. (2009). Carbon and Chlorine Isotope Fractionation during Aerobic Oxidation and Reductive Dechlorination of Vinyl Chloride and cis-1,2-Dichloroethene. *Environmental Science & Technology*, 43, 1, 101-107.
- Aiuppa A., Baker D.R., Webster J.D. (2009). Alogeni nei sistemi vulcanici. *Chemical Geology*, 263, 1-18.
- Akçar N., Ivy-Ochs S., Alfimov V., Yılmaz I.Ö., Schachner A., Altiner D., Yavuz V., Schlüchter C. (2009). First results on determination of cosmogenic <sup>36</sup>Cl in limestone from the Yenicekale Complex in the Hittite capital of Hattusha (Turkey). *Quaternary Geochronology*, 4(6), 533-540.
- Åkesson Nilsson G. (2004). Determination of chlorinated fatty acids using SPE, XSD and GC/MS with particular regard to cultured human cells. PhD Thesis. Swedish University of Agricultural Sciences, Uppsala, Sweden.
- Alanko-Huotari K., Mursula K., Usoskin I.G., Kovaltsov G.A. (2006). Global Heliospheric Parameters and Cosmic-Ray Modulation: An Empirical Relation for the Last Decades. *Solar Physics*, 238, 391-404.
- Albers C.N., Jacobsen O.S., Flores É.M.M., Pereira J.S.F., Laier T. (2011). Spatial variation in natural formation of chloroform in the soils of four coniferous forests. *Biogeochemistry*, 103, 317-334.
- Allard P., Burton M., Murè F. (2005) Spectroscopic evidence for a lava fountain driven by previously accumulated magmatic gas. *Nature*, 433, 407-410.
- Alonso M.B., Eljarrat E., Gorga M., Secchi E.R., Bassoi M., Barbosa L., Bertozzi C.P., Marigo J., Cremer M., Domit C., Aiuppa A., Bertagnini A., Métrich N., Moretti R., Di Muro A., Liuzzo M., Tamburello G. (2012). A model of degassing for Stromboli volcano. *Earth and Planetary Science Letters*, 295, 195-204.
- Apel K., Hirt H. (2004). Reactive oxygen species: metabolism, oxidative stress, and signal transduction. *Annual Reviews of Plant Biology*, 55, 373-399.
- Asplund G., Grimvall A. (1991). Organohalogens in nature, more widespread than previously assumed. *Environmental Science & Technology*, 25, 1347-1350.
- Aze T., Fujimura M., Matsumura H., Masumoto K., Nakao N., Matsuzaki H., Nagai H., Kawai M. (2007). Measurement of the production rates of <sup>36</sup>Cl from Cl, K, and Ca in concrete at the 500 MeV neutron irradiation facility at KENS. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 3, 491-494.
- Bäckström M., Karlsson S., Bäckman L., Folkesson L., Lind B. (2004). Mobilisation of heavy metals by deicing salts in a roadside environment. *Water Research*, 38, 720-732.
- Balcone-Boissard H., Villemant B., Boudon G. (2010). Behavior of halogens during the degassing of felsic magmas. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems*, 11 (9), 1-22.

 <b>Ricerca Sistema Elettrico</b>	<b>Sigla di identificazione</b>	<b>Rev.</b>	<b>Distrib.</b>	<b>Pag.</b>	<b>di</b>
	SICNUC – P000 – 036	0	L	50	62


- Barnes J.D., Sharp Z.D., Fischer T.P., Hilton D.R., Carr M.J. (2009). Chlorine isotope variations along the Central American volcanic front and back arc. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems*, 10(11), 1-17.
- Barnes J.D., Stroub S.M. (2010). Chlorine stable isotope variations in Izu Bonin tephra: implications for serpentinite subduction. *Chemical Geology*, 272, 62-74.
- Bastviken D., Sandén P., Svensson T., Ståhlberg C., Magounakis M., Öberg G. (2006). Chloride retention and release in a boreal forest soil: effects of soil water residence time and nitrogen and chloride loads. *Environmental Science & Technology* 40, 2977–2982.
- Bastviken D., Thomsen F., Svensson T., Karlsson S., Sandén P., Shaw G., Matucha M., Öberg G. (2007). Chloride retention in forest soil by microbial uptake and by natural chlorination of organic matter. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 71, 3182-3192.
- Bastviken D., Svensson T., Karlsson S., Sandén P., Öberg G. (2009). Temperature sensitivity indicates that chlorination of organic matter in forest soil is primarily biotic. *Environmental Science & Technology* 43, 3569-3573.
- Bastviken D., Svensson T., Sandén P., Kylin H. (2013). Chlorine cycling and fates of <sup>36</sup>Cl in terrestrial environments. *Water and Environmental Studies*, Linköping University. Technical Report TR-13-26, 1-46.
- Bengtson P., Bastviken D., de Boer W., Öberg G. (2009). Possible role of reactive chlorine in microbial antagonism and organic matter chlorination in terrestrial environments. *Environmental Microbiology*, 11, 1330-1339.
- Bengtson P., Bastviken D., Öberg G. (2013). Possible roles of reactive chlorine II: assessing biotic chlorination as a way for organisms to handle oxygen stress. *Environmental Microbiology*, 15, 991-1000.
- Bentley H.W., Phillips F.M., Davis S.N. (1986). Chlorine-36 in the terrestrial environment. *Handbook of environmental isotope geochemistry*, 2, 427-480.
- Bergbauer M., Eggert C. (1994). Degradability of chlorine-free bleachery effluent lignins by two fungi: effects on subunit type and on polymer molecular weight. *Canadian Journal of Microbiology*, 40, 192-197.
- Bernes C., Naylor M. (1998). Persistent organic pollutants: a Swedish view of an international problem. Stockholm: Swedish Environmental Protection Agency.
- Biester H., Keppler F., Putschew A., Martinez-Cortizas A., Petri M. (2004). Halogen retention, organohalogenes and the role of organic matter decomposition on halogen enrichment in two Chilean peat bogs. *Environmental Science & Technology*, 38, 1984-1991.
- Björn H. (1999). Uptake, turnover and distribution of chlorinated fatty acids in aquatic biota. PhD thesis. Lund University, Sweden.
- Blinov A., Massonet S., Sachsenhauser H., Stan-Sion C., Lazarev V., Beer J., Synale H.A., Kabaf M., Masarik J., Nolteb E. (2000.) An excess of <sup>36</sup>Cl in modern atmospheric precipitation. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research, Section B*, 172 (1-4), 537-544.

 <b>Ricerca Sistema Elettrico</b>	<b>Sigla di identificazione</b>	<b>Rev.</b>	<b>Distrib.</b>	<b>Pag.</b>	<b>di</b>
	SICNUC – P000 – 036	0	L	51	62


- Braucher R., Brown E.T., Bourlès D.L., Colin F. (2003). In situ produced  $^{10}\text{Be}$  measurements at great depths: implications for production rates by fast muons. *Earth and Planetary Science Letters*, 211, (3-4) 251-258.
- Bulathsinghala A., Shaw I. (2014). The toxic chemistry of methyl bromide. *Hum. Exp. Toxicol.*, 31, 81-91
- Campbell K., Wolfsberg A., Fabryka-Martin J., Sweetkind D. (2003). Chlorine-36 data at Yucca Mountain: Statistical tests of conceptual models for unsaturated-zone flow. *Journal of Contaminant Hydrology*, 62-63, 43-61.
- Cerling T.E., Craig H. (1994). Geomorphology and in-situ cosmogenic isotopes. *Annual Review of Earth and Planetary Sciences*, 22, 273-317
- Chodat R., Baach A. (1902). Untersuchungen über die Rolle der Peroxyde in der Chemie der lebenden Zelle. Erste Mittheilung: Über das Verhalten der lebenden Zelle gegen Hydroperoxyd. *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft* 35, 1275-1279.
- Clarke N., Fuksová K., Gryndler M., Lachmanová Z., Liste H.H., Rohlenová J., Schroll R., Schröder P., Matucha M. (2009). The formation and fate of chlorinated organic substances in temperate and boreal forest soils. *Environmental Science and Pollution Research*, 16, 127-143.
- Clark, R. M., & Sivaganesan, M. (2002). Predicting chlorine residuals in drinking water: Second order model. *Journal of water resources planning and management*, 128(2), 152-161.
- Clay P.L., Burgess R., Busemann H., Ruzié-Hamilton L., Joachim B., Day J.M.D., Ballentine C.J. (2017). Halogens in chondritic meteorites and terrestrial accretion. *Nature*, 551, 614-618.
- Clutterbuck P.W., Mukhopadhyay S.L., Oxford A.E., Raistrick H. (1940). Studies in the biochemistry of micro-organisms. *The Biochemical Journal*, 34, 664-677.
- Colborn, T., Vom Saal, F.S., Soto, A.M. (1993). Development effects of endocrine disrupting chemicals in wildlife and humans. *Environmental Health Perspective*, 101(5), 378-384.
- Coplen T.B. (2002). Compilation of Minimum and Maximum Isotope Ratios of Selected Elements in Naturally Occurring Terrestrial Materials and Reagents. Ed. 4222 di Water-resources investigations report vol.1.
- Coplen T.B., Böhlke J.K., De Bièvre P., Ding T., Holden N.E., Hopple J.A., Krouse H.R., Lambert A., Peiser H.S., Revesz K., Rieder S.E., Rosman K.J.R., Roth E., Taylor P.D.P., Vocke Jr R.D., Xiao Y.K. (2002). Isotope-abundance variations of selected elements (IUPAC Technical Report). *Pure and Applied Chemistry*, 74(10), 1987-2007.
- Coplen T. B. and Shrestha Y. (2016) Isotope-abundance variations and atomic weights of selected elements: (IUPAC Technical Report) *Pure and Applied Chemistry*, 88: Issue 12
- Dasgupta R., Hirschmann M.M. (2010). The deep carbon cycle and melting in Earth's interior. *Earth and Planetary Science Letters*, 298(1-2), 1-13.

 <b>Ricerca Sistema Elettrico</b>	<b>Sigla di identificazione</b>	<b>Rev.</b>	<b>Distrib.</b>	<b>Pag.</b>	<b>di</b>
	SICNUC – P000 – 036	0	L	52	62


- De Jong E., Field J.A. (1997). Sulfur tuft and turkey tail: biosynthesis and biodegradation of organohalogenes by basidiomycetes. *Annals Reviews of Microbiology*, 51, 375-414.
- Dembitsky V.M., Srebnik M. (2002). Natural halogenated fatty acids: their analogues and derivatives. *Progress in Lipid Research* 41, 315-367.
- Dimmer C., Simmonds P., Nickless G., Bassford M. (2001). Biogenic fluxes of halomethanes from Irish peatland ecosystems. *Atmospheric Environment*, 35, 321-330.
- Dolfing J. (2000). Energetics of anaerobic degradation pathways of chlorinated aliphatic compounds. *Microbial Ecology*, 40, 2-7.
- Drechsel E. (1896). Beiträge zur Chemie einiger Seetiere. *Zeitschrift für Biologie*, 33, 85-107.
- Duk-Rodkin A., Barendregt R.W., Tarnocai C., Phillips F.M. (1996). Late Tertiary to late Quaternary record in the Mackenzie Mountains, Northwest Territories, Canada: stratigraphy, paleosols, paleomagnetism, and chlorine – 36. *Canadian Journal of Earth Sciences*, 33(6), 875-895.
- Eggenkamp H.G.M. (2014). *The Geochemistry of Stable Chlorine and Bromine Isotopes*. Ed. Springer Berlin Heidelberg.
- Enell M., Wennberg L. (1991). Distribution of halogenated organic-compounds (AOX) – Swedish transport to surrounding sea areas and mass balance studies in 5 drainage systems. *Water Science & Technology*, 24, 385-395.
- Engvild K.C. (1986). Chlorine-containing natural compounds in higher plants. *Phytochemistry*, 25, 781-791.
- Eriksson E. (1955). Air borne salts and the chemical composition of river waters. *Tellus*, 7, 243-250.
- Eriksson E. (1960). The yearly circulation of chloride and sulfur in nature; meteorological, geochemical and pedological implications. Part II. *Tellus* 12, 63-109.
- Ewald G. (1998). Chlorinated fatty acids – environmental pollutants with intriguing properties. *Chemosphere*, 37, 2833–2837.
- Fahimi I.J., Keppler F., Schöler H.F. (2003). Formation of chloroacetic acids from soil, humic acid and phenolic moieties. *Chemosphere*, 52, 513-520.
- Fetzner S. (1998). Bacterial dehalogenation. *Applied Microbiology and Biotechnology*, 50, 633-657.
- Finlayson-Pitts B.J. (2003). The tropospheric chemistry of sea salt: a molecular-level view of the chemistry of NaCl and NaBr. *Chemical Reviews*, 103, 4801-4822.
- Fréchou C., Degros J.P. (2005). Measurement of <sup>36</sup>Cl in nuclear wastes and effluents: validation of a radiochemical protocol with an in-house reference sample. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 263, 333-339.
- Freese SD, Nozaic DJ (2004) Chlorine: is it really so bad and what are the alternatives? *Water S Afr* 30(5):18–24.

 <b>Ricerca Sistema Elettrico</b>	<b>Sigla di identificazione</b>	<b>Rev.</b>	<b>Distrib.</b>	<b>Pag.</b>	<b>di</b>
	SICNUC – P000 – 036	0	L	53	62


- Fu X., Wang T., S.X. Wang, Zhang L., Cai S.Y., Xing J., Hao J.M. (2018). Anthropogenic emissions of hydrogen chloride and fine particulate chloride in China. *Environmental Science & Technology*, 52, 1644-1654.
- Gaetani G.A., Grove T.L., Bryan W.B. (1993). The influence of water on the petrogenesis of subduction-related igneous rocks. *Nature*, 365, 332-334.
- Giggenbach W.F. (1992). Isotopic shifts in waters from geothermal and volcanic systems along convergent plate boundaries and their origin. *Earth and Planetary Science Letters*, 113(4), 495-510.
- Godduhn A., Duffy L.K. (2003). Multi-generation health risks of persistent organic pollution in the far north: use of the precautionary approach in the Stockholm Convention. *Environmental Science & Policy*, 6, 341-353.
- Gosse J.C., Phillips F.M. (2001). Terrestrial in situ cosmogenic nuclides: theory and application. *Quaternary Science Reviews*, 20(14), 1475-1560.
- Graedel T.E., Keene W.C. (1996). The budget and cycle of Earth's natural chlorine. *Pure and Applied Chemistry*, 68, 1689-1697.
- Granger D.E., Kirchner J.W., Finkel R. (1996). Spatially Averaged Long-Term Erosion Rates Measured from in Situ-Produced Cosmogenic Nuclides in Alluvial Sediment. *The Journal of Geology*, 104 (3), 249-257.
- Gribble, G.W. (1999). The diversity of naturally occurring organobromine compounds. *Chemistry Society Reviews*, 28, 335-346.
- Gribble G.W. (2003). The diversity of naturally produced organohalogens. *Chemosphere*, 52, 289-297.
- Gribble, G.W. (2010). Naturally occurring organohalogen compounds e a comprehensive update. *Progress in the Chemistry of Organic Natural Products* 91. Springle Wien New York.
- Grimvall A., Borén H., Jonsson S., Karlsson S., Sävenhed R. (1991). Organohalogens of natural and industrial origin in large recipients of bleach-plant effluents. *Water Science & Technology*, 24, 373-383.
- Gustafsson-Svärd C., Åkesson-Nilsson G., Mattsson M., Sundin P., Wesén C. (2001). Removal of xenobiotic dichlorostearic acid from phospholipids and neutral lipids in cultured human cell lines by  $\beta$ -oxidation and secretion of dichloromyristic acid. *Pharmacology and Toxicology*, 89, 56-64.
- Gustavsson G., Karlsson S., Öberg G., Sandén P., Svensson T., Valinia S., Thiry Y., Bastviken D. (2012). Organic matter chlorination rates in different boreal soils: the role of soil organic matter content. *Environmental Science & Technology*, 46, 1504-1510.
- Håkansson H., Sundin P., Andersson T., Brunström B., Dencker L., Engwall M., Ewald G., Gilek M., Holm G., Honkasalo S., Idestam-Almquist J., Jonsson P., Kautsky N., Lundberg G., Lund- Kvemheim A., Martinsen K., Norrgren L., Personen M., Rundgren M., Ståhlberg M., Tarkpea M., Wesén C. (1991). In vivo and in vitro toxicity of fractionated fish lipids, with particular regard to their content of chlorinated organic compounds. *Pharmacology and Toxicology*, 69, 459-471.

 <b>Ricerca Sistema Elettrico</b>	<b>Sigla di identificazione</b>	<b>Rev.</b>	<b>Distrib.</b>	<b>Pag.</b>	<b>di</b>
	SICNUC – P000 – 036	0	L	54	62


- Haselmann K.F., Laturus F., Grøn C. (2002). Formation of chloroform in soil. A year-round study at a Danish spruce forest site. *Water, Air and Soil Pollution*, 139, 35-41.
- Herczeg A.L., Leaney F.W. (2011). Review: Environmental tracers in arid-zone hydrology. *Hydrogeology Journal*, 19, 17-29.
- Hileman B. (1994). Environmental estrogens linked to reproductive abnormalities, cancer. *Chemical & Engineering News*, 19-23.
- Hoekstra E.J. (1999). On the natural formation of chlorinated organic compounds in soil: chloroform, trichloroacetic acid and chlorinated phenols, dibenzo-p-dioxins, dibenzofurans. PhD thesis. Dept. of Analytical Chemistry, TNO Institute of Environmental Sciences, Free University of Amsterdam.
- Hoekstra E.J., Duyzer J.H., de Leer E.W.B., Brinkman U.A.T. (2001). Chloroform – concentration gradients in soil air and atmospheric air, and emission fluxes from soil. *Atmospheric Environment*, 35, 61-70.
- Holmstrand H., Zencak Z., Mandalakis M., Andersson P., Gustafsson Ö. (2010). Chlorine isotope evidence for the anthropogenic origin of tris-(4-chlorophenyl)methane. *Applied Geochemistry*, 25, 1301-1306.
- Hong Y., Liu Y., Chen X., Fan Q., Chen C., Chen X., Wang M. (2020). The role of anthropogenic chlorine emission in surface ozone formation during different seasons over eastern China. *Science of The Total Environment*, 723, 137697.
- Hou X., Frøsig L., Nielsen S.P. (2007). Determination of <sup>36</sup>Cl in nuclear waste from reactor decommissioning. *Analytical Chemistry*, 79, 3126-3134.
- Hruška J., Oulehle F., Šamonil P., Šebesta J., Tahovská K., Hleb R., Houška J., Šíkl J. (2012). Longterm forest soil acidification, nutrient leaching and vegetation development: linking modelling and surveys of a primeval spruce forest in the Ukrainian Transcarpathian Mts. *Ecological Modelling*, 244, 28-37.
- Hunter J., Belt A., Sotos L., Fonda M. (1987). Fungal chloroperoxidase method. *United States Patent*, 4, 707, 447.
- Ivy-Ochs S., Kober F. (2008). Surface exposure dating with cosmogenic nuclides. *Quaternary Science Journal*, 57(1-2) 179-209.
- Johansson E., Krantz-Rülcker C., Zhang B.X., Öberg G. (2000). Chlorination and biodegradation of lignin. *Soil Biology and Biochemistry*, 32, 1029-1032.
- Johansson E., Ebenå G., Sandén P., Svensson T., Öberg G. (2001). Organic and inorganic chlorine in Swedish spruce forest soil: influence of nitrogen. *Geoderma*, 101, 1-13.
- Johansson E., Sandén P., Öberg G. (2003). Spatial patterns of organic chlorine and chloride in Swedish forest soil. *Chemosphere*, 52, 391-397.
- John T., Scambelluri M., Frische M., Barnes J.D., Bach W. (2011). Dehydration of subducting serpentinite: Implications for halogen mobility in subduction zones and the deep halogen cycle. *Earth and Planetary Science Letters*, 308(1-2), 65-76.

 <b>Ricerca Sistema Elettrico</b>	<b>Sigla di identificazione</b>	<b>Rev.</b>	<b>Distrib.</b>	<b>Pag.</b>	<b>di</b>
	SICNUC – P000 – 036	0	L	55	62


- Kashparov V., Colle C., Levchuk S., Yoschenko V., Svydynuk N. (2007a). Transfer of chlorine from the environment to agricultural foodstuffs. *Journal of Environmental Radioactivity*, 94, 1-15.
- Kashparov V., Colle C., Levchuk S., Yoschenko V., Zvarich S. (2007b). Radiochlorine concentration ratios for agricultural plants in various soil conditions. *Journal of Environmental Radioactivity*, 95, 10-22.
- Keppler F., Eiden R., Niedan V., Pracht J., Schöler H.F. (2000). Halocarbons produced by natural oxidation processes during degradation of organic matter. *Nature*, 403, 298-301.
- Keppler F., Biester H. (2003). Peatlands: a major sink of naturally formed organic chlorine. *Chemosphere*, 52(2), 451-453.
- Keppler F., Borchers R., Elsner P., Fahimi I., Pracht J., Schöler H.F. (2003). Formation of volatile iodinated alkanes in soil: results from laboratory studies. *Chemosphere*, 52, 477-483.
- Khalil M.A.K., Rasmussen R.A., Shearer M.J., Chen Z.L., Yao H., Yang J. (1998). Emissions of methane, nitrous oxide, and other trace gases from rice fields in China. *Journal of Geophysical Research*, 103, 25241-25250.
- Khalil M.A.K., Rasmussen R.A. (2000). Soil-atmosphere exchange of radiatively and chemically active gases. *Environmental Science and Pollution Research*, 7, 79-82.
- Kirchner J.W., Feng X., Neal C. (2000). Fractal stream chemistry and its implications for contaminant transport in catchments. *Nature*, 403, 524-527.
- Lal D. (1988). In Situ-Produced Cosmogenic Isotopes in Terrestrial Rocks. *Annual Review of Earth and Planetary Sciences*, 16, 355-388.
- Lal D. (1991). Cosmic ray labeling of erosion surfaces: in situ nuclide production rates and erosion models. *Earth Planet. Sci. Lett.*, 104, 424-439.
- Laniewski K., Borén H., Grimvall A., Jonsson S., Sydow L. (1995). Chemical characterization of adsorbable organic halogens (AOX) in precipitation. In Grimvall A.E., de Leer E.W.B. (eds). *Naturally-produced organohalogenes*. Dordrecht: Kluwer Academic Publishers, 113-130.
- Laniewski K., Borén H., Grimvall A. (1998). Identification of volatile and extractable chloroorganics in rain and snow. *Environmental Science & Technology*, 32, 3935-3940.
- Laniewski K., Borén H., Grimvall A. (1999). Fractionation of halogenated organic matter present in rain and snow. *Chemosphere*, 38, 393-409.
- Laturnus F., Lauritsen F.R., Grøn C. (2000). Chloroform in a pristine aquifer system: toward an evidence of biogenic origin. *Water Resources Research*, 36, 2999-3009.
- Lehmann B.E., Love A., Purtschert R., Collon P., Loosli H.H., Kutschera W., Beyerle U., Aeschbach-Hertig W., Kipfer R., Frappe S.K., Herczeg A., Moran J., Tolstikhin I.N., Gröning M. (2003). A comparison of groundwater dating with

 <b>Ricerca Sistema Elettrico</b>	<b>Sigla di identificazione</b>	<b>Rev.</b>	<b>Distrib.</b>	<b>Pag.</b>	<b>di</b>
	SICNUC – P000 – 036	0	L	56	62


- 81Kr, 36Cl and 4He in four wells of the Great Artesian Basin, Australia. *Earth and Planetary Science Letters*, 211(3-4), 237-250.
- Leri A.C., Myneni S.C.B. (2010). Organochlorine turnover in forest ecosystems: the missing link in the terrestrial chlorine cycle. *Global Biogeochemical Cycles*, 24, GB 4021.
- Liebscher A., Lüders V., Heinrich W., Schettler G. (2006). Br/Cl signature of hydrothermal fluids: liquid–vapour fractionation of bromine revisited. *Geofluids*, 6 (2), 113-121.
- Limer L., Albrecht A., Bytwerk D., Marang L., Smith G., Thorne M. (2009). 36Cl Phase 2: dose assessment uncertainties and variability. Version 2.0 (Final). Report D.RP.CSTR.09.0026, Andra, France. Available at: <http://www.bioprot.org/wp-content/uploads/2012/06/Chlorine-phase-2-dose-assessment.pdf>
- Liotta M., Rizzo A.L., Barnes J.D., D'Auria L., Martelli M., Bobrowski N., Wittmer J. (2017). Chlorine isotope composition of volcanic rocks and gases at Stromboli volcano (Aeolian Islands, Italy): Inferences on magmatic degassing prior to 2014 eruption. *Journal of Volcanology and Geothermal Research*, 336, 168-178.
- Liu B., Phillips F.M., Fabryka-Martin J.T., Fowler M.M., Stone W.D. (1994). Cosmogenic 36Cl accumulation in unstable landforms: 1. Effects of the thermal neutron distribution. *Water Resources Research*, 30, 3115-3125.
- Liu Y.M., Fan Q., Chen X.Y., Zhao J., Ling Z.H., Hong Y.Y., Li W.B., Chen X.L., Wang M.J., Wei X.L. (2018). Modeling the impact of chlorine emissions from coal combustion and prescribed waste incineration on tropospheric ozone formation in China. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 18, 2709-2724.
- Löfgren S. (2001). The chemical effects of deicing salt on soil and stream water of five catchments in southeast Sweden. *Water, Air and Soil Pollution*, 130, 863-868.
- Lundstrom C.C., Hoernle K., Gill J. (2003). U-series disequilibria in volcanic rocks from the Canary Islands: Plume versus lithospheric melting. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 67(21), 4153-4177.
- Manzini M., Bouvier A.S., Barnes J.D., Bonifacie M., Rose-Koga E.F., Ulmer P., Métrich N., Bardoux G., Williams J., Layne G.D., Straub S., v Baumgartner L. P., John T. (2017). SIMS chlorine isotope analyses in melt inclusions from arc settings. *Chemical Geology*, 449(20), 112-122.
- Masarik J., Beer J. (1999). Simulation of particle fluxes and cosmogenic nuclide production in the Earth's atmosphere. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 104(D10), 1-15.
- Masarik, J., Kim, K.J., Reedy, R.C. (2007). Numerical simulations of in situ production of terrestrial cosmogenic nuclides. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, 259, 642-645.

 <b>Ricerca Sistema Elettrico</b>	<b>Sigla di identificazione</b>	<b>Rev.</b>	<b>Distrib.</b>	<b>Pag.</b>	<b>di</b>
	SICNUC – P000 – 036	0	L	57	62


- McCracken K.G., Beer J., McDonald F.B. (2002). A five-year variability in the modulation of the galactic cosmic radiation over epochs of low solar activity. *Geophysical Research Letters*, 29(24), 2161.
- McCulloch A. (2003). Chloroform in the environment: occurrence, sources, sinks and effects. *Chemosphere*, 50, 1291-1308.
- McDonough W.F. (2003). Compositional Model for the Earth's Core. In *Treatise on Geochemistry* (editors. H.D. Holland, K.K. Turekian). Pergamon, Oxford, 547-568.
- Mead M.I., Khan M.A.H., Nickless G., Greally B.R., Tainton D., Pitman T., Shallcross D.E. (2008). Leaf cutter ants: a possible missing source of biogenic halocarbons. *Environmental Chemistry*, 5, 5-10.
- Melkerud P.A., Olsson M.T., Rosén K. (1992). *Geochemical atlas of Swedish forest soils*. Uppsala: SLU.
- Métrich N., Rutherford M.J. (1998). Low Pressure Crystallization Paths of H<sub>2</sub>O-Saturated Basaltic-Hawaiitic Melts from Mt Etna: Implications for Open-System Degassing of Basaltic Volcanoes. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 62(7) 1195-1205.
- Montelius M., Thiry Y., Marang L., Ranger J., Cornelis J-T., Svensson T., Bastviken D. (2015). Experimental Evidence of Large Changes in Terrestrial Chlorine Cycling Following Altered Tree Species Composition. *Environmental Science & Technology*, 49(8), 4921-4928.
- Mu H., Wesén C., Sundin P. (1997). Halogenated fatty acids: I. Formation and occurrence in lipids. *Trends in Analytical Chemistry*, 16, 266-274.
- Mu H., Ewald G., Nilsson E., Sundin P., Wesén C. (2004). Fate of chlorinated fatty acids in migrating sockeye salmon and their transfer to arctic grayling. *Environmental Science & Technology*, 38, 5548-5554.
- Müller G. (2003). Sense or no-sense of the sum parameter for water soluble “adsorbable organic halogens” (AOX) and “absorbed organic halogens” (AOX-S18) for the assessment of organohalogenes in sludges and sediments. *Chemosphere*, 52, 371-379.
- Muscheler R., Joos F., Beer J., Müller S.A., Vonmoos M., Snowball I. (2007). Solar activity during the last 1000 yr inferred from radionuclide records. *Quaternary Science Reviews*, 26(1-2), 82-97.
- Mwevura H., Amir O.A., Kishimba M., Berggren P., Kylin H. (2010). Organohalogen contaminants in blubber of Indo-Pacific bottlenose dolphin (*Tursiops aduncus*) and spinner dolphin (*Stenella longirostris*) from the coastal waters of Zanzibar, Tanzania. *Environmental Pollution*, 158, 2200-2207.
- Myneni S.C. (2002). Formation of stable chlorinated hydrocarbons in weathering plant material. *Science*, 295, 1039-1041.
- Nyberg L., Rodhe A., Bishop K. (1999). Water transit times and flow paths from two line injections of <sup>3</sup>H and <sup>36</sup>Cl in a microcatchment at Gårdsjön, Sweden. *Hydrological processes*, 13, 1557-1575.

 <b>Ricerca Sistema Elettrico</b>	<b>Sigla di identificazione</b>	<b>Rev.</b>	<b>Distrib.</b>	<b>Pag.</b>	<b>di</b>
	SICNUC – P000 – 036	0	L	58	62


- Öberg G. (2002). The natural chlorine cycle – fitting the scattered pieces. *Applied Microbiology and Biotechnology*, 58, 565-581.
- Öberg G., Bäckstrand K. (1996). Conceptualization of the acidification theory in Swedish environmental research. *Environmental Reviews*, 4, 123-132.
- Öberg G., Bastviken D. (2011). Transformation of Chloride to Organic Chlorine in Terrestrial Environments: Variability, Extent, and Implications. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 42(23), 2526-2545.
- Öberg G., Grøn C. (1998). Sources of organic halogens in a Danish spruce forest soil. *Environmental Science & Technology*, 32, 1573-1579.
- Öberg G., Johansen C., Grøn C. (1998). Organic halogens in spruce forest throughfall. *Chemosphere*, 36, 1689-1701.
- Öberg G., Holm M., Sandén P., Svensson T., Parikka M. (2005). The role of organic-matter-bound chlorine in the chlorine cycle: a case study of the Stubbetorp catchment, Sweden. *Biogeochemistry*, 75, 241-269.
- Öberg G., Sandén P. (2005). Retention of chloride in soil and cycling of organic matter-bound chlorine. *Hydrological Processes*, 19, 2123-2136.
- Obernberger I., Brunner T., Barnthaler G. (2006). Chemical properties of solid biofuels—significance and impact. *Biomass and Bioenergy*, 30, 973-982.
- Olivas Y., Dolfing J., Smith G.B. (2002). The influence of redox potential on the degradation of halogenated methanes. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 21, 493-499.
- Oppenheimer C., Scaillet B., Martin R.S. (2011). Sulfur degassing from volcanoes: source conditions, surveillance, plume chemistry and earth system impacts. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, 73, 363-421.
- Ortiz-Bermúdez P., Srebotnik E., Hammel K.E. (2003). Chlorination and cleavage of lignin structures by fungal chloroperoxidases. *Applied Environmental Microbiology*, 69, 5015-5018.
- Papastefanou C. (2006). Radioactive nuclides as tracers of environmental processes. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 267, 315-320.
- Patrignani C., Agashe K., Aielli G. (2016). “Cosmic rays” (Particle Data Group). *Chinese Physics C*, 40.
- Peterson J., MacDonell M., Haroun L., Monette F. (2007). Radiological and chemical fact sheets to support health risk analyses for contaminated areas. Available at: [http://www.remm.nlm.gov/ANL\\_ContaminantFactSheets\\_All\\_070418.pdf](http://www.remm.nlm.gov/ANL_ContaminantFactSheets_All_070418.pdf)
- Phillips J.D. (2003). Sources of nonlinearity and complexity in geomorphic systems. *Progress in Physical Geography*, 27, 1-23.
- Pickering L., Black T.A., Gilbert C., Jeronimo M., Nesic Z., Pilz J., Svensson T., Öberg G. (2013). Portable chamber system for measuring chloroform fluxes from terrestrial environments – methodological challenges. *Environmental Science & Technology*, 47, 14298-14305.

 <b>Ricerca Sistema Elettrico</b>	<b>Sigla di identificazione</b>	<b>Rev.</b>	<b>Distrib.</b>	<b>Pag.</b>	<b>di</b>
	SICNUC – P000 – 036	0	L	59	62


- Pries F., van der Ploeg J.R., Dolfig J., Janssen D.B. (1994). Degradation of halogenated aliphatic compounds: the role of adaptation. *FEMS Microbiology Reviews*, 15, 279-295.
- Redeker K.R., Wang N., Low J.C., McMillan A., Tyler S.C., Cicerone R.J. (2000). Emissions of methyl halides and methane from rice paddies. *Science*, 290, 966-969.
- Redon P.O., Abdelouas A., Bastviken D., Cecchini S., Nicolas M., Thiry Y. (2011). Chloride and organic chlorine in forest soils: storage, residence times, and influence of ecological conditions. *Environmental Science & Technology*, 45, 7202-7208.
- Redon P.O., Jolivet C., Saby N.P.A., Abdelouas A., Thiry Y. (2013). Occurrence of natural organic chlorine in soils for different land uses. *Biogeochemistry*, 114, 413-419.
- Rhew R.C., Miller B.R., Weiss R.F. (2000). Natural methyl bromide and methyl chloride emissions from coastal salt marshes. *Nature*, 403, 292-295.
- Rhew R.C., Miller B.R., Bill M., Goldstein A.H., Weiss R.F. (2002). Environmental and biological controls on methyl halide emissions from southern California coastal salt marshes. *Biogeochemistry*, 60, 141-161.
- Rhew R.C., Teh Y.A., Abel T., Atwood A., Mazéas O. (2008). Chloroform emissions from the Alaskan Arctic tundra. *Geophysical Research Letters*, 35, L21811.
- Rodríguez A., Eggenkamp H.G.M, Martínez-Cruz M., van Bergena M.J. (2016). Chlorine isotope and Cl-Br fractionation in fluids of Poás volcano (Costa Rica): Insight into an active volcanic-hydrothermal system. *Journal of Volcanology and Geothermal Research*, 325, 70-85.
- Rodríguez M., Piña G., Lara E. (2006). Radiochemical analysis of chlorine-36. *Czechoslovak Journal of Physics*, 56, 211-217.
- Rodstedth M., Ståhlberg C., Sandén P., Öberg G. (2003). Chloride imbalances in soil lysimeters. *Chemosphere*, 52, 381-389.
- Rosenfelder N., Vetter W. (2012). Stable carbon isotope composition ( $\delta^{13}\text{C}$  values) of the halogenated monoterpene MHC-1 as found in fish and seaweed from different marine regions. *Journal of Environmental Monitoring*, 14, 845-851.
- Sarwar G., Simon H., Xing J., Mathur R. (2014). Importance of tropospheric CINO<sub>2</sub> chemistry across the Northern Hemisphere. *Geophysical Research Letters*, 41(11), 4050-4058.
- Schauble E.A., Rossman G.R., Taylor H.P.J. (2003). Stime teoriche dei frazionamenti di equilibrio cloro-isotopo. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 67, 3267-3281.
- Schlesinger W. (1997). *Biogeochemistry: an analysis of global change*. 2nd Ed. San Diego, CA: Academic Press.
- Schleyer R. (1996). Beeinflussung der Grundwasserqualität durch Deposition anthropogener organischer Stoffe aus der Atmosphäre. Langen: Institut für Wasser-, Boden- und Lufthygiene.

 <b>Ricerca Sistema Elettrico</b>	<b>Sigla di identificazione</b>	<b>Rev.</b>	<b>Distrib.</b>	<b>Pag.</b>	<b>di</b>
	SICNUC – P000 – 036	0	L	60	62

- Shields W. R., Murphy T. J., Garner E. L., Dibeler V. H. (1962) Absolute isotopic abundance ratio and the atomic weight of chlorine. *J. Am. Chem. Soc.* 84, 1519
- Siegfried R. (1959). Humphry Davy and the elementary nature of chlorine. *Journal of Chemical Education*, 36, 11.
- Singh H.B., Kasting J.F. (1988). Chlorine-Hydrocarbon Photochemistry in the Marine Troposphere and Lower Stratosphere. *Journal of Atmospheric Chemistry*, 7, 261-285.
- Smidt H., de Vos W.M. (2004). Anaerobic microbial dehalogenation. *Annual Review of Microbiology*, 58, 43-73.
- Soule S.A., Nakata D.S., Fornari D.J., Fundis A.T., Perfit M.R., Kurz M.D. (2012). CO<sub>2</sub> variability in mid-ocean ridge basalts from syn-emplacement degassing: Constraints on eruption dynamics. *Earth and Planetary Science Letters*, 327-328, 39-49.
- Stone J.O.H., Evans J.M. Fifield L.K., Allan G.L., Cresswell R.G. (1998). Cosmogenic Chlorine-36 Production in Calcite by Muons. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 62(3), 433-454.
- Stringer R., Johnston P. (2001). Chlorine and the environment: an overview of the chlorine industry. Dordrecht: Kluwer Academic Publishers.
- Stuart G.W., Edwards P.J. (2006). Concepts about Forests and Water. *Northern Journal of Applied Forestry*, 23(1), 11-19.
- Svensson T., Larnus F., Sandén P., Öberg G. (2007a). Chloroform in runoff water – a two-year study in a small catchment in Southeast Sweden. *Biogeochemistry*, 82, 139-151.
- Svensson T., Sandén P., Bastviken B., Öberg G. (2007b). Chlorine transport in a small catchment in southeast Sweden during two years. *Biogeochemistry*, 82, 181-199.
- Svensson T., Lovett G.M., Likens G.E. (2012). Is chloride a conservative ion in forest ecosystems? *Biogeochemistry*, 107, 125-134.
- Symonds R.B., Rose W.I., Bluth G.J.S., Gerlach T.M. (1994). Volcanic-gas studies: methods, results and applications. M.R. Carroll, J.R. Holloway (Eds.), *Volatiles in Magmas*, *Rev. Mineral.*, 30, 1-66.
- Synal H.A., Beer J., Bonani G., Suter M., Wölfli W. (1990). Atmospheric transport of bomb-produced <sup>36</sup>Cl. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research, Section B*, 52(3-4), 483-488.
- Tittlemier S.A., Simon M., Jarman W.M., Elliott J.E., Norstrom R.J. (1999). Identification of a novel C<sub>10</sub>H<sub>6</sub>N<sub>2</sub>Br<sub>4</sub>Cl<sub>2</sub> heterocyclic compound in seabird eggs. A bioaccumulating marine natural product? *Environmental Science & Technology*, 33, 26-33.
- Todd A.K., Kaltenecker M.G. (2012). Warm season chloride concentrations in stream habitats of freshwater mussel species at risk. *Environmental Pollution*, 171, 199-206.

 <b>Ricerca Sistema Elettrico</b>	<b>Sigla di identificazione</b>	<b>Rev.</b>	<b>Distrib.</b>	<b>Pag.</b>	<b>di</b>
	SICNUC – P000 – 036	0	L	61	62

- Tröjbom M., Grolander S. (2010). Chemical conditions in present and future ecosystems in Forsmark – implications for selected radionuclides in the safety assessment SR-Site. SKB R-10-27, Svensk Kärnbränslehantering AB.
- Tröjbom M., Söderbäck B., Kalinowski B. (2008). Hydrochemistry of surface water and shallow groundwater. Site descriptive modeling, SDM-Site Laxemar. SKB R-08-46, Svensk Kärnbränslehantering AB.
- UNEP (2001). The Stockholm Convention on Persistent Organic Pollutants (POPs).
- Unger M., Asplund L., Haglund P., Malmvärn A., Arnoldsson K., Gustafsson Ö. (2009). Polybrominated and mixed brominated/chlorinated dibenzo-p-dioxins in sponge (*Ephydatia fluviatilis*) from the Baltic Sea. *Environmental Science & Technology*, 43, 8245-8250.
- Usoskin I.G., Kovaltsov G.A. (2006). Cosmic ray induced ionization in the atmosphere: Full modeling and practical applications. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 111, D21206.
- Van den Hoof C., Thiry Y. (2012). Modelling of the natural chlorine cycling in a coniferous stand: implications for chlorine-36 behaviour in a contaminated forest environment. *Journal of Environmental Radioactivity*, 107, 56-67.
- Van Meter R.J., Swan C.M., Leips J., Snodgrass J.W. (2011). Road salt stress induces novel food web structure and interactions. *Wetlands*, 31, 843-851.
- Van Pée K.H. (2001). Microbial synthesis of halometabolites. *Archives of Microbiology*, 175, 250-258.
- Van Pée K.H., Unversucht S. (2003). Biological dehalogenation and halogenation reactions. *Chemosphere*, 52, 299-312.
- Varner R.K., Crill P.M., Talbot R.W. (1999). Wetlands: a potentially significant source of atmospheric methyl bromide and methyl chloride. *Geophysical Research Letters*, 26, 2433-2435.
- Varner R.K., White M.L., Mosedale C.H., Crill P.M. (2003). Production of methyl bromide in a temperate forest soil. *Geophysical Research Letters*, 30, 1521.
- Vereskuns G. (1999). Chlorinated fatty acids in freshwater fish and some biological effects of dichlorostearic acid. PhD thesis. Swedish University of Agricultural Sciences, Uppsala.
- Von Sydow L., Borén H., Grimvall A. (1999). Chloroacetates in snow, firn and glacier ice. *Chemosphere*, 39, 2479-2488.
- Wang J., Qin P., Sun S. (2007). The flux of chloroform and tetrachloromethane along an elevational gradient of a coastal salt marsh, East China. *Environmental Pollution*, 148, 10-20.
- White GC (1974) Disinfection: present and future. *J Am Water Works Assoc* Vol 66(12):689–690
- White P.J., Bradley M.R. (2001). Chloride in soils and its uptake and movement within the plant: a review. *Annals of Botany*, 88, 967-988.

 <b>Ricerca Sistema Elettrico</b>	<b>Sigla di identificazione</b>	<b>Rev.</b>	<b>Distrib.</b>	<b>Pag.</b>	<b>di</b>
	SICNUC – P000 – 036	0	L	62	62

Winterton N. (2000). Chlorine: the only green element – towards a wider acceptance of its role in natural cycles. *Green Chemistry*, 2, 173-225.

Yeh H-D, Wen S-B, Chang Y-C, Lu C-S (2008) A new approximate solution for chlorine concentration decay in pipes. *Water Res* 42:2787–2795.

Yokouchi Y., Ikeda M., Inuzuka Y., Yukawa T. (2002). Strong emission of methyl chloride from tropical plants. *Nature*, 416, 163-165.

Yunos N.M., Bellomo R., Story D., Kellum J. (2010). Bench-to-bedside review: chloride in critical illness. *Critical Care* 14(4), 226.

Xiao Y. K., Yinming Z., Qingzhong W., Haizhen W., Weiguo L., Eastoe C. J.(2002). A secondary isotopic reference material of chlorine from selected seawater *Chem. Geol.* 182, 655 (2002).

Zelenski M., Chaplygin I., Babadi M.B., Tarand Y., Campion R., Mehrabi B., Shakeri A., Delavari M., Nekrylov N., Pokrovsky B., Sevastyanov V., Kuznetsova O. (2020). Volcanic gas emissions from Taftan and Damavand, the Iranian volcanoes. *Journal of Volcanology and Geothermal Research*, 397(15), 106880.