

## RAME E ZINCO, ATTUALI COMPOSTI ANTIFOULING AD EFFETTO BIOCIDIA

Magara G.<sup>1</sup>, Burioli E.A.V.<sup>2</sup>, Coffano L.<sup>1</sup>, Righetti M.<sup>2</sup>, Elia A.C.<sup>1\*</sup>, Caldaroni B.<sup>1</sup>, Gariglio M.<sup>3</sup>, Abete M.C.<sup>2</sup>, Dörr A.J.M.<sup>1</sup>, Scanzio T.<sup>2</sup>, Prearo M.<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Dipartimento di Chimica, Biologia e Biotecnologie, Università degli Studi di Perugia; <sup>2</sup> Istituto Zooprofilattico del Piemonte, Liguria e Valle d'Aosta, Torino; <sup>3</sup> Università degli Studi di Torino, Dipartimento di Scienze Veterinarie - Grugliasco (TO).

Il biofouling è un problema di grande rilievo che interessa specie acquatiche e infrastrutture esposte a diversi organismi incrostanti, con significativi impatti biologici, paesaggistici ed economici. Tra le vernici antifouling ad effetto biocida, uno dei composti attualmente più usato è il rame, un metallo avente ruolo catalitico e strutturale in proteine ed altre molecole. Tuttavia, questo elemento ad alte concentrazioni lega i gruppi -SH delle proteine e in particolare degli enzimi, causando cambiamenti strutturali che impediscono il trasporto di ioni. Inoltre, è promotore di stress ossidativo, catalizzando la formazione delle specie reattive dell'ossigeno (ROS) e perossidazione dei lipidi di membrana. Lo ione bivalente ( $\text{Cu}^{2+}$ ) rappresenta la specie ionica più comune e più tossica in ambienti acquatici. Un altro biocida di grande attualità è lo zinco, implicato nel corretto funzionamento dei processi di proliferazione e differenziamento cellulare. Inoltre, riveste il ruolo di cofattore di più di 300 enzimi, oltre a stabilizzare la struttura terziaria di molte proteine, come le "proteine a dita di zinco". Tuttavia, elevate concentrazioni di questo metallo provocano danni mitocondriali, stress ossidativo e in casi estremi apoptosi o necrosi cellulare.

Nel presente studio sono stati indagati gli effetti biologici del cloruro rameico ( $\text{CuCl}_2$ ; 0,055 mg/L e 0,0055 mg/L) e del solfato di zinco ( $\text{ZnSO}_4$ ; 1,2 mg/L e 0,12 mg/L) su un mollusco bivalve d'acqua dolce originario della Thailandia, *Hyriopsis bialatus*, dopo esposizione per 96 ore. Le concentrazioni utilizzate sono state 1/10 e 1/100 della  $\text{LC}_{50}$  96h per entrambe i composti.

Sulla ghiandola digestiva dei soggetti trattati e dei controlli sono stati valutati alcuni biomarcatori citosolici quali la catalasi (CAT), la glutatione S-transferasi (GST) e la gliossalasi II (GII), coinvolti direttamente e indirettamente nei processi di detossificazione di specie reattive dell'ossigeno, a due tempi di esposizione (24 e 96 ore).

L'attività di CAT mostra una deplezione (30-80%) tempo e dose dipendente nella ghiandola digestiva degli esemplari trattati con ambedue i composti,  $\text{ZnSO}_4$  e  $\text{CuCl}_2$ , indicando una generale compromissione di questa importante linea di difesa antiossidante. L'attività enzimatica della GST rimane sostanzialmente invariata a seguito dell'esposizione dei bivalvi al composto rameico, mentre i soggetti trattati con  $\text{ZnSO}_4$ , mostrano una diminuzione dell'attività enzimatica (30-40%) ad ambedue le concentrazioni e tempi di esposizione. Al contrario, il trattamento di *Hyriopsis* ad entrambe le concentrazioni di  $\text{ZnSO}_4$  provoca un generale aumento (circa il 40%) dell'attività enzimatica di GII nelle 96 ore, mentre nessun rilevante effetto è stato evidenziato a seguito del trattamento con il cloruro rameico.

In conclusione, i nostri dati preliminari indicano che il cloruro di rame e il solfato di zinco hanno causato variazioni di livello dei biomarcatori analizzati. Tuttavia, le variazioni sono più marcate con il solfato di zinco e con la più alta concentrazione di questo metallo. Sono auspicabili ulteriori indagini utilizzando un panel più ampio di biomarcatori che permetta una comprensione più esaustiva dei reali effetti biologici che tali composti provocano su questa specie di bivalve.